

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*DETERMINACIÓN DEL pH EN ACETONITRILO
CON MICROELECTRODOS MINIATURIZADOS
A BASE DE POLÍMERO CONDUCTOR*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

EDGAR JESÚS BORJA ARCO



MÉXICO DF.
SIGNADO:



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

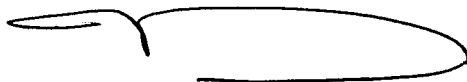
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE	REBECA UGALDE VARGAS
VOCAL	PEDRO VILLANUEVA GONZÁLEZ
SECRETARIO	JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES
1er. SUPLENTE	GEORGINA ARTEMISA DUARTE LISCI
2º. SUPLENTE	LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

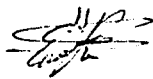
LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA EN INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL. DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM.

ASESOR



DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

SUSTENTANTE



EDGAR JESÚS BORJA ARCO

Agradecimientos

Dedico este trabajo a:

Mis padres, Silvia Arco Esteva y Juventino Máximo Borja Hernández, porque sin su apoyo no hubiera podido culminar esta etapa muy importante en mi vida de estudiante.

Dr. Alejandro Baeza Reyes, por haberme permitido integrarme a su grupo de trabajo y por haberme enseñado a ser una persona dedicada al trabajo.

Y especialmente a Alejandra Munguía Herrera, por su gran apoyo moral. Y por estar conmigo en las buenas y en las malas.

Este trabajo fue presentado en:

XVI CONGRESO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Celebrado en la Ciudad de Querétaro, Qro.

Del 15 al 17 de Agosto del 2001.



**LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
Y LA ASOCIACIÓN MEXICANA DE QUÍMICA ANALÍTICA, A.C.**



OTORGAN LA PRESENTE

CONSTANCIA A:




*Boza Arco Edgar Jesús
y Dr. Alejandro Baeza Reyes.*

POR HABER PRESENTADO EL TRABAJO:

*Determinación del pH en Acetonitrilo
con Microelectrodos Miniaturizados
a Base de Polímero Conductor*

**Durante el XVI Congreso Nacional de Química Analítica
Celebrado en la Ciudad de Querétaro, Qro.
Del 15 al 17 de agosto del 2001.**


M. en C. Francisco Rojo Callejas
Presidente de la AMQA


M. en C. Gustavo Padram Abeytes
Director de la Facultad de Química
Universidad Autónoma de Querétaro



**LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
Y LA ASOCIACIÓN MEXICANA DE QUÍMICA ANALÍTICA, A. C.**



OTORGAN LA PRESENTE

MENCION HONORIFICA A:



*Berja Arce Edgar Jesús
y Dr. Alejandro Baeza Reyes.*

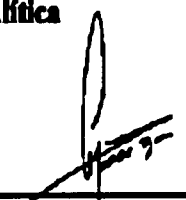
**FOR LA CALIDAD DEL TRABAJO PRESENTADO EN LA SECCION ESTUDIANTIL DEL
CONGRESO CON EL TITULO:**

*Determinación del pH en Acetonitrilo
con Microelectrodos Miniaturizados
a Base de Polímero Conductor*

**Durante el XVI Congreso Nacional de Química Analítica
Celebrado en la Ciudad de Querétaro, Qro.
Del 15 al 17 de agosto del 2001.**



**M. C. Francisco Bajo Callejas
Presidente de la AMQA**



**M. en C. Gustavo Pedraza Aboytas
Director de la Facultad de Química
Universidad Autónoma de Querétaro**

ÍNDICE**PÁGINAS**

Prólogo	1
Lista de abreviaturas	3
Resumen	6
Abstract	7
1.0 Introducción	8
2.0 Antecedentes	11
2.1) Acetonitrilo	11
2.1.1) Estudio de los equilibrios ácido-base en acetonitrilo	11
2.1.2) Propiedades del acetonitrilo	12
2.2) Electrodo de vidrio	14
2.2.1) Composición	14
2.2.2) Ventajas	15
2.2.3) Desventajas	15
2.2.4) Determinación del pH en acetonitrilo	16
2.3) Electroodos del estado sólido	17
3.0 Hipótesis	19
4.0 Objetivos	20
5.0 Parte Experimental	21
5.1) Reactivos	21
5.2) Aparatos e instrumentos	22
5.3) Síntesis y purificación de la materia prima: bisulfato de anilinio	23

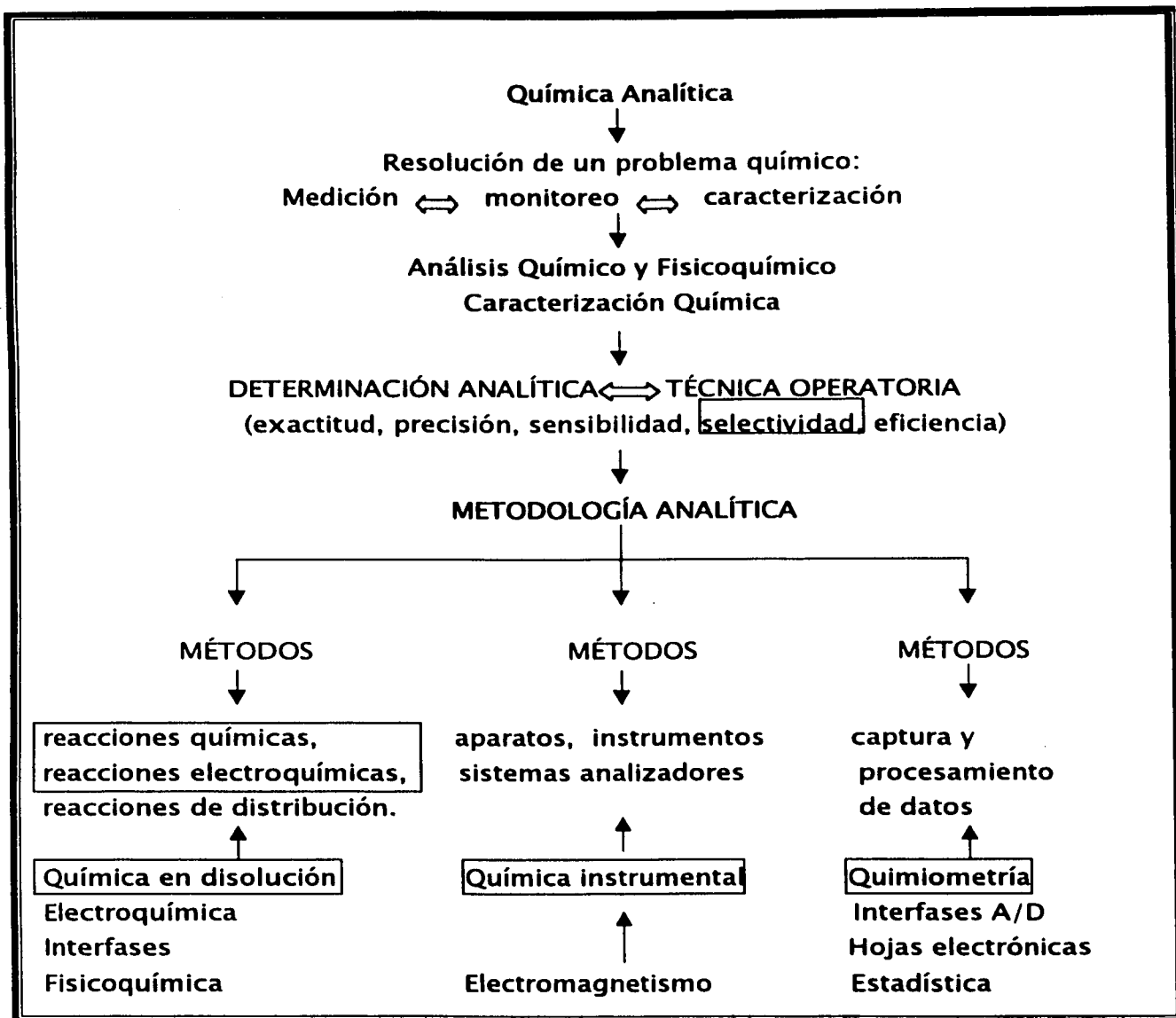
5.4)	Síntesis del polímero conductor	25
5.4.1)	Sin Nafion	25
5.4.2)	Con Nafion	26
5.5)	Calibración de los microelectrodos poliméricos en agua	26
5.5.1)	Método espectrofométrico	26
5.6)	Calibración de los microelectrodos poliméricos en acetonitrilo	28
5.6.1)	Soluciones estándares de pH reportados	28
5.6.2)	Método espectrofotométrico	28
5.7)	Aplicación al monitoreo de las curvas de titulación ácido-base	30
5.7.1)	Microelectrodos sin Nafion	30
5.7.2)	Microelectrodos con Nafion	30
6.0	Resultados y discusión	31
6.1)	Síntesis y purificación de la materia prima: bisulfato de anilinio	31
6.2)	Síntesis del polímero conductor	32
6.3)	Calibración de los microelectrodos poliméricos en agua	33
6.3.1)	Método espectrofométrico	33
6.4)	Calibración de los microelectrodos poliméricos en acetonitrilo	36
6.4.1)	Calibración con soluciones de pH reportados	36
6.4.2)	Calibración con el método espectrofotométrico	37
6.5)	Aplicación al monitoreo de las curvas de titulación ácido-base	43
6.5.1)	Microelectrodos sin Nafion	43
6.5.2)	Microelectrodos con nafion	48

7.0 Conclusiones	52
7.1) Conclusiones generales	52
7.2) Conclusiones particulares	52
8.0 Anexos	53
8.1) Fundamentos de Electroquímica	53
8.2) Fundamentos de potenciometría.	63
9.0 Bibliografía	79



PRÓLOGO

El presente trabajo se realizó de acuerdo al diagrama conceptual de trabajo analítico del Laboratorio de Investigación y Enseñanza Experimental del Dr. Alejandro Baeza que se muestra en la siguiente página.



ESQUEMA CONCEPTUAL DEL TRABAJO ANALÍTICO



LISTA DE ABREVIATURAS

a_i : Actividad de la especie i

α : Coeficiente de transferencia de electrones

A^- : Base conjugada

AN: Acetonitrilo

β : Capacidad amortiguadora

B : Base

BSA : Bisulfato de anilinio

C_i : Concentración de la especie i

C_{HA} : Concentración de la especie HA

D_i : Coeficiente de difusión de la especie i

dE/dt : Velocidad de barrido de potencial

ΔE : Diferencia de potencial entre ET y ER

$\partial C_i(x)/\partial x$: Gradiente de concentración a la distancia x

$\partial \phi(x)/\partial x$: Gradiente de potencial externo

e^- : Electrón

EA : Electrodo auxiliar

E_j : Potencial de membrana

ER : Electrodo de referencia

E_{ref} : Potencial del ER

E_T : Electrodo de trabajo

E_0 : Potencial de inicio

E_1 : Potencial de inversión



E_2 : Potencial de regreso

F : Constante de Faraday

ϕ : Potencial interno

HA : Ácido sin carga conjugado de base (anión)

HB⁺ : Ácido catión conjugado de base neutra

HBz : Ácido benzoico

HI : Forma ácida de un indicador ácido-base

H₂Sal: Ácido salicílico

I : Intensidad de corriente

I⁻ : Fuerza iónica

I⁻ : Base conjugada de HI

I_o : Corriente de intercambio

IR : Aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito

J_i(x) : Flujo total de la especie i a la distancia x

K^{pot} : Coeficiente de selectividad

K_s : Constante de autoprotólisis

VB : Verde de bromocresol

K_{VB} : Constante de disociación del VB

L : Ligante

λ : Longitud de onda

m : Pendiente

μ : Potencial químico

μ° : Potencial químico estándar

$\bar{\mu}$: Potencial electroquímico



n : Número de electrones

η : Sobretensión eléctrica

NaBz : Benzoato de sodio

Na₂Sal : Salicilato de sodio

Ox : Oxidante

Pani: Polianilina

pH : $-\text{Log}[\text{H}^+]$

pT : $-\text{LogTransmitancia} = \text{Absorbancia}$

R : Constante de los gases

R : Resistencia

Red : Reductor

RDC: Régimen de difusión convectivo

RDP : Régimen de difusión pura

ECS : Electrodo de calomel saturado

T: Temperatura

TEAB : Benzoato de tetraetilamonio

V_{BS} : Volumen de solución amortiguadora

V(x) : Velocidad a la cual el volumen de un elemento se mueve a lo largo del eje x

Z_i : Carga de la especie i



RESUMEN

Aprovechando las propiedades de los polímeros conductores, fue posible construir y caracterizar un microelectrodo polimérico del estado sólido sensible a los cambios de pH en un medio no acuoso, el acetonitrilo.

Para ello nuestro microelectrodo polimérico fue calibrado en acetonitrilo por correlación del potencial con el pH determinado espectrofotométricamente utilizando un indicador ácido-base (VB) como sistema de referencia, cuyas propiedades físicas en acetonitrilo se encuentran reportadas.

Nuestro microelectrodo también fue recubierto por un polímero adicional, "Nafión", cuya propiedad principal es actuar como una membrana semipermeable lo cual le permite a nuestro microelectrodo un recubrimiento extra.



ABSTRACT

Taking advantage of the properties of the conductive polymers, it was possible to build and to characterize a polymeric microelectrode from the sensitive solid state to the pH changes in a half not watery, acetonitrile.

For it our polymeric microelectrode was gauged in acetonitrile by correlation of the potential with the pH certain espectrofotometrically using an indicator acid-base (VB) as system of reference whose physical properties in acetonitrile are reported.

Our microelectrode was also recovered by an extra polymer, " Nafion " whose main property is to act like a membrane semipermeable that which allows to our microelectrode an extra recover.



1.0 INTRODUCCIÓN.

La investigación en nuevos materiales ha permitido combinar las propiedades de semiconductores y metales con las ventajas de los plásticos o polímeros. El resultado recibe el nombre de "polímeros conductores", y su mejor garantía es el Nóbel de Química concedido a los estadounidenses Alan Heeger y Alan McDiarmid y el japonés Hideki Shirakawa por el "descubrimiento y desarrollo de los plásticos conductores de electricidad".

Los polímeros de elevada conducción eléctrica dentro de los polímeros electroactivos han generado un particular interés debido, básicamente, a sus potenciales aplicaciones en la industria eléctrica y electrónica. Estos materiales, conocidos como "metales sintéticos", combinan las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros con las propiedades eléctricas de metales y semiconductores y adquieren sus características conductoras a través de un proceso redox reversible conocido comúnmente como dopado.

De entre todos los polímeros de elevada conducción desarrollados hasta el momento, destaca el interés que ha despertado en las últimas dos décadas la polianilina (Pani), como uno de los polímeros conductores más prometedores al poseer propiedades redox muy interesantes.

Por ejemplo, se sugiere para la síntesis de la polianilina un mecanismo redox involucrando un intercambio protón-electrón y un proceso dopante por la inserción de un ion, el mecanismo es estudiado por voltamperometría cíclica⁽¹⁾ y mostrado en la figura 1.

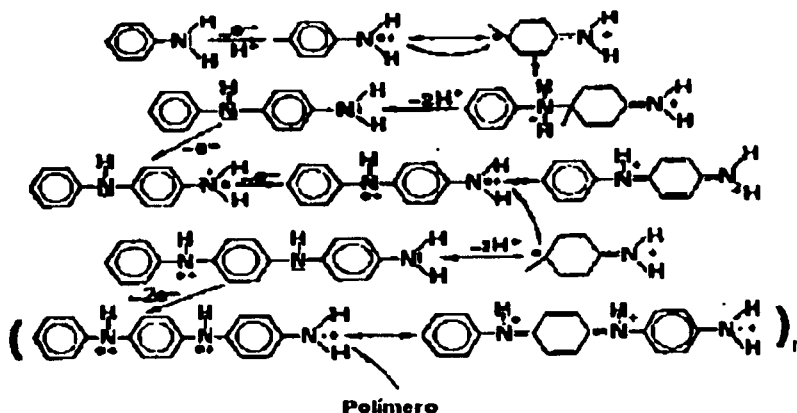


Figura 1. Mecanismo de electropolimerización de Pani.

También se han estudiado sus comportamientos electroquímicos por voltamperometría cíclica. Por microscopía de barrido electrónico se encuentra que la película es continua y tiene una superficie bastante plana⁽²⁾.

Se ha demostrado que dependiendo del ácido utilizado en su síntesis la conductividad del polímero se vera afectada, presentándose la siguiente tendencia en los ácidos utilizados por los autores: $\text{HBF}_4 > \text{HCl} > \text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$ ⁽³⁾.

Además de sus propiedades también se han estudiado múltiples aplicaciones de éste polímero conductor, por ejemplo, modificando la estructura de la polianilina por inserción de ácido bórico (el cual tiene la particularidad de reaccionar con dioles), se ha podido utilizar éste complejo llamado poli(anilina ácido bórico) como un sensor de azúcares (en especial glucosa) no enzimático⁽⁴⁾.



Se ha explorado el uso de la polianilina como un electrodo de pH y ha sido acoplada en reacciones que generen o consuman protones para crear en medios acuosos sensores, por ejemplo ha sido utilizado como un sensor óptico para medir el pH, la película de Pani fue preparada vía oxidación química durante 12 horas y esta mostró un cambio de color reversible rápido con el cambio del pH. El pH de la solución podría determinarse monitoreando cualquier absorción a una longitud de onda fija o la longitud de onda de absorción máxima de la película. El sensor de pH óptico puede exponerse en el aire 1 mes sin ninguna deterioración en su función. ⁽⁵⁾

En nuestro laboratorio de trabajo se ha demostrado que la polianilina electrosintetizada en medio acuoso sobre sustrato de carbón presenta un comportamiento Nikolskyano⁽⁶⁾, es decir, una respuesta de 59 mV por unidad de pH. En diseños miniaturizados de bajo costo.

La superficie donde ha sido electrodepositada la polianilina también ha sido modificada^{(7) (8)}. Por ejemplo, una película de Nafion sobre platino o sobre carbono vítreo produce una composta entre Nafion-Polianilina bajo ciertas condiciones electroquímicas, conservándose las propiedades de la polianilina. Ellos demuestran mediante voltamperometría cíclica que la presencia de Nafion acelera la acumulación de la anilina, y observan un mecanismo diferente que el encontrado sin Nafion. Sin embargo en este trabajo no se muestran con potencialidades analíticas de estos electrodos. El trabajo es realizado en medio acuoso.

La polianilina también ha sido utilizada como electrodo en baterías, en dispositivos electrocrómicos, en diodos emisores de luz, así como en la inmovilización de enzimas⁽³⁾.



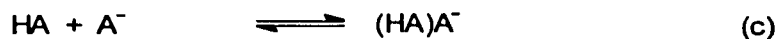
2.0 ANTECEDENTES

2.1) ACETONITRILLO

2.1.1) Estudio de las reacciones ácido-base en medios no acuosos:

acetonitrilo.

Las reacciones ácido-base en el acetonitrilo, han sido estudiadas ampliamente por I. M. Kolthoff y colaboradores, entre otros autores⁽⁹⁾. De acuerdo a la información de la literatura, los principales equilibrios ácido-base que se establecen en el acetonitrilo, para pares del tipo HA/A⁻, son:



El equilibrio (c) puede tratarse de manera similar a los equilibrios de *polinucleación* que ocurre en la formación de complejos de coordinación en solución acuosa.

Para disoluciones de concentración milimolar y/o un valor muy bajo de K_{HA_2} , el equilibrio (d) de disociación simple predomina y establece la concentración de equilibrio del H⁺. Por lo tanto para trabajar en condiciones parecidas en medio acuoso, tendremos que utilizar soluciones diluidas.

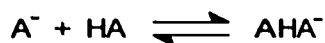


2.1.2) Propiedades del acetonitrilo

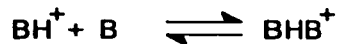
El acetonitrilo se comporta como un ácido y base débil en agua, su constante de autoprotólisis, K_s ($10^{-28.6}$), es mucho más pequeña que la del agua, tiene una constante dieléctrica baja (36). Su punto de ebullición es de 80°C .

Al tener una constante de autoprotólisis baja, los intervalos en la escala de pH van de 0-28.6, con un pH neutro en 14.3. Esta extendida escala de pH da un rango mucho más largo para titulaciones potenciométricas que en agua y es una ventaja en la resolución de mezclas de ácidos o bases de diferente fuerza.

Existe un factor que ha sido observado, el cual complica los equilibrios ácido-base en acetonitrilo. Debido a sus pobres propiedades de solvatación y moderada constante dieléctrica baja, el anión de un ácido no nivelado débil es estabilizado por la asociación con el ácido libre, es decir :



La sal de una base puede también ser asociada con la base libre:



Este efecto es más pronunciado con el anión ácido. Este fenómeno ha sido llamado *homoconjugación* ⁽¹⁰⁾, lo cual hace más difícil llevar a cabo una titulación diferenciada entre dos ácidos de fuerza diferente.



Su efecto es minimizado llevando a cabo titulaciones en soluciones muy diluidas.

Kolthoff y colaboradores, muestran que en ausencia de significantes efectos de homoconjugación, las curvas de titulación en acetonitrilo pueden ser calculadas al menos de la misma manera como para titulaciones en soluciones acuosas.

Es posible encontrar de la literatura⁽¹²⁾⁽¹³⁾, los valores de la constante de disociación del ácido, K_{dHA} , de la constante de formación del homoconjugado, K_{HA_2} , y de la disociación del ácido para generar la especie homoconjugada, $K_{d(2HA)}$. En la siguiente tabla se muestran dichos valores, así como el valor de pH de algunos amortiguadores, y el valor del parámetro $\log(K_{HA_2}Co)$ que permite determinar el promedio relativo del equilibrio de homoconjugación con respecto al equilibrio simple de disociación:

Ácido	pK_{dHA}	$\log K_{fHA_2}$	$pK_{d(2HA)}$	$\log K_{fHA_2C}$	pH	$PH-pK_{dHA}$
HBz	20.7	3.6	17.1	1.3	18	-2.7
HSal	16.7	3.3	13.7	1.0	16.2	-0.5
H ₂ Sal	----	----	----	----	----	----
HOx	27.7	4.3	23.4	2.0	----	----
H ₂ Ox	14.5	3.6	10.9	1.3	11.8	-2.7
HMet	10.0	3.9	6.1	1.6	8.1	-1.9

HBz: ácido benzoico; H₂Sal: ácido salicílico; H₂Ox: ácido oxálico; HMet: ácido metanosulfónico.



2.2) ELECTRODO DE VIDRIO.

2.2.1) Composición

Desde principios de 1930, la manera más adecuada de determinar el pH ha sido midiendo la diferencia de potencial a través de una membrana de vidrio que separa la disolución del analito de una disolución de referencia de una acidez fija⁽¹¹⁾. En la figura 2, se muestra la estructura de una membrana de vidrio de silicato, donde cada átomo de sílice está enlazado a tres átomos de oxígeno en el plano del papel, a demás cada uno se enlaza a otro oxígeno por debajo y por encima del plano. De ésta forma el vidrio consiste en un enrejado tridimensional infinito de grupos SiO_4^- . Dentro de los intersticios de esta estructura existen cationes monovalentes los cuales son los responsables de la conducción eléctrica en el interior de la membrana.

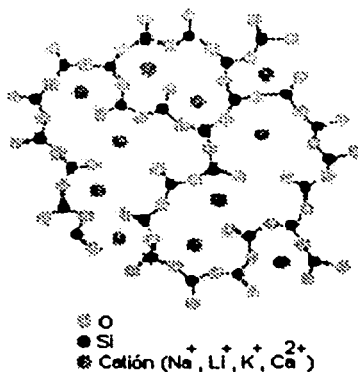


Figura 2. Representación de la estructura de vidrio⁽¹⁸⁾.



2.2.2) Ventajas

El electrodo de vidrio es incuestionablemente el electrodo indicador más importante para el ion hidrógeno,

- existen de diversas formas y tamaños (portátiles) de acuerdo a las condiciones de trabajo,
- no involucra intercambio electrónico,
- no hay interferencia por la presencia de gases disueltos, oxidantes o reductores,
- se puede determinar el pH de semisólidos o fluidos viscosos,
- pueden emplearse en medios no acuosos (pero en estos medios la membrana de vidrio se deteriora con gran facilidad disminuyendo su tiempo de vida útil),
- la exactitud al determinar el pH es de 0.01 unidades de pH.

2.2.3) Desventajas

La ubicuidad del pH-metro y la aplicabilidad general del electrodo de vidrio tiende a hacer creer al químico que cualquier medida hecha con este instrumento es necesariamente correcta. Es conveniente vigilar frente a este sentimiento falso de seguridad ya que este electrodo tiene diversas limitaciones y se pueden resumir a continuación:

- El error alcalino. Los electrodos de vidrio modernos son algo sensibles a los iones de los metales alcalinos a valores de pH superiores a 11 o 12.
- El error ácido. A pH menores que 0.5, los valores obtenidos con un electrodo de vidrio tienden a ser elevados.



- Deshidratación. La deshidratación del electrodo puede dar lugar a un funcionamiento inestable y a errores.
- Errores en disoluciones con fuerzas iónicas bajas. Al medir el pH de muestras de / baja, existen errores de 1–2 unidades de pH. La primera fuente de errores son los potenciales de unión no reproducibles.
- Variación en el potencial de unión.
- Dificultad de miniaturizar
- Costo elevado

2.2.4) Determinación del pH en acetonitrilo.

La actividad de H^+ solvatado en el acetonitrilo, puede determinarse por espectrofotometría electrónica de absorción, ya que se puede encontrar de la literatura⁽¹²⁾, el pK_{HI} de numerosos indicadores ácido-base en este medio en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 30. Se ha reportado que la membrana de vidrio selectiva a H^+ hidratado, responde de manera adecuada en medios no acuosos⁽¹³⁾, aunque su tiempo de vida útil puede verse disminuido por el uso prolongado. Obteniéndose curvas de calibración por medición del potencial de membrana con respecto al pH determinado espectrofotométricamente, $E_H=f(pH)$.



2.3) ELECTRODOS DEL ESTADO SÓLIDO.

Los electrodos selectivos de estado sólido (o electrodos selectivos de membrana cristalina) se encuentran basados principalmente en un cristal inorgánico el cual es empleado como una membrana sensible a los iones. En la Figura 3 se muestra la representación esquemática de un electrodo selectivo de estado sólido.

Un electrodo común de éste tipo es el electrodo para fluoruro, en el que se emplea un cristal de LaF dopado con Eu(II), la solución de relleno contiene NaF 0.1M y NaCl 0.1M.

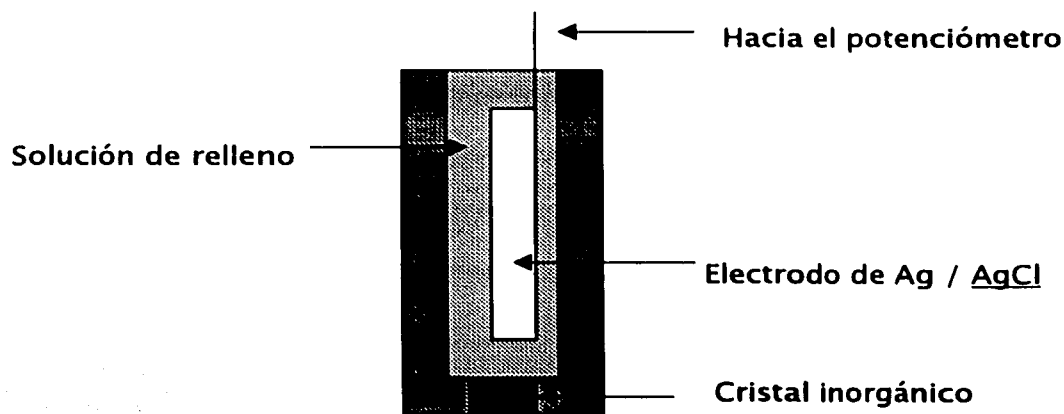


Figura 3. Esquema de un electrodo selectivo de iones en el que se emplea el cristal de una sal inorgánica como membrana sensible a los iones.



En nuestro laboratorio se ha demostrado que los microelectrodos poliméricos electrosintetizados sobre sustrato de carbón permite determinar Nikolskianamente el pH en medios acuosos. Éste microelectrodo puede considerarse de estado sólido, puesto que el polímero (cristales) se encuentra electrodepositado sobre un sustrato de grafito, como se muestra en la figura 4.

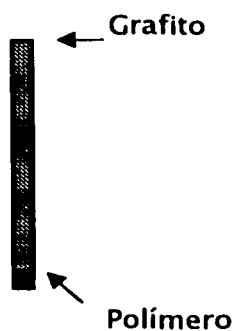


Figura 4, polímero conductor electrosintetizado sobre sustrato de C.

Se propone entonces un electrodo selectivo de estado sólido de naturaleza orgánica.



3.0 HIPÓTESIS

El acetonitrilo presenta procesos iónicos que nos permiten proponer la interacción del protón solvatado en éste medio con el microelectrodo polimérico, de ésta manera proponemos la calibración del microelectrodo polimérico al correlacionar el potencial del electrodo de Pani con soluciones estándar de pH conocido determinado espectrofotométricamente.



4.0 OBJETIVOS

Mucho del trabajo que se ha realizado en nuestro laboratorio ha sido llevado a cabo en medios no acuosos, principalmente en acetonitrilo, En el cual se han propuesto mecanismos de reacción para diferentes moléculas orgánicas tales como el o-nitrofenol, quinona, metronidazol ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾. Cuyos mecanismos se encuentran en función del pH.

En todos los casos se ha utilizado el electrodo de vidrio como sensor de pH, provocando con el tiempo su deterioro.

Es por ello que nosotros proponemos la determinación del pH en acetonitrilo utilizando un microelectrodo polimérico del estado sólido, el cual ya ha sido estudiado en medio acuoso. Por lo que los objetivos principales son:

- 1) Caracterizar el microelectrodo polimérico mediante la obtención de las curvas de calibración $\Delta E(\text{mV}) = f(\text{pH})$ en acetonitrilo, mediante un método espectrofotométrico, utilizando un indicador ácido-base como sistema de referencia.
- 2) Demostrar la utilidad del sensor de pH propuesto, en la evolución de las curvas características de las valoraciones titulométricas ácido-base en el acetonitrilo puro.



5.0 PARTE EXPERIMENTAL

5.1) REACTIVOS UTILIZADOS.

- H_2SO_4 - "BAKER ANALYZED REACTIVO" con un 95.9% de ácido.
- HCl - Técnica Química con un porcentaje de ácido de 36.6-38%.
- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Ácido metanosulfónico) - Aldrich Chemical Company con un porcentaje de ácido de 99.8%.
- $\text{HSO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}(5,2,1)$ (Ácido sulfosalisílico, cristales) - Merck
- $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Ácido cítrico monohidratado, polvo) - "BAKER ANALYZED" REACTIVO.
- $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ (Ácido pícrico, cristales) - "BAKER ANALYZED" REACTIVO.
- $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (Ácido salicílico, cristales) - "BAKER ANALYZED" REACTIVO.
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ácido oxálico, cristales) - Técnica Química Reactivo Analítico.
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (Ácido benzoico, cristales) - Productos Químicos Monterrey Reactivo Analítico.
- $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (Ácido succínico, cristales) - "BAKER ANALYZED" REACTIVO
- NaOH - Merck.
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (Anilina) - Σ SIGMA DE MÉXICO.
- CH_3CN (Acetonitrilo) - Aldrich Chemical Company Inc con un porcentaje de 99.8%.
- CH_3CN (Acetonitrilo) - Mallincrodt Reactivo Analítico con un porcentaje de 99.9%.
- 2,6-Lutidina - Aldrich Chemical Company Inc con un porcentaje de ácido de 97%.
- $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ (Verde de Bromocresol) - Merck.



- $C_{16}H_{36}ClNO_4$ (Perclorato de tetrabutilamonio, cristales) - FLUKA CHEMIKA grado electroquímico.
- Soluciones amortiguadoras:
 - Buffer de referencia pH 4.01 +/- 0.01 a 25 °C, solución de ftalato ácido de potasio, Σ Sigma de México, S.A. de C.V.
 - Buffer de referencia pH 7.00 +/- 0.01 a 25 °C, solución de fosfatos de sodio y potasio, HYCEL de México, S.A. de C.V.

5.2) APARATOS UTILIZADOS

- Turner® Spectrophotometer SP-830
- Potentiostat/Galvanostat PGP 201 Radiometer-Copenhagen
- Yokogawa 3025 XY Recorder
- Voltmaster
- Multímetro comercial: Proam® Mul-010



5.3) SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LA MATERIA PRIMA: BISULFATO DE ANILINIO.

El bisulfato de anilinio fue sintetizado mediante una reacción ácido-base de anilina con H_2SO_4 como se muestra en la figura 5.

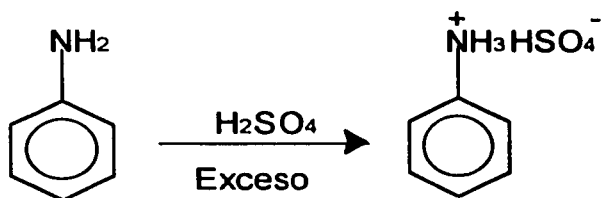


FIGURA 5. Reacción ácido-base para la síntesis de la materia prima

La reacción se llevó a cabo en un baño con hielo ya que la reacción es muy exotérmica. Se obtuvo un producto con muchas impurezas por lo que se tuvo que purificar mediante una recristalización con etanol. Para ello el producto primero tuvo que ser disuelto en caliente en etanol y posteriormente se filtro, el siguiente paso fue dejar enfriar la solución filtrada hasta observar unos cristales los cuales aun mostraban señales de impureza por lo que se volvió a recristalizar siguiendo la misma metodología.



Para determinar la pureza de nuestro producto se llevo a cabo una valoración ácido-base de la materia prima con NaOH 0.0856M, previamente titulada con biftalato de potasio. La reacción de valoración es mostrada en la figura 6.

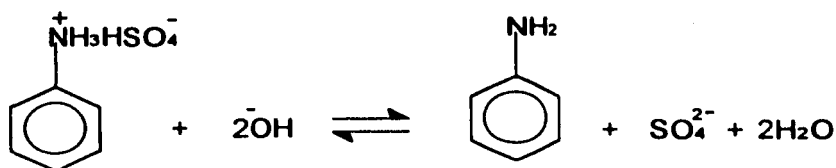


Figura 6. Reacción de valoración ácido-base de BSA con NaOH 0.0856 M
Determinación de la pureza del BSA.

Se determinó el volumen de punto final por medio de la determinación potenciométrica del $\text{pH} = f(V)$ con los siguientes electrodos: ET= polianilina, ER = Ag / AgCl / KCl //.



5.4) SÍNTESIS DEL POLÍMERO CONDUCTOR: POLIANILINA.

5.4.1) Sin Nafión.

El polímero fue electrosintetizado en medio acuoso por un método potenciodinámico: voltamperometría cíclica como se reporta en la literatura⁽⁶⁾. Como ET se utilizó una punta de grafito y como ER $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}, \text{H}_2\text{O } 10^{-2}\text{M} //$, como EA un alambre de Cu, y como analito bisulfato de anilinio 0.1F disuelto en H_2SO_4 1F . El programa de perturbación usado se muestra en la siguiente gráfica y se aplica 20 ciclos sucesivos.

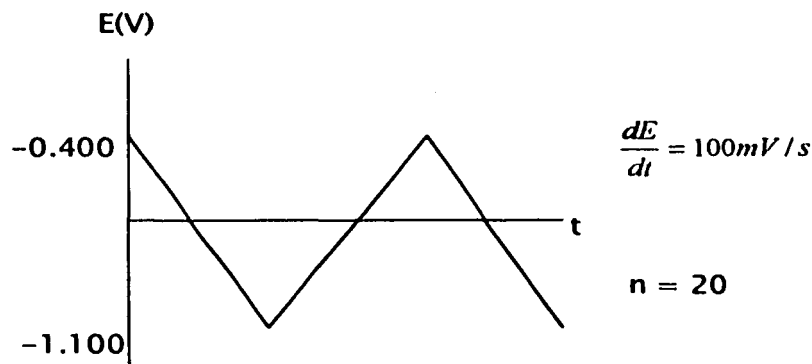


Figura 7. Programa de perturbación para la síntesis de Pani.

Una vez formada la capa de Pani, los electrodos fueron neutralizados con NaOH 0.1F para eliminar el exceso de ácido que pudiera haber quedado atrapado en la red del polímero. Se electrosintetizaron un total de 12 microelectrodos poliméricos.

5.4.2) Con Nafión.



Una vez electrosintetizados los microelectrodos se ensayaron 5 y cada uno fue sumergido en una solución de Nafión 1:10 durante 15 segundos aproximadamente, se dejaron secar al aire libre.

5.5) CALIBRACIÓN DE LOS MICROELECTRODOS POLIMÉRICOS EN AGUA.

5.5.1) Método espectrofotométrico.

El método espectrofotométrico propuesto como método de determinación del pH, se probó en medio acuoso antes que en acetonitrilo.

Para ello se preparó una solución estándar de VB $10^{-3.5}$ M en agua.

Se tomaron 100 μ L de VB $10^{-3.5}$ M y se diluyeron en 2 mL de una solución acuosa a $I = 0.1$ M (fijada con KNO_3), que contenía una mezcla de los siguientes ácidos: cítrico y oxálico, de concentración final 0.02F. La solución adquiere una coloración amarilla.

El siguiente paso fue llevar a cabo una valoración potenciométrica de ésta solución final con NaOH 0.0856 M. Entre cada adición de NaOH se mide el potencial (con un microelectrodo sin Nafion) y el pT desde una $\lambda = (400-700)$ nm. La solución de VB va cambiando desde la coloración amarilla hasta una coloración azul, pasando por diferentes tonalidades de verde.

Lo siguiente fue pasar esos valores de pT a valores de pH, se decidió trabajar a una $\lambda = 620$ nm ya que a ese valor el máximo se encuentra mejor definido, la ecuación a utilizar es la siguiente:



$$pH = pK_{VB} + \text{Log} \left[\frac{pT_{HI} - pT}{pT - pT_1} \right]$$

Donde:

pK_{VB} = Logaritmo negativo de la constante de disociación del VB en agua (4.7).

pT_{HI} = Logaritmo negativo de la transmitancia de soluciones muy ácidas de VB.

pT_1 = Logaritmo negativo de la transmitancia de soluciones muy básicas de VB.

pT = Logaritmo negativo de la transmitancia de disoluciones de pH cercano al pK.

Una vez obtenidos los valores de pH y potencial, se trazó la curva de calibración $\Delta E(\text{mV}) = f(\text{pH})$.



5.6) CALIBRACIÓN DE LOS MICROELECTRODOS POLIMÉRICOS EN ACETONITRILO.

5.6.1) Soluciones estándares de pH conocidos.

De la literatura⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ se encuentra que para soluciones de 2,6-Lutidina y Ácido metanosulfónico 0.1M le corresponden los siguientes valores de pH: 18 y 7 respectivamente. Aprovechando esta información se calibraron 5 microelectrodos sin Nafión, realizándose cinco calibraciones para cada uno. Las ecuaciones obtenidas se compararan posteriormente con las obtenidas por métodos espectrofotométricos. ET= Polianilina sin Nafión, ER= Ag / AgCl / AgNO₃10⁻²M,AN//.

5.6.2) Método espectrofotométrico.

El método consistió en preparar una solución estándar de VB al 10^{-3.5} M en AN (solución de color amarilla), de la cual se tomaron 100μL y se diluyo en 2mL a / =0.1M (fijada con TBAP), obteniéndose una concentración final de VB igual a 10^{-4.8} M.

Una vez preparada la disolución, ésta es electrolizada con una pila de 9V (utilizando electrodos de carbón) hasta que la solución adquirió una coloración azul.

El siguiente paso consistió en llevar acabo adiciones de ácido metanosulfónico 1 mM, entre cada adición se midió el potencial de la solución y se trazo el espectro de absorción del VB desde una $\lambda=(400-700)$ nm.



Se decidió trabajar a una $\lambda=620\text{nm}$, longitud de máxima absorción de la forma básica del indicador y a la cual el máximo de absorción se encuentra mejor definido.

Sustituyéndose los valores de pT en la ecuación que relaciona los valores de pT con el pH :

$$pH = pK_{vb} + \text{Log} \left[\frac{pT_{m} - pT}{pT - pT_i} \right]$$

Donde:

pK_{vb} = Logaritmo negativo de la constante de disociación del VB en AN.

pT_{HI} = Logaritmo negativo de la transmitancia de soluciones muy ácidas de VB.

pT_i = Logaritmo negativo de la transmitancia de soluciones muy alcalinas de VB.

pT = Logaritmo negativo de la transmitancia de disoluciones de pH cercano al pK .

El siguiente paso consistió en relacionar el potencial medido de las soluciones con el pH determinado espectrofotométricamente.

Se calibraron los 7 microelectrodos restantes, 3 sin Nafión y 4 con Nafión tres veces cada uno.



5.7) APLICACIÓN AL MONITOREO DE LAS CURVAS DE TITULACIÓN ÁCIDO-BASE

5.7.1) Microelectrodos sin Nafión

Para los microelectrodos sin AN acetonitrilo, se llevaron a cabo valoraciones ácido-base de Lutidina 0.1M con Ácido metanosulfónico 0.1M.

Para los microelectrodos sin nafion que fueron calibrados utilizando un método espectrofotométrico en el AN, se llevaron a cabo valoraciones de diferentes ácidos orgánicos 0.1M con 2,6-Lutidina 0.1M.

5.7.2) Microelectrodos con Nafión

Para los microelectrodos con Nafión que fueron calibrados utilizando un método espectrofotométrico, se llevaron a cabo valoraciones ácido-base de soluciones amortiguadoras del pH en el AN.

HBz / NaBz.

Para ello se preparó 5 mL de NaBz $3.33 \times 10^{-3} \text{M} = C_0$ obteniéndose un sistema heterogéneo ya que parte del NaBz es poco soluble (aproximadamente 1 mM), a fuerza iónica $10C_0$ fijada con TBAP. La cual fue valorada con una solución de HBz, $30C_0$ por adiciones de $50 \mu\text{L}$ hasta un volumen total de 1 mL.

H₂Sal / Na₂Sal.

Para ello se preparó 5 mL de Na₂Sal $3.33 \times 10^{-3} \text{M} = C_0$ (obteniéndose un sistema heterogéneo), a $I = 10C_0$ fijada con TBAP.

La cual fue valorada con una solución de HSal, $30C_0$ por adiciones de 50 mL hasta un volumen total de 1 mL.



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1) SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

Mediante las valoraciones ácido-base del bisulfato de anilinio con NaOH se encontró que la pureza de nuestra materia prima fue de $72.84 \pm (0.75) \%$. Este porcentaje de pureza es aceptable para trabajar con éste producto.

En la figura 8, se muestran las curvas de valoración ácido-base obtenidas.

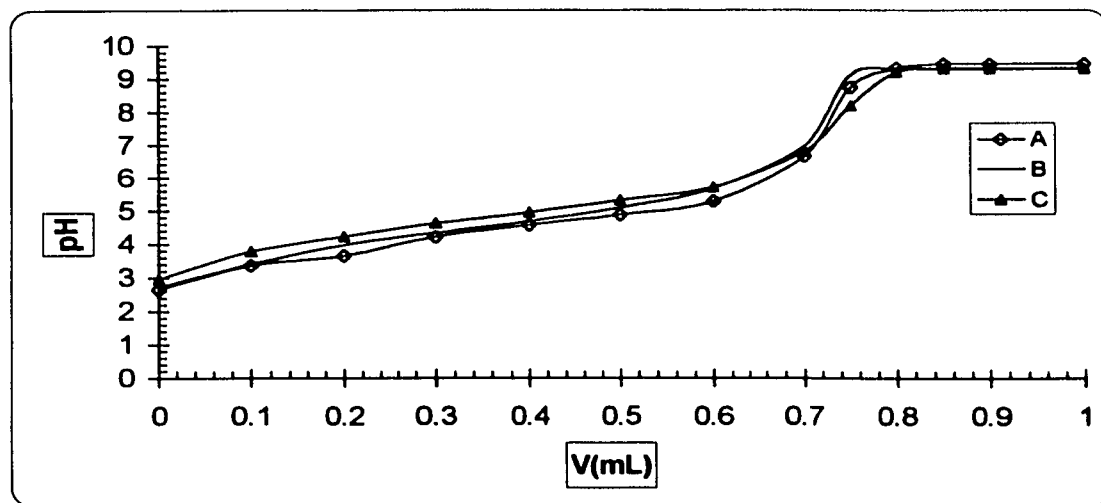


Figura 8. Curvas de valoración de bisulfato de anilinio con NaOH 0.0856M.

ET= Polianilina sin Nafión, ER= Ag / AgCl / AgNO₃ 10⁻²M //, medio acuoso.



6.2) SÍNTESIS DEL POLÍMERO CONDUCTOR (POLIANILINA). CON Y SIN NAFION.

En la figura 9, se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para la síntesis de la polianilina. La síntesis fue llevada a cabo en medio acuoso ya que al intentar llevarla a cabo en acetonitrilo su síntesis fue muy lenta, es por ello que se optó por sintetizar al polímero en dicho medio.

Los microelectrodos con Nafión fueron sintetizados al sumergirlos en una solución de Nafión 1:10 en agua.

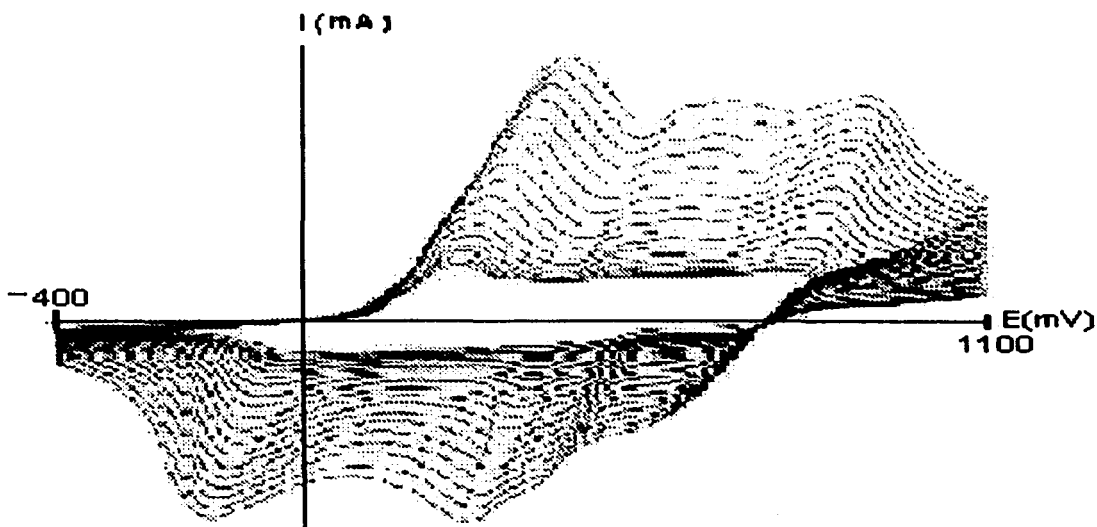


Figura 9. Voltamperograma cíclico de BSA 0.1F en H₂SO₄ 1F.

ET = C, ER = Ag / AgCl / KCl //, EA = Cu, E₀ = -400mV,

E₁ = 1100 mV, E₂ = -400 nm, No.CICLOS = 20, V = 100 mV/s.



6.3) CALIBRACIÓN DE LOS MICROELECTRODOS EN AGUA.

6.3.1) Método espectrofotométrico

En la figura 10, se muestra el espectro de absorción obtenido para la solución de VB en agua, en donde se observa que a una $\lambda = 620 \text{ nm}$ el máximo de absorción se encuentra mejor definido, este máximo es debido a la forma básica del indicador.

En la figura 11, se muestra la curva de calibración $\Delta E(\text{mV}) = f(\text{pH})$ obtenida al correlacionar los valores de pH determinados espectrofotométricamente con los valores de potencial medidos con el microelectrodo polimérico sin Nafión.

Como se observa, la respuesta fue lineal, obteniéndose una pendiente igual a aproximadamente 50 mV la cual es muy cercana a la esperada con el electrodo de vidrio (59.7 mV), esto nos quiere decir que este método nos puede ser útil para calibrar nuestro microelectrodo polimérico en un medio no acuoso, tomando en cuenta la solvatación del protón en dicho medio.



34

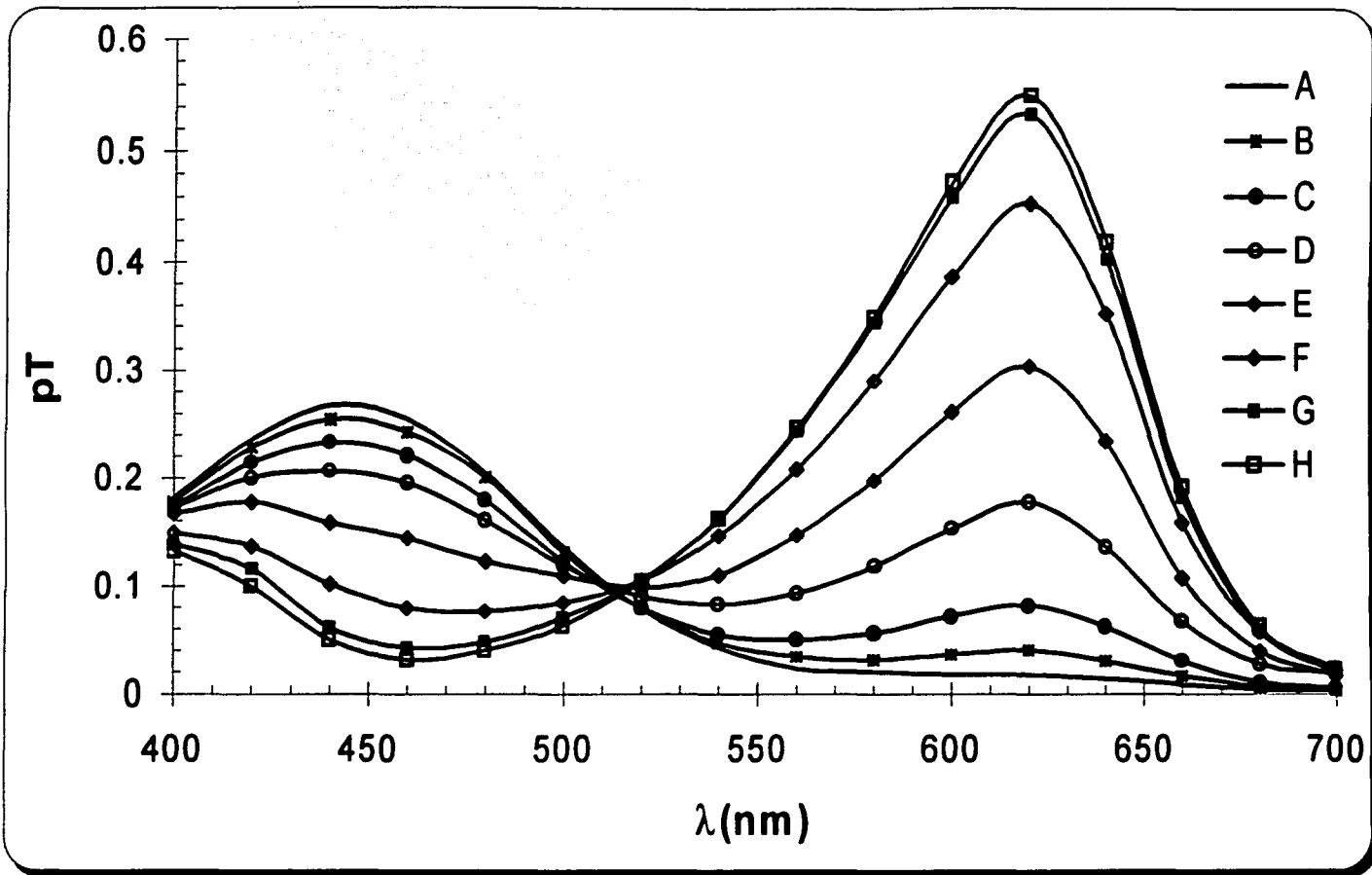


Figura 10. Espectro de absorción del VB $10^{-4.8}M$ en agua, a diferentes valores de pH.

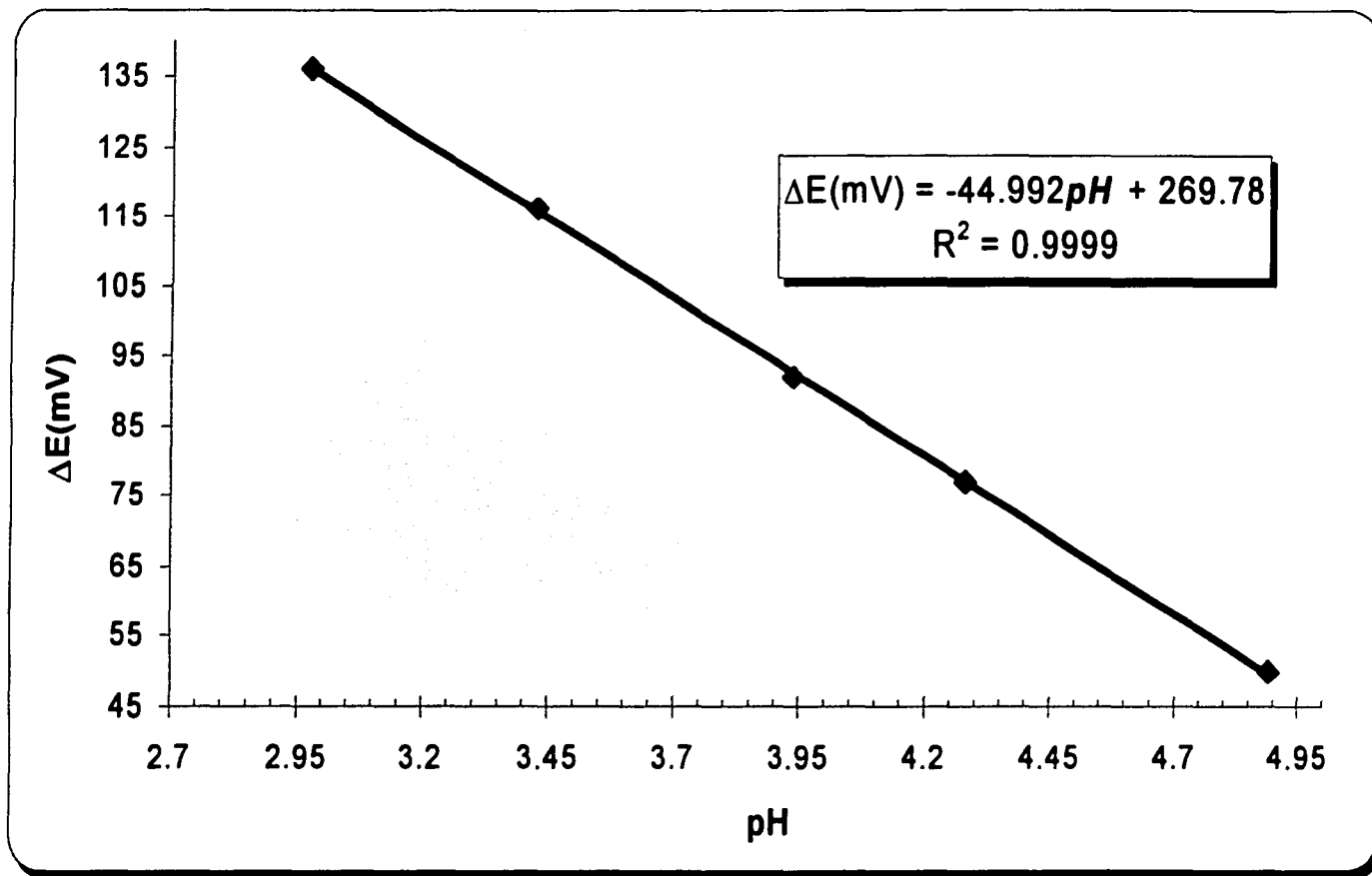


Figura 11. Gráfico de calibración $\Delta E = f(\text{pH})$ en medio acuoso, utilizando un método espectrofotométrico.

ET = polianilina sin Nafión, ER = Ag / AgCl / AgNO₃ 10⁻²M //.



6.4) CALIBRACIÓN DE LOS MICROELECTRODOS EN ACETONITRILLO

6.4.1) Calibración con soluciones de pH reportado.

En la tabla I, se muestra la ecuación de Nikolsky promedio obtenida en acetonitrilo para la calibración de cada microelectrodo polimérico sin Nafión, en donde podemos observar que las pendientes obtenidas difieren a la esperada con el electrodo de vidrio, la cual en acetonitrilo es de aproximadamente 54mV⁽¹⁷⁾. El resultado anterior sugiere mecanismo que presenta nuestro microelectrodo es diferente al que presenta el electrodo de vidrio.

# MICROELECTRODO	ECUACIÓN DE NIKOLSKY
1	$\Delta E(\text{mV}) = -21.896 \pm (1.25) \text{ pH} + 314.8 \pm (8.07)$
2	$\Delta E(\text{mV}) = -23.324 \pm (1.37) \text{ pH} + 321.2 \pm (2.07)$
3	$\Delta E(\text{mV}) = -25.326 \pm (0.80) \text{ pH} + 341.1 \pm (4.36)$
4	$\Delta E(\text{mV}) = -26.114 \pm (1.12) \text{ pH} + 358.5 \pm (24.77)$
5	$\Delta E(\text{mV}) = -27.152 \pm (1.70) \text{ pH} + 372.8 \pm (27.33)$

Tabla I. Ecuaciones de Nikolsky obtenidas utilizando soluciones estándar de pH reportados en acetonitrilo.

ET = polianilina sin Nafión, ER = Ag / AgCl / AgNO₃ //.



6.4.2) Calibración con el método espectrofotométrico.

En la figura 12, se muestra la forma en que el pH fue impuesto.

En la figura 13, se muestra el espectro de absorción obtenido para el VB en AN, a diferentes valores de pH. En donde se puede observar que los máximos de absorción se encuentran mejor definidos para la forma básica del indicador VB, es por ello que para el cálculo del pH de las soluciones nos basaremos en ésta longitud de onda la cual tiene un valor de 620nm.

En la figura 14, se muestra un gráfico de calibración típico utilizando éste método espectrofotométrico, en donde se puede observar que la linealidad es muy buena, lo cual nos confirma que éste método es confiable. Este tipo de gráficas son obtenidas tanto para los microelectrodos con y sin Nafión.

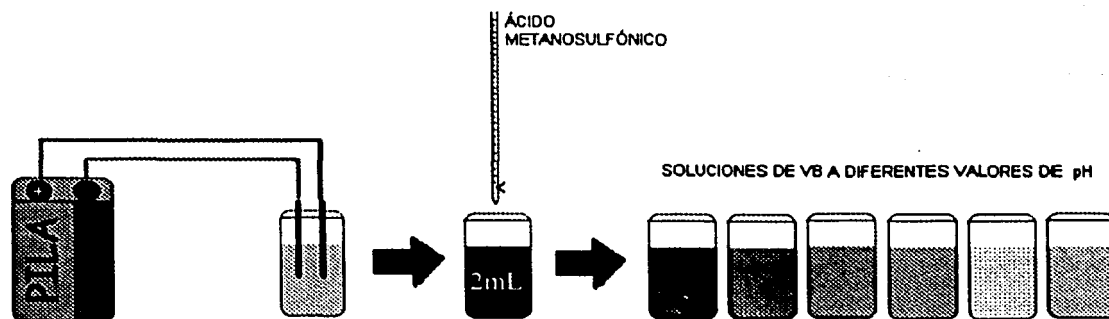


Figura 12. Imposición del pH, primero vía electroquímica y después vía ácido-base por adiciones de ácido metansulfónico.

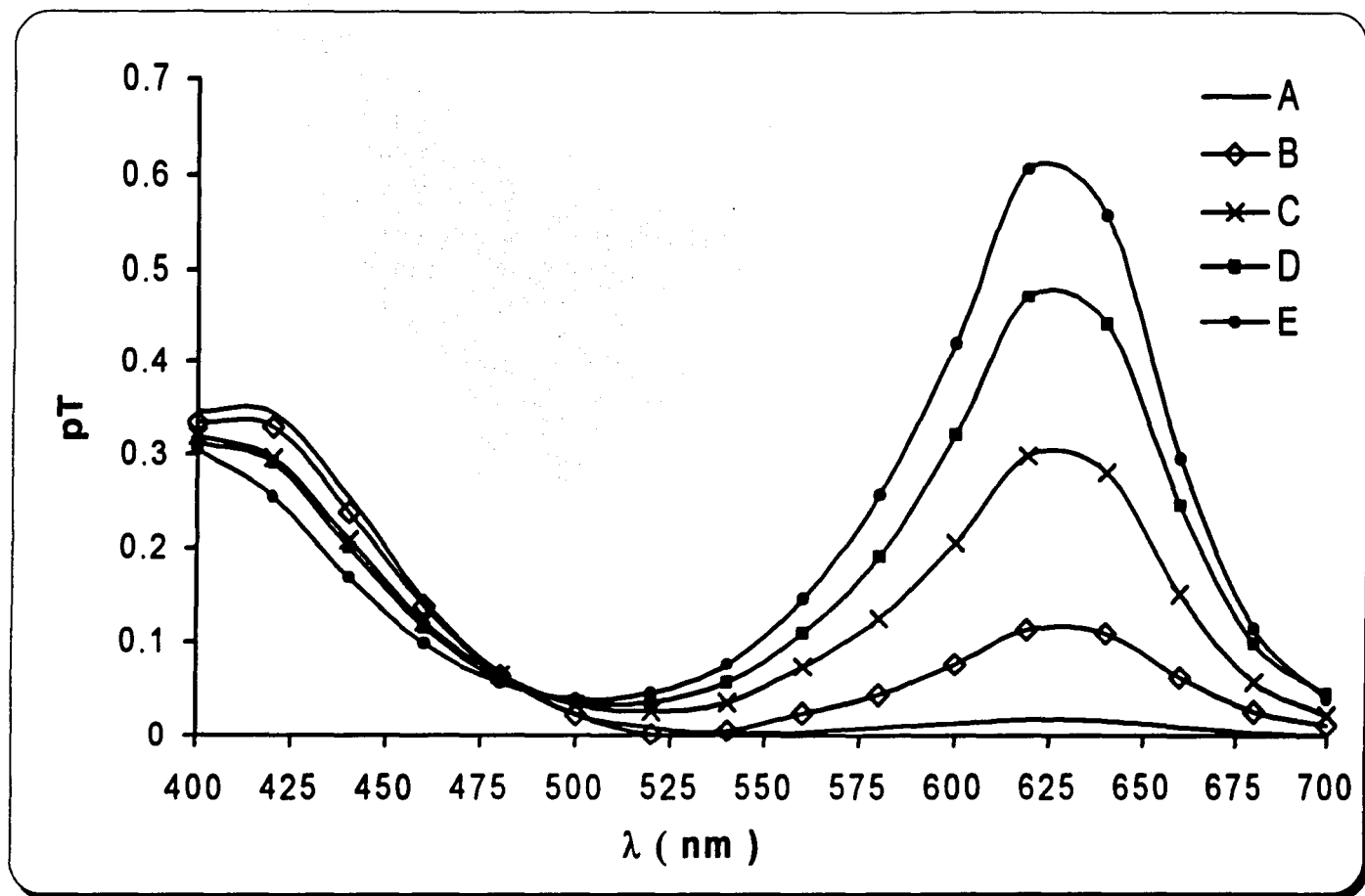


Figura 13. Espectro de absorción del VB $10^{-4.8}$ % (p/v) en acetonitrilo, a diferentes valores de pH.

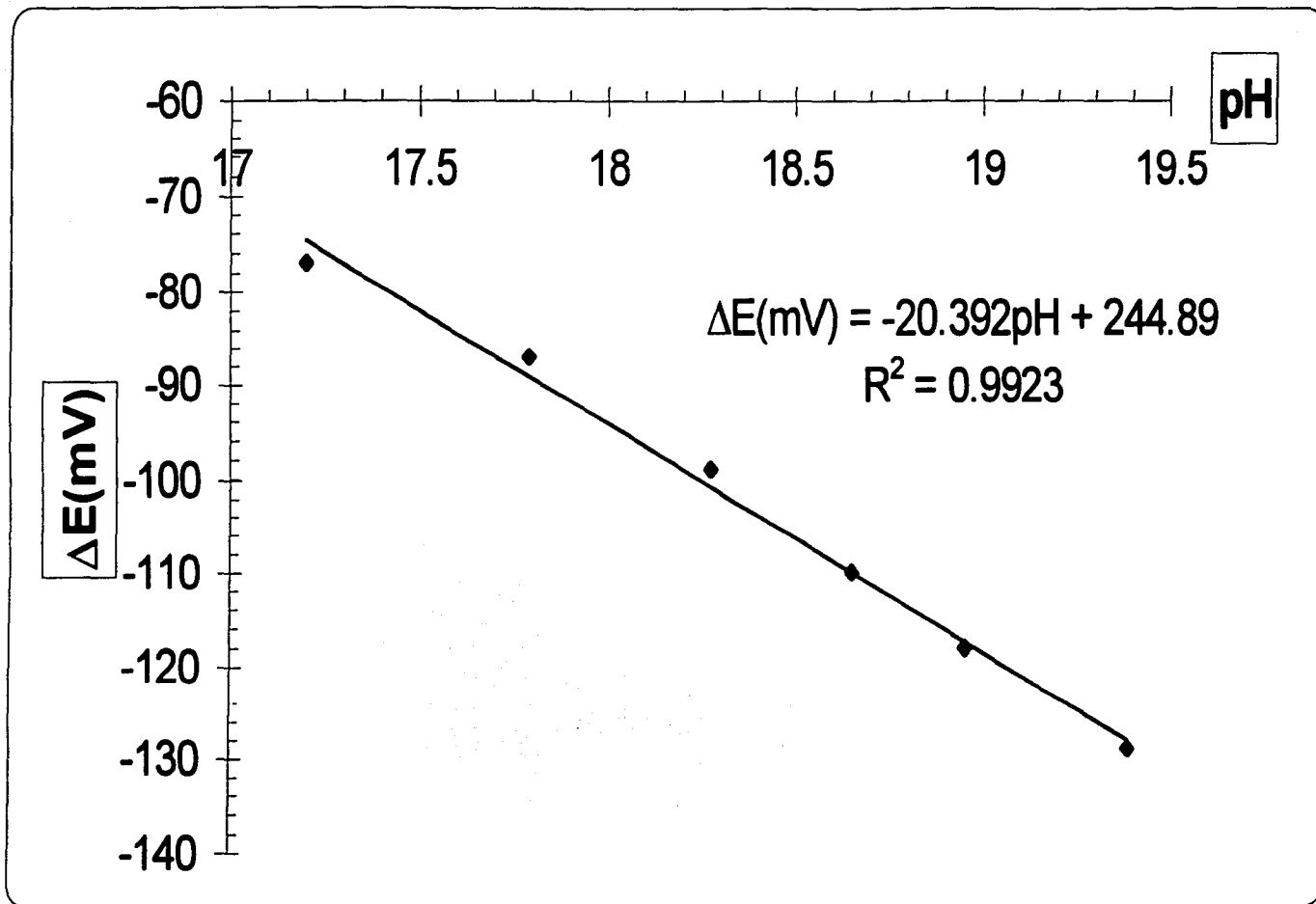


Figura 14. Gráfico de calibración $\Delta E = f(\text{pH})$, utilizando un método espectrofotométrico en acetonitrilo.

ET = Polianilina con y sin Nafión, ER = Ag / AgCl / AgNO₃ //.



En la Tabla II, se muestran las ecuaciones de Nikolsky obtenidas para los microelectrodos poliméricos sin Nafión, y en la Tabla III, para los microelectrodos poliméricos con Nafión. En donde podemos observar que los valores de las pendientes obtenidas al igual que utilizando soluciones de pH reportados, se alejan al valor de 60 mV/pH. La respuesta es lineal, lo cual nos quiere decir que los resultados son confiables, como ya se había mencionado estos valores obtenidos son debido al mecanismo del microelectrodo polimérico.

# MICROELECTRODO	ECUACIÓN DE NIKOLSKY
1	$\Delta E(\text{mV}) = -15.99 \pm (2.26) \text{ pH} + 867.39 \pm (39.82)$
2	$\Delta E(\text{mV}) = -15.04 \pm (0.73) \text{ pH} + 829.06 \pm (133.64)$
3	$\Delta E(\text{mV}) = -15.16 \pm (2.45) \text{ pH} + 198.89 \pm (48.79)$

Tablall. Ecuaciones de Nikolsky obtenidas en acetonitrilo, utilizando un método espectrofotométrico.

ET = polianilina sin Nafión, ER = Ag / AgCl / AgNO₃ //.

# MICROELECTRODO	ECUACIÓN DE NIKOLSKY
1	$\Delta E(\text{mV}) = -21.71 \pm (3.29) \text{ pH} + 202.91 \pm (79.22)$
2	$\Delta E(\text{mV}) = -19.76 \pm (2.38) \text{ pH} + 220.07 \pm (59.50)$
3	$\Delta E(\text{mV}) = -19.17 \pm (1.48) \text{ pH} + 161.71 \pm (50.57)$
4	$\Delta E(\text{mV}) = -21.11 \pm (5.16) \text{ pH} + 190.85 \pm (18.64)$

Tabla III. Ecuaciones de Nikolsky obtenidas en acetonitrilo, utilizando un método espectrofotométrico.



ET = polianilina con Nafión, ER = Ag / AgCl / AgNO₃ //.

Como se observa de los resultados mostrados en las tablas II y III, el valor de la pendiente aumento recubriendo el microelectrodo con Nafión. Por lo que sólo hay que encontrar la concentración adecuada de Nafión para obtener una mejor respuesta, pero como el propósito de utilizar el Nafión era de sólo recubrir el microelectrodo para evitar su desgaste con el uso, no se realizaran más pruebas.

En la Tabla IV, se muestran los valores de: promedio, desviación estándar y los coeficientes de variación para los valores de pendiente obtenidas tanto para los microelectrodos con y sin Nafión calibrados utilizando un método espectrofotométrico. En donde se observa de los coeficientes de variación que los microelectrodos son diferentes, es decir que existe una diferencia entre utilizar un microelectrodo recubierto con Nafión y sin recubrirlo.

TIPO DE MICROELECTRODO	PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	COEFICIENTE DE VARIACIÓN %
Sin Nafion	15.44	0.99	6.43
Con Nafion	20.437	1.77	8.67

Tabla IV. Datos estadísticos de las pendientes obtenidas para los microelectrodos calibrados utilizando un método espectrofotométrico.



Para corroborar que son estadísticamente diferentes se llevo a cabo una prueba de hipótesis nula, mediante un análisis de varianza. En la Tabla V se muestra el análisis de varianza para los microelectrodos sin y con Nafión.

Ho: El efecto sobre el microelectrodo de polianilina sin Nafión es el mismo que el microelectrodo recubierto con Nafión.

Ha: El efecto sobre el microelectrodo de polianilina sin Nafión es diferente que el microelectrodo recubierto con Nafión.

ANÁLISIS DE VARIANZA						
ORIGEN DE LAS VARIACIONES	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	PROMEDIO DE LOS CUADRADOS	F	PROBABILIDAD	VALOR CRÍTICO PARA F
ENTRE GRUPOS	119.820068	1	119.820068	52.2155458	1.0114E-06	4.41386305
DENTRO DE LOS GRUPOS	41.3049635	18	2.29472019			
TOTAL	161.125031	19				

Tabla V. Análisis de varianza de los valores de pendiente obtenidas al calibrar (utilizando un método espectrofotométrico) microelectrodos de polianilina sin Nafión y con Nafión.

Como F calculada es mayor que el valor crítico para F Ho no se acepta, y por tanto Ha es aceptada, es decir, el tratamiento de los microelectrodos sintetizados a base de polímero conductor (Pani) recubiertos con Nafion tienen una influencia sobre la respuesta del microelectrodo.



6.5) APLICACIÓN AL MONITOREO DE LAS CURVAS DE TITULACIÓN ÁCIDO-BASE.

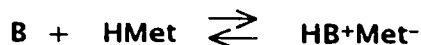
Para comprobar si efectivamente el microelectrodo polimérico era capaz de detectar los cambios de pH en acetonitrilo, se llevaron a cabo una serie de valoraciones ácido-base.

6.5.1) Microelectrodos sin Nafión.

En la figura 15, se muestran 25 curvas de valoración ácido-base en acetonitrilo de 2,6-Lutidina 0.1F con Ácido metansulfónico 0.1F, (utilizando cinco microelectrodos diferentes, los cuales fueron calibrados utilizando las soluciones de pH reportados). En las cuales se puede observar que los microelectrodos son capaces de diferenciar los cambios de pH al ir agregando el ácido a la solución.

Como se observa no existen grandes diferencias entre cada valoración, lo cual nos quiere decir que existe una gran reproducibilidad en los resultados obtenidos. También podemos observar que el pH después del punto de equivalencia no es ácido, esto lo atribuimos a la formación del par ion, es decir un efecto notable de la homoconjugación. En la siguiente reacción de valoración se apreciará dicho efecto.

Si representamos a la Lutidina como una base B, y al ácido metansulfónico como HMet, entonces:



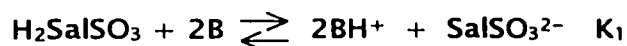


En la figura 16, se muestran las curvas de valoración de diferentes ácidos orgánicos a una concentración 0.1F con 2,6-Lutidina 0.1F, en acetonitrilo. Se utilizaron cinco microelectrodos sin Nafión, los cuales fueron calibrados utilizando un método espectrofotométrico.

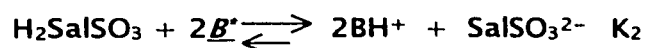
De las curvas de valoración se observa que no todos los ácidos presentan un volumen de punto final definido, sin embargo se observa que las mesetas son diferenciales. La forma de las curvas $\text{pH} = f(V)$ se comportan como amortiguadores del pH lo que indica que las reacciones involucran equilibrios globales de homoconjugación.

En la figura 17, se muestran las curvas de valoración del Ácido sulfosalicílico 0.1F utilizando dos bases diferentes: 2,6-Lutidina y Benzoato de Tetraetilamonio una base más fuerte que la Lutidina. En éstas valoraciones se muestra que el electrodo es capaz de detectar los diferentes niveles de fuerza de una base. Si abreviamos a la Lutidina como una base B, y al TEAB como una base más fuerte B^* se tendrían las siguientes reacciones de valoración:

Reacción global de valoración:



$$K_2 > K_1$$



Como $K_2 > K_1$, la reacción de valoración utilizando como titulante al TEAB es más cuantitativa y por tanto se alcanzan valores de pH mayores que utilizando como titulante a la Lutid

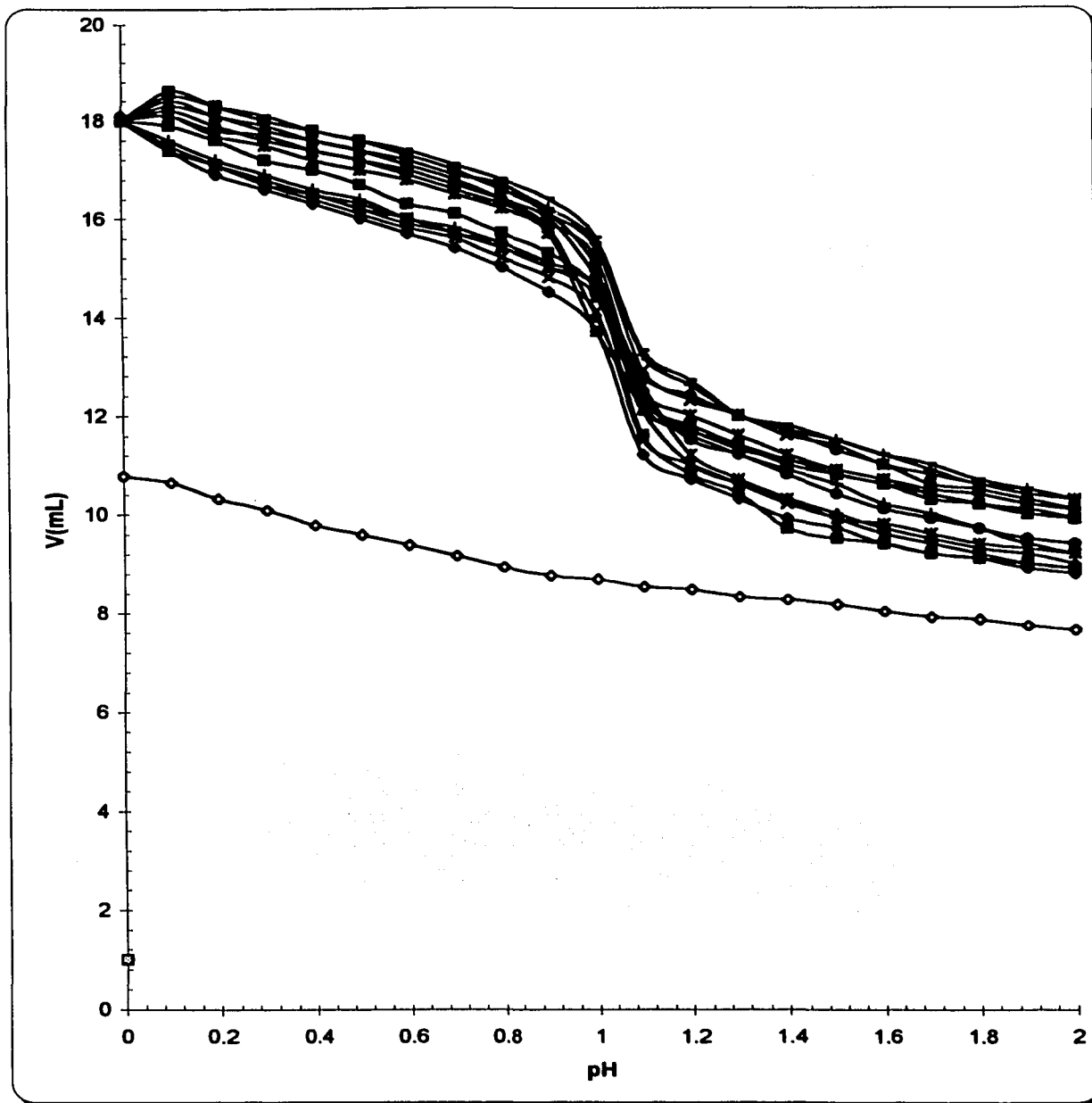


Figura 15. Curvas de valoración de 2,6-Lutidina 0.1F con ácido metansulfónico 0.1F en acetonitrilo. ET= polianilina sin Nafión, ER = Ag / AgCl / AgNO₃ //.

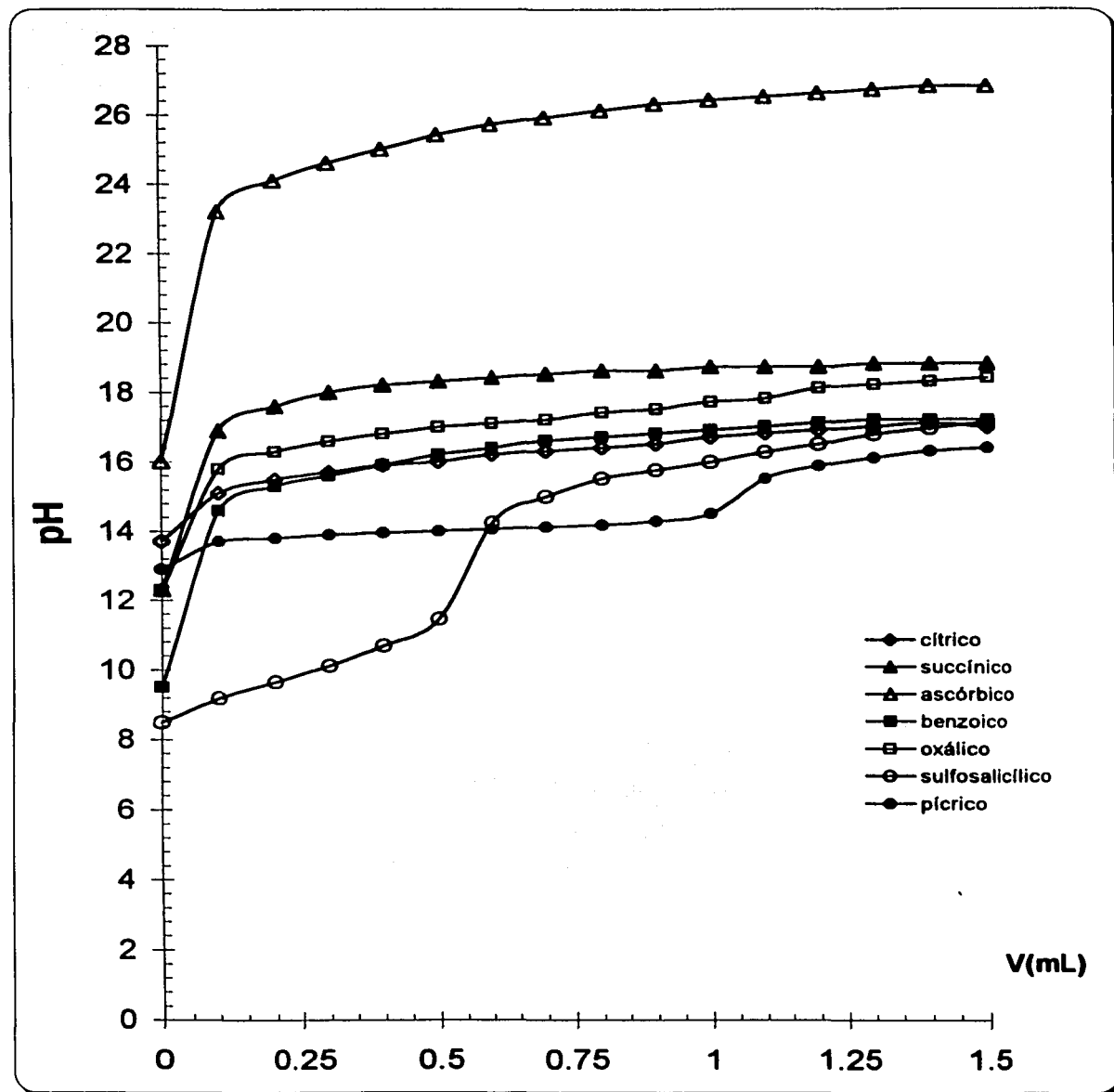


Figura 16. Curvas de valoración de diferentes ácidos orgánicos 0.1F con 2,6-Lutidina 0.1F, en acetonitrilo.

ET = polianilina sin Nafión, ER = Ag / AgCl / AgNO₃ //.

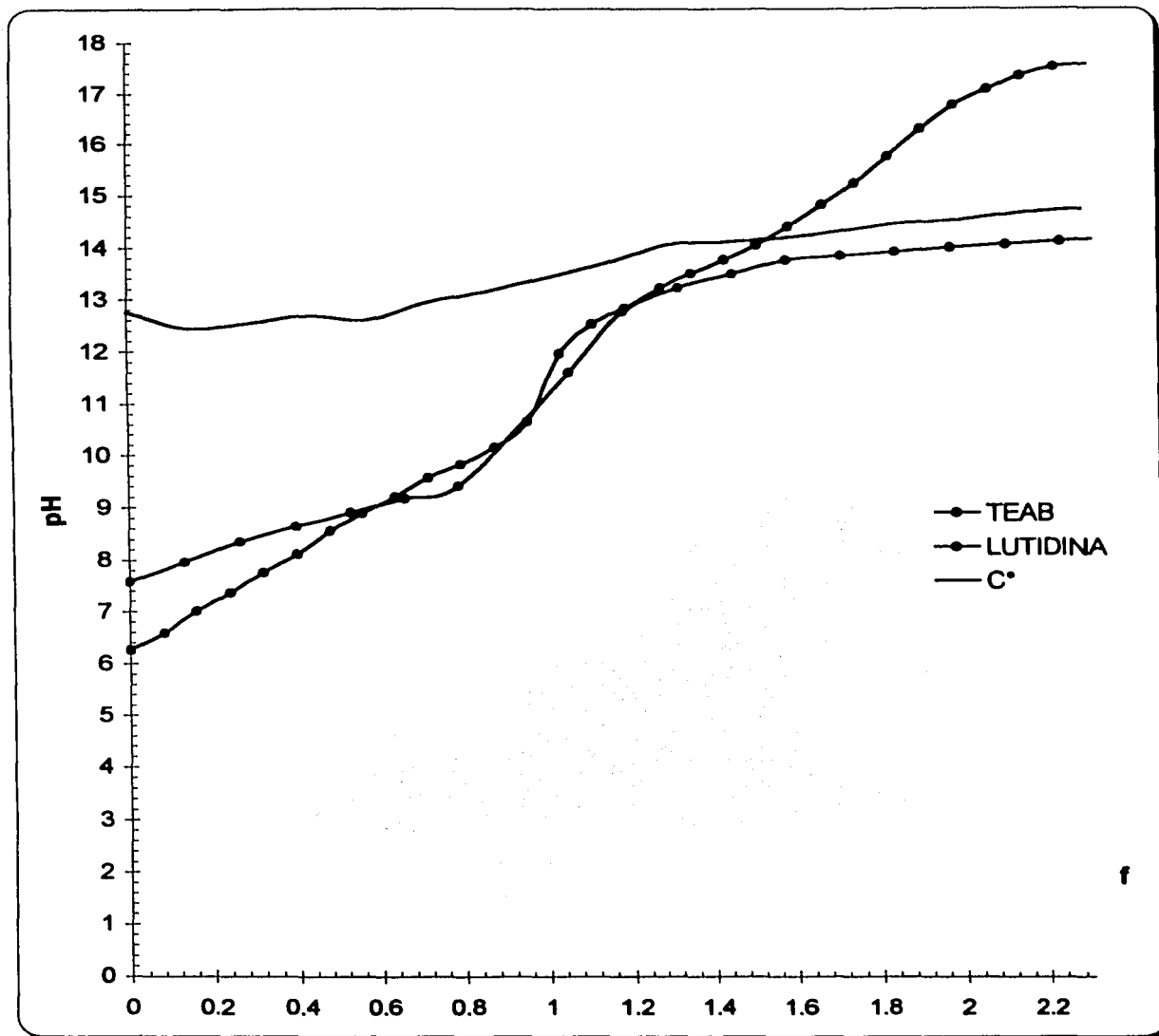


Figura 17. Valoraciones ácido-base de ácido sulfosalicílico 0.1F con dos bases diferentes: 2,6-Lutidina y benzoato de Tetraetilamonio, ambas 0.1F. Efecto del a fuerza de la base. ET = Polianilina sin Nafión, ER=Ag/AgCl/AgNO₃//.



6.5.2) Microelectrodos con Nafión

Para demostrar el comportamiento amortiguador de los ácidos, en la figura 18 se presentan las curvas $\text{pH} = f(V)$ de sistemas amortiguados, los pares HBz/NaBz y HSal/NaSal.

En esta figura se comparan los amortiguadores en dos medios de reacción, acetonitrilo y agua. En donde se observa que en agua el pH permanece más amortiguado que en acetonitrilo. Para demostrar esto, se obtuvieron las capacidades amortiguadoras en ambos medios, para ello se obtuvo la ecuación de la recta en la zona más lineal de la curva de valoración y a partir del valor de la pendiente obtenida (m), el volumen de la solución buffer (V_{BS}) y la concentración del ácido agregado (C_{HA}), se determinó β la capacidad amortiguadora, mediante la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{C_{HA} * V_{BS}}{m}$$

Donde:

$C_{HA} = 0.1 \text{ mmol/mL}$, para todos los casos

$V_{BS} = 5 \text{ mL}$, para todos los casos

$m =$ pendiente obtenida de la gráfica $\text{pH} = f(\text{Volumen})$



En la Tabla VI, se muestran los valores de β obtenidas para cada amortiguador en cada medio. De la ecuación de la recta, la ordenada al origen nos dice el valor en cual el pH permanece amortiguado, cuyos valores coinciden con los reportados en la literatura⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾, tanto en medio acuoso como en acetonitrilo.

Esto nos quiere decir que si es posible amortiguar el pH en un medio no acuoso y que el microelectrodo es capaz de determinar el valor en el cual estos amortiguadores fijan el pH.

BUFFERS	ECUACIÓN DE LA RECTA pH = f (Volumen)	β (mmol _{HA} * mL _{BS} / pH)
AN		
HBz / NaBz	pH = -1.2606V + 17.552	0.3966
HSal / NaSal	pH = -1.6571V + 15.127	0.3017
H ₂ O		
HBz / NaBz	pH = -0.6214V + 4.684	0.8046
Hsal / NaSal	pH = -0.6381V + 3.377	0.7836

Tabla VI. Capacidades amortiguadoras obtenidas para dos soluciones amortiguadoras: 1) HBz / NaBz Y 2) HSal / NaSal, en dos medios de reacción: acetonitrilo y agua.

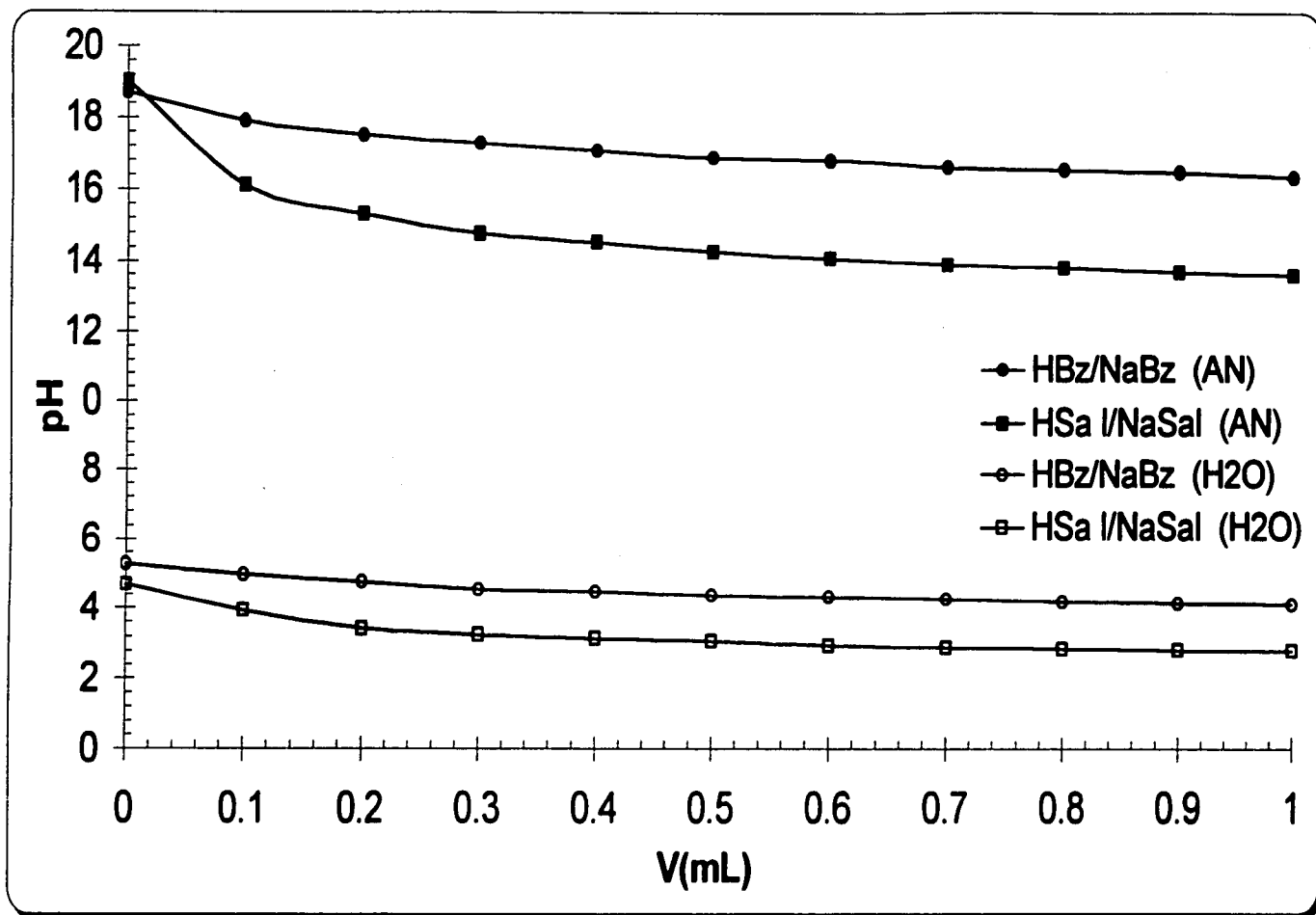


Figura 18. Curvas de valoración de dos soluciones amortiguadoras: HBz/NaBz Y HSal/NaSal, tanto en medio acuoso como en acetonitrilo. ET = polianilina con Nafión, ER = Ag / AgCl / AgNO₃.

Falta

Página

51 |



7.0) CONCLUSIONES

7.1) CONCLUSIONES GENERALES

Mediante un método espectrofotométrico fue posible calibrar y determinar el pH en acetonitrilo, en un medio no acuoso, utilizando un microelectrodo sintetizado a base de polímero conductor, Pani. Esto nos permitió minimizar la desventaja que presenta el electrodo de vidrio de ser utilizado en medios no acuosos.

7.2) CONCLUSIONES PARTICULARES

- 1.0 Los sistemas ensayados son a nivel de microescala lo cual representa una ventaja en términos de costos y de generación de contaminantes.**
- 2.0 La producción de los electrodos miniaturizados permite minimizar costos, ya que es posible sintetizarlos rápidamente en el laboratorio tanto el sensor de pH como el microelectrodo de referencia propuestos en este trabajo.**
- 3.0 La cantidad de experimentos realizados demostró que los sensores de pH de polianilina tienen una vida media mucho más grande que los electrodos de vidrio cuando son usados en el acetonitrilo.**
- 4.0 Los electrodos de Pani como sensores del estado sólido no requieren de un electrodo interno de referencia ni de disolución líquida interna.**
- 5.0 El sistema propuesto es una metodología útil para el estudio de los equilibrios químicos ácido-base en el acetonitrilo y abre una perspectiva interesante para el estudio de otros disolventes apróticos disociantes.**



ANEXOS

1. FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA

La electroquímica puede definirse como " el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor-solución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa ".

De acuerdo al tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestara. Si la perturbación es la imposición de una diferencia de potencial, se obtendrá una corriente de electrólisis; si la perturbación que se impone es una corriente constante, la respuesta se manifestara por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor-disolución.

Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo a la manera en que se realizan las mediciones y éstas son:

- ➔ *potenciométricas* : es una técnica estática ($I=0$), donde la información que se obtiene es debido al potencial que se forma alrededor de un electrodo indicador. Este potencial es estable en condiciones de equilibrio.
- ➔ *potenciostática o de potencial controlado* : en ésta técnica las condiciones no están en equilibrio, en este caso se mide la corriente que se genera como respuesta del sistema a la imposición de una perturbación externa. Se basan en condiciones dinámicas y por lo tanto dependen del tiempo. Este tipo de técnicas se aplican a especies



electroattractivas, es decir, que puedan oxidarse y reducirse, en éste caso sí ocurre una reacción redox de carácter electroquímico.

La *reacción electroquímica* es una reacción de transferencia de electrones de un par redox a otro, y esto se logra por medio de conductores eléctricos. Sus características son las siguientes:

- son reacciones en sistemas heterogéneos: ocurren en una interfase metal-solución.
- son reacciones fuera del equilibrio: dependen del tiempo. Las concentraciones de las especies que participan cambian con el tiempo en las cercanías de la interfase.
- son unidireccionales: el flujo de electrones va del ánodo (donde una especie cede electrones, se oxida) al cátodo (donde otra especie los recibe, se reduce).
- son compartamentalizadas: la interfase electrodo disolución donde ocurre la reacción de interés debe estar separada de la otra para evitar interferencias.

En el sistema electroquímico se utilizan tres electrodos para monitorear una reacción electroquímica: donde el electrodo que sirve para la caracterización de la reacción electroquímica de interés, es electrodo de trabajo (ET); otro electrodo sirve para cerrar el circuito electroquímico, se llama electrodo auxiliar (EA); y otro utilizado como electrodo de referencia (ER).



El sistema electroquímico básico se muestra en el siguiente diagrama (Fig. 19)

C: celda de electrólisis

ET= — O, ER= —>, EA= —|

E: potenciómetro para medir el potencial del ET
respecto al ER.

I: microemperímetro o registrador para medir
La corriente en la celda.

V: potencióstato para imponer una diferencia de
Potencial constante entre ET y EA.

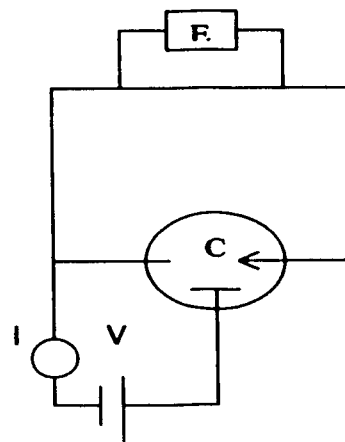


Figura 19. Diagrama de un sistema electroquímico para electrólisis.

Los *procesos de reacción* que ocurren generalmente en el electrodo de trabajo cuando se impone un potencial, el cual es diferente al potencial de equilibrio del sistema, se muestran a continuación en la figura 20:

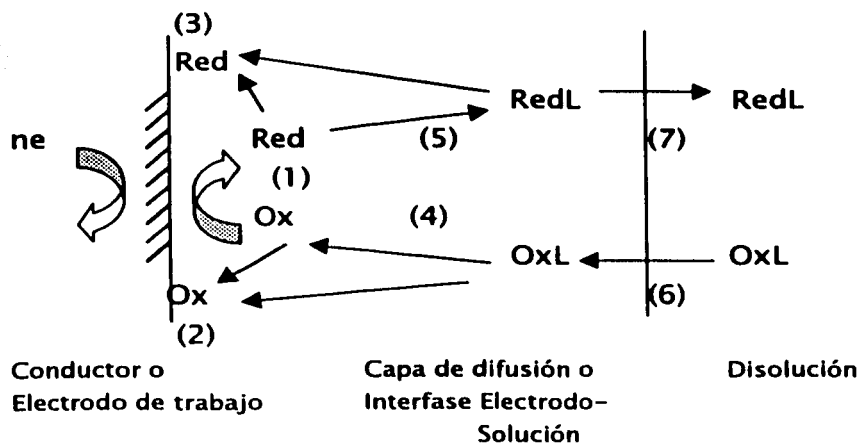


Figura 20. Procesos de reacción que ocurren al electrodo al imponer una diferencia de potencial diferente al potencial de equilibrio.

- (1) *Reacción electroquímica (transferencia de electrones)*, en este caso es la reducción de Ox: $Ox + ne^- \rightarrow Red$.
- (2) *adsorción* del oxidante libre o en forma de OxL, antes de reducirse.
- (3) *adsorción* del reductor libre o en forma de RedL, después de producirse por reducción de Ox.
- (4) *disociación* del complejo formado por el oxidante y la partícula L en solución, antes de que se reduzca.
- (5) *formación* del complejo RedL (puede ser con cualquier otra partícula además de L).
- (6) *transporte* del oxidante complejo del seno de la disolución a la interfase electrodo-disolución (*transferencia de masa*).
- (7) *transporte* del reductor complejo de la interfase al seno de la disolución (*transferencia de masa*).



Todos los eventos mencionados no necesariamente ocurren en el orden expuesto. si ocurren, estos se llevan a cabo simultáneamente, y tampoco ocurren todos los eventos, a excepción del transporte de masa y la transferencia de electrones.

El transporte de masa se encuentra descrito por los siguiente modelos:

- i) *difusión*: se debe al movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración.
- ii) *convección*: el transporte de masa es realizado por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo.
- iii) *migración*: las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial.

Todos estos términos están involucrados en la ecuación de Nernst-Planck:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i V(x)$$

Contribución debida a: $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{difusión}} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{migración}} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{convección}}$

La contribución debida al término de migración se reduce utilizando una sustancia no electroactiva en una concentración mucho mayor a la de la especie en estudio, denominada electrolito soporte.



El aporte debido a la convección se puede controlar si la disolución permanece estática. Por lo tanto el transporte de masa sólo depende de la difusión y se le llama *régimen de difusión pura* (RDP), cuando se utiliza un electrodo giratorio o un electrodo goteante de Hg entonces se trabaja en un *régimen de difusión convectiva* (RDC).

El transporte de carga se encuentra descrita por la ecuación de Butler-Volmer

$$I = I_0 \left[e^{\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right)} \right]$$

Donde:

η se llama sobretención y es $E_{eq} - E^\circ$

I_0 es la corriente de intercambio la cual se presenta cuando $E_{eq} = E^\circ$

α es el coeficiente de transferencia de electrones

n es el número de electrones transferidos

T es la temperatura

F es la constante de Faraday

Durante la serie de eventos que ocurren en una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial.



Cuando se mide la *diferencia de potencial* no solamente se mide la que se impone entre los electrodos, se miden distintos aportes:

$$\Delta E_{\text{medido}} = (E_i + E_j + IR) - E_{\text{ref}}$$

donde E_i es el potencial que se impone mediante un potencióstato; E_j es el potencial de unión líquida, el cual se forma cuando dos fases iónicas separadas en forma semipermeable se ponen en contacto; IR se debe al aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito (conductores, disolución, etc.) y E_{ref} es el potencial de un electrodo de referencia, donde la composición de éste es constante y conocida, su potencial no variara al menos de manera significativa. En la práctica los valores de IR y de E_j tienen valores muy pequeños si se usan membranas de separación adecuadas o si usan microelectrodos, y si se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución.

Cuando se registra la *intensidad de corriente* esta se encuentra constituida por diferentes aportes y estos son:

$$I_{\text{MEDIDA}} = I_{\text{CAPACITIVA}} + \underbrace{I_{\text{difusión}} + I_{\text{migración iónica}} + I_{\text{convectiva}}}_{I_{\text{FARADAICA}}}$$

La corriente capacitiva aparece al formarse la doble capa eléctrica, y ésta siempre se forma. La corriente faradaica o de electrólisis es un indicativo de la

velocidad de la reacción electroquímica, que es la cantidad intercambiada de carga (electrones) por unidad de tiempo.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y como hay la influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidos, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo.

Ésta interfase se comporta como un capacitor y recibe el nombre de *doble capa eléctrica*, en la figura 21 se muestra este comportamiento.

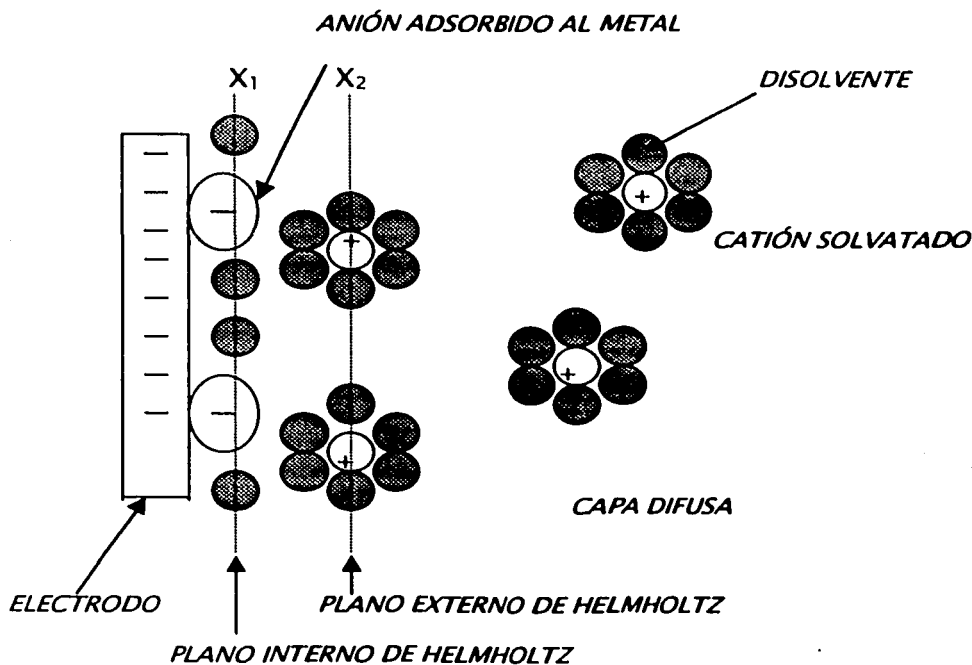


Figura 21. Representación esquemática de la interfase electrodo-solución, región de la doble capa eléctrica.



La doble capa eléctrica está compuesta de varias capas: la más cercana al electrodo contiene moléculas de solvente y algunas veces iones o moléculas específicamente adsorbidas, esta capa más interna se le conoce como capa compacta de Helmholtz y el plano que pasa por el centro de los iones específicamente adsorbidos a la superficie del conductor se le llama *plano interno de Helmholtz* ubicado a una distancia x_1 ; la segunda capa está formada por iones solvatados a una distancia x_2 de la superficie del conductor, cuya interacción debida a la carga del conductor es electrostática, y el plano que pasa por el centro de estos iones se le conoce como *plano externo de Helmholtz*, finalmente la *capa difusa* en la cual las especies se distribuyen en tres dimensiones desde el plano externo de Helmholtz hasta el seno de la solución.

Los métodos electroquímicos se clasifican en métodos que no involucran la doble capa eléctrica y aquellos que involucran esta capa, algunos ejemplos se muestran a continuación:

▶▶ Métodos que no involucran la doble capa eléctrica

- ▶ Conductimetría
- ▶ Electroforésis

▶▶ Métodos que involucran la doble capa eléctrica

- ▶ Al equilibrio
 - ⊙ Potenciometría iónica selectiva
 - ⊙ Potenciometría molecular selectiva: sensores y biosensores electroquímicos.



► Fuera del equilibrio

- Potenciostáticos y amperostáticos
- Potenciodinámicos y amperodinámicos

Algunos ejemplos de estos últimos se presentan a continuación:

TÉCNICA	PROGRAMA DE PERTURBACIÓN	PATRÓN DE RESPUESTA
Cronoamperometría		
Cronopotenciometría		
Voltamperometría de barrido lineal. (RDP)		
Voltamperometría cíclica o de barrido triangular. (RDP)		
Voltamperometría de Barrido lineal. (RDC)		



2. FUNDAMENTOS DE POTENCIOMETRÍA

Potencial-electrodo

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución mediante el potencial que aparece entre dos electrodos. Por lo que es necesario conocer los orígenes del "potencial-electrodo", para ello se explicaran los potenciales de los siguientes electrodos:

a) Líquido-líquido.

Suponiendo el sistema mostrado en la figura 22, en donde se muestra la adición de una especie " i " a una solución acuosa, la reactividad de ésta especie se encuentra en función de la energía libre de solvatación, μ (potencial químico) ó $\Delta G/n$.

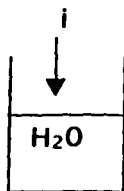
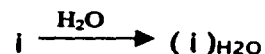


Figura 22. Interacción soluto-disolvente, proceso que ocurre al adicionar una especie " i " a una solución acuosa:



Por lo tanto para la especie " i " en solución acuosa, se tiene que:

$$\mu_i^{H_2O} = \mu_i^{o(H_2O)} + RT \ln a_i^{(H_2O)} \quad (1)$$



Realizando el mismo proceso pero adicionando la especie " i " en un disolvente orgánico, los procesos de interacción "soluto-disolvente" son diferentes y se tiene que:

$$\mu_i^{(Orgánico)} = \mu_i^{*(Orgánico)} + RT \ln a_i^{(Orgánico)} \quad (2)$$

Todos estos fenómenos ocurren siempre y cuando la especie " i " no tenga carga, pero si tuviera una carga (z) las interacciones químicas con el disolvente se van a encontrar en función de la polaridad de la especie " i ", ya que existirá una orientación. Por lo que para cada fase se tendrá que involucrar la interacción eléctrica, es decir, es necesario utilizar el potencial electroquímico ($\bar{\mu}$) el cual involucra la parte química y electroquímica del proceso.

Por lo tanto para cada fase se tiene que:

$$\bar{\mu}_i^{(H_2O)} = \mu_i^{(H_2O)} + zF\phi^{(H_2O)} \quad (3)$$

$$\bar{\mu}_i^{(Orgánico)} = \mu_i^{(Orgánico)} + zF\phi^{(Orgánico)} \quad (4)$$

Donde:

$\bar{\mu}_i$ = potencial electroquímico

μ_i = potencial químico

ϕ = potencial interno de cada especie

F = constante de Faraday (96500 c/mol)

Z = carga de la especie " i "



Cuando ambas especies entran en contacto interfacial, aparece una interfase saturada una sobre la otra y desde el punto de vista estructural ocurre algo muy importante, se forma una interfase cargada (interfase eléctrica) conocida como *electrodo*, la figura 23 muestra dicho fenómeno de saturación.

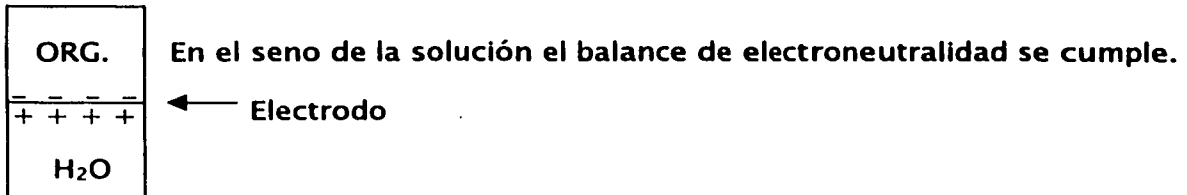


Figura 23. Electrodo ó interfase eléctrica formada al llevarse acabo un contacto interfacial entre la especie " i " en fase acuosa y orgánica.

Por lo que la condición de equilibrio es la siguiente:

$$\bar{\mu}_i^{(H_2O)} = \bar{\mu}_i^{(Orgánico)} \quad (5)$$

por lo tanto al sustituir:

$$\mu_i^{\circ(H_2O)} + RT \ln a_i^{(H_2O)} + zF\phi^{(H_2O)} = \mu_i^{\circ(Orgánico)} + RT \ln a_i^{(Orgánico)} + zF\phi^{(Orgánico)} \quad (6)$$



reordenando:

$$zF(\phi^{(H_2O)} - \phi^{(Orgánico)}) = \mu_i^{(H_2O)} - \mu_i^{(Orgánico)} + RTLn\left(\frac{a_i^{(Orgánico)}}{a_i^{(H_2O)}}\right) \quad (7)$$

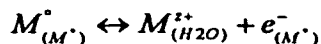
Caída de potencial

$$\Delta\phi_{Orgánico}^{H_2O} = \Delta\phi^\circ + \frac{RT}{zF} Ln\left[\frac{a_i^{(Orgánico)}}{a_i^{(H_2O)}}\right] \quad (8)$$

Esta última ecuación es conocida como *Ecuación de Nernst*, y no es más que el potencial del electrodo, es decir, de la interfase cargada líquido-líquido.

b) *Metal-Líquido.*

Analizando el sistema mostrado en la figura 24, los electrones del metal se acercan a la interfase acuosa llevándose acabo el siguiente equilibrio:



Por lo tanto:

$$\mu_{M^\circ} = \mu_{M^{z+}} + \mu_{e^-} \quad (9)$$

$$\mu_{M^\circ} + RTLn a_{M^\circ} + zF\phi^{M^\circ} = \mu_{M^{z+}}^{H_2O} + RTLn a_{M^{z+}}^{H_2O} + zF\phi^{H_2O} + \mu_{e^-}^{M^\circ} + RTLn a_{e^-}^{M^\circ} + zF\phi^{M^\circ} \quad (10)$$



Siendo los siguientes términos:

$\mu_{M^{\circ}}^{M^{\circ}} + RT \ln \alpha_{M^{\circ}}^{M^{\circ}} = \text{constantes, la actividad de un metal es uno.}$

$zF\phi^{M^{\circ}} = \text{cero, la carga del metal es cero.}$

$\mu_{e^{-}}^{M^{\circ}} + RT \ln \alpha_{e^{-}}^{M^{\circ}} = \text{constantes, la actividad del electrón es uno.}$

Por lo tanto:

$$0 = \mu_{M^{z+}}^{H_2O} + RT \ln \alpha_{M^{z+}}^{H_2O} + zF\phi^{H_2O} - zF\phi^{H_2O} \quad (11)$$

reordenando:

$$\Delta\phi_{H_2O}^{M^{\circ}} = \Delta\phi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}^{H_2O} \quad (12)$$

Esta última ecuación de Nernst es la representación del potencial electrodo para una interfase Metal-Líquido.

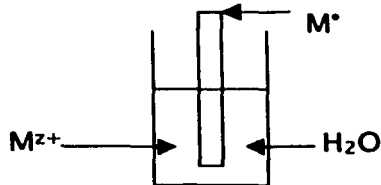


Figura 24. Electrodo formado al ponerse en contacto un metal con una solución acuosa.



c) *Membrana-Líquido.*

Suponiendo una interfase como la mostrada en la figura 25, en donde la membrana permeable es selectiva sólo a la especie " i ", al equilibrio se tendrá:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta \quad (13)$$

$$\underbrace{\mu_i^\circ} + RT \ln a_i^\alpha + zF\phi^\alpha = \underbrace{\mu_i^\circ} + RT \ln a_i^\beta + zF\phi^\beta \quad (14)$$

constante constante

Rearreglando:

$$zF(\phi^\beta - \phi^\alpha) = RT \ln a \left[\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right] \quad (15)$$

$$\Delta\phi_\beta^\alpha = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right] = E_m = \text{Potencial de membrana} \quad (16)$$

Conocida esta última ecuación como Potencial de Donnan.

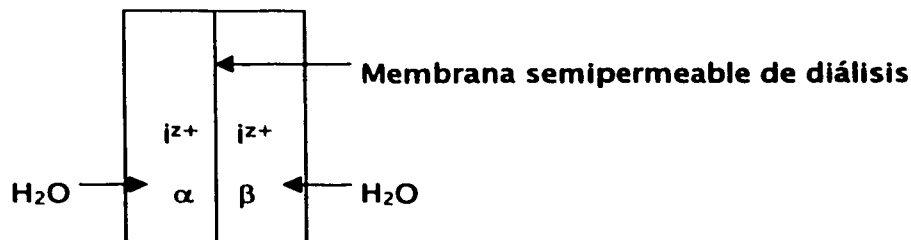


Figura 25. Electrodo formado al poner en contacto una membrana semipermeable en una solución acuosa de la especie " i ".



Electrodos de ion selectivo.

El electrodo de vidrio es sólo uno entre un gran número de dispositivos, llamados electrodos de ion selectivo, que muestran un potencial proporcional al logaritmo de la actividad de algún ion específico.

El electrodo de vidrio ha sido utilizado para mediciones del pH y en mediciones de actividades de iones alcalinos, la figura 26 describe la construcción de un dispositivo típico.

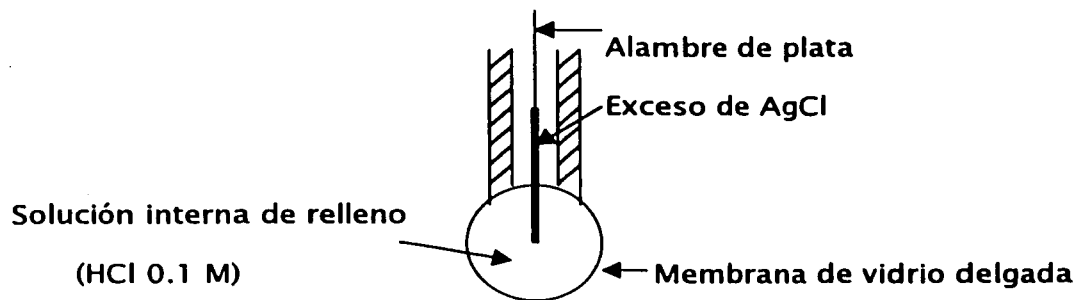
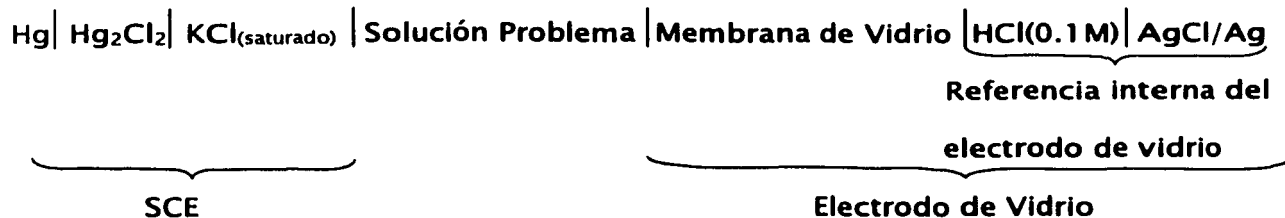


Figura 26. Diagrama esquemático de un electrodo de vidrio típico.

Para realizar mediciones, el electrodo de vidrio es sumergido a la solución de tal manera que la membrana delgada de vidrio toque totalmente la solución, y el potencial del electrodo es registrado con respecto a un electrodo de referencia tal como el ECS. De esta forma la celda quedaría representada como se muestra a continuación:



Las propiedades de la solución del analito influyen generalmente en la diferencia de potencial de la celda en dos puntos. Uno de ellos es la unión líquida entre el ECS y la solución del analito, pero podemos esperar que la diferencia de potencial sea pequeña y constante. La contribución restante de la solución problema tiene su efecto sobre la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio. Ya que todas las otras interfases son de composición constante, los cambios en la diferencia de potencial pueden ser atribuidos totalmente a la unión entre la membrana de vidrio y la solución del analito. Si esta interfase es selectiva sólo hacia la especie " i ", el potencial de celda es:

$$E = \text{constante} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{\text{Solución}} \quad (16)$$

donde el término constante es la suma de la diferencia de potenciales en todas las otras interfases.

Actualmente, el funcionamiento de la fase vidrio es bastante complicada. El grosor de la membrana, la cual debe ser de 50 μm de grueso, es vidrio seco a través del cual el transporte de carga ocurre exclusivamente por los cationes móviles presentes en el vidrio. Usualmente estos son iones alcalinos tales como Na^+ o Li^+ .



Los iones H^+ provenientes de la solución no contribuyen a la conducción en ésta región. Las caras de la membrana en contacto con la solución difieren a partir del grueso en que la estructura del silicato del vidrio es hidratado. Como se muestra en la figura 27, las capas hidratadas son totalmente delgadas. Las interacciones entre el vidrio y la solución adyacente, la cual ocurre exclusivamente en la zona hidratada entre ellos, son cinéticamente facilitadas por el inflamamiento que acompaña la hidratación.

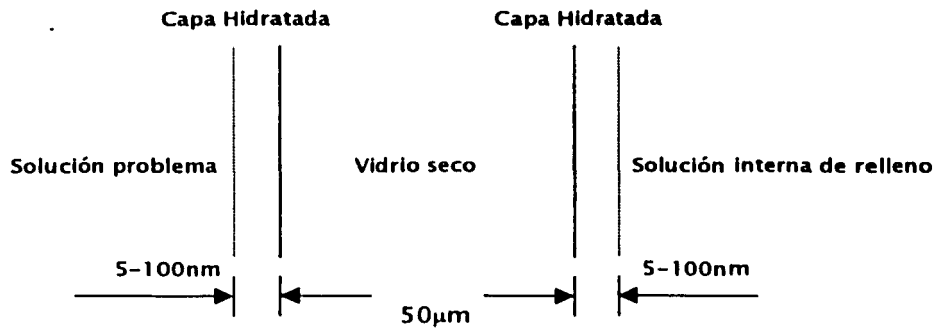


Figura 27. Perfil esquemático a través de la membrana de vidrio.

El potencial de membrana aparece porque la red de silicatos tiene una afinidad por ciertos cationes, los cuales son adsorbidos (probablemente en sitios fijos aniónicos) dentro de la estructura. Esta acción crea una separación de cargas que altera la diferencia de potencial interfacial. Esta diferencia de potencial, en cambio, altera las velocidades de adsorción y desorción. De esta manera esas velocidades son gradualmente llevadas a un balance por mecanismo parecido al único responsable para el restablecimiento de los potenciales de unión.



Es claro que la membrana de vidrio no se adhiere a la idea simplificada de una membrana permeable selectiva. En realidad, no puede ser totalmente permeable a alguno de los iones de mayor interés, tal como el H^+ . De esta manera, el número de transferencia de tal ion no puede ser el único en toda la membrana, y puede actualmente ser cero en ciertas zonas. ¿Podríamos aún, entender la respuesta selectiva observada al ion de interés?. La respuesta es sí, con tal que el ion domine el transporte de carga en las regiones interfaciales de la membrana.

Para ello consideraremos un modelo para la membrana de vidrio como la que se muestra en la figura 28. El vidrio será considerado como una zona comprendida en tres regiones. En las zonas interfaciales, m' y m'' , existe un equilibrio rápido con los constituyentes en solución, así que cada catión adsorbido tiene una actividad que refleja su correspondiente actividad en la solución adyacente. El grueso del vidrio es denotado por m , y presumimos que la conducción toma lugar por una sola especie, la cual es tomada como Na^+ por el bien de este argumento. El sistema entero por lo tanto esta comprendido esencialmente por cinco fases, y la diferencia total en potencial a través de la membrana es la suma de las cuatro contribuciones a partir de las uniones entre las diferentes zonas:

$$E_m = (\phi^\beta - \phi^{m''}) + (\phi^{m''} - \phi^m) + (\phi^m - \phi^{m'}) + (\phi^{m'} - \phi^\alpha) \quad (17)$$

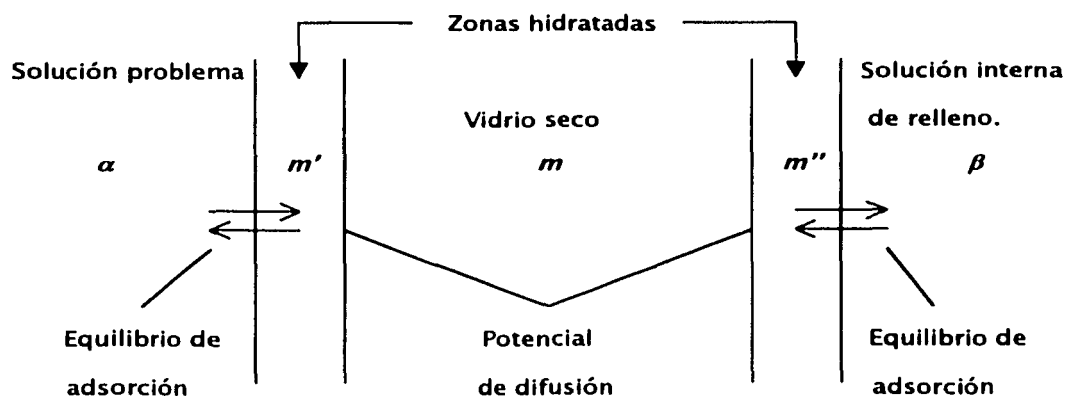


Figura 28. Modelo para el tratamiento del potencial de membrana a través de la barrera de vidrio.

Los términos *primer* y *último* en (17) son diferencias de potencial interfaciales provenientes de un balance de equilibrio de un selectivo *intercambio de cargas* a través de una interfase. Esta condición es conocida como *Equilibrio de Donnan*. La magnitud del resultado de la diferencia de potencial puede ser evaluado a partir de potenciales electroquímicos, como se realizó en la definición de "potencial-electrodo". Suponiendo que tenemos Na^+ y H^+ como iones activos interfacialmente. Entonces,

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+}^{\alpha} = \bar{\mu}_{\text{H}^+}^{m'} \quad (18)$$

$$\bar{\mu}_{\text{Na}^+}^{\alpha} = \bar{\mu}_{\text{Na}^+}^{m'} \quad (19)$$



Sustituyendo en (18), tenemos

$$\mu_{H^+}^{\circ\alpha} + RT \ln a_{H^+}^{\alpha} + zF\phi^{\alpha} = \mu_{H^+}^{\circ m'} + RT \ln a_{H^+}^{m'} + zF\phi^{m'} \quad (20)$$

y reacomodando tenemos

$$(\phi^{m'} - \phi^{\alpha}) = \frac{(\mu_{H^+}^{\circ\alpha} - \mu_{H^+}^{\circ m'})}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{H^+}^{\alpha}}{a_{H^+}^{m'}} \right] \quad (21)$$

Un tratamiento equivalente de la interfase entre β y m'' nos da

$$(\phi^{\beta} - \phi^{m'}) = \frac{(\mu_{H^+}^{\circ m''} - \mu_{H^+}^{\circ\beta})}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{H^+}^{m''}}{a_{H^+}^{\beta}} \right] \quad (22)$$

Hay que hacer notar que $\mu_{H^+}^{\circ\alpha} = \mu_{H^+}^{\circ\beta}$ porque ambas α y β son soluciones acuosas. De igual manera $\mu_{H^+}^{\circ m'} = \mu_{H^+}^{\circ m''}$

Los componentes *segundo* y *tercero* en (17) son potenciales de unión dentro de la membrana de vidrio. En la literatura especializada son llamados *potenciales de difusión* porque surgieron a partir de una diferencia de difusión iónica.



Asumiendo perfiles de concentración lineales a través de las uniones y como sólo estamos interesados en los acarreadores de carga positiva univalente, la definición de potencial de unión será muy útil $\left(E_j = \phi^\beta - \phi^\alpha = -\frac{RT}{F} \sum_i \int_\alpha^\beta \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \right)^{(20)}$

De esta manera para la interfase entre m y m' tenemos que

$$(\phi^m - \phi^{m'}) = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_{H^+} a_{H^+}^{m'} + u_{Na^+} a_{Na^+}^{m'}}{u_{Na^+} a_{Na^+}^m} \quad (23)$$

donde u es la movilidad del H^+ .

Para la interfase entre m y m'' tenemos que,

$$(\phi^{m''} - \phi^m) = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_{Na^+} a_{Na^+}^m}{u_{H^+} a_{H^+}^m + u_{Na^+} a_{Na^+}^m} \quad (24)$$

Ahora sumaremos los componentes de las diferencias de potencial (21-24) como se encuentra en (17) para obtener la diferencia de potencial total a través de la membrana:

$$E_m = \underbrace{\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^\alpha a_{H^+}^{m''}}{a_{H^+}^\beta a_{H^+}^{m'}}}_{\text{Término de Donnan}} + \underbrace{\frac{RT}{F} \ln \frac{\left(\frac{u_{Na^+}}{u_{H^+}} \right) a_{Na^+}^{m'} + a_{H^+}^{m'}}{\left(\frac{u_{Na^+}}{u_{H^+}} \right) a_{Na^+}^m + a_{H^+}^m}}_{\text{Término de Difusión}} \quad (25)$$

Término de Donnan

Término de Difusión



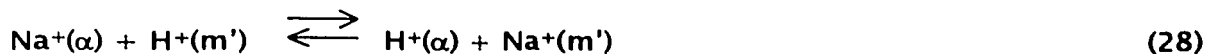
Este es un resultado inadecuado, y no nos provee confianza para encontrar una conexión directa y fácil entre E_m y $a_{H^+}^\alpha$. Sin embargo se pueden llevar a cabo unas importantes simplificaciones. Primero, se combinaran los dos términos en (25) y arreglaremos los parámetros para tener

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{\left(\frac{u_{Na^+}}{u_{H^+}} \right) \left(\frac{a_{H^+}^\alpha a_{Na^+}^{m'}}{a_{H^+}^{m'}} \right) + a_{H^+}^\alpha}{\left(\frac{u_{Na^+}}{u_{H^+}} \right) \left(\frac{a_{H^+}^\beta a_{Na^+}^{m'}}{a_{H^+}^{m'}} \right) + a_{H^+}^\beta} \quad (26)$$

Ahora consideraremos (18) y (19) los cuales se aplicaran simultáneamente. Su suma debería ser cierta:

$$\mu_{Na^+}^\alpha + \mu_{H^+}^{m'} = \mu_{H^+}^\alpha + \mu_{Na^+}^{m'} \quad (27)$$

Esta ecuación es un balance de energía libre para la reacción de intercambio de ión:



Ya que no involucra una transferencia de carga neta, no es sensible a la diferencia de potencial interfacial, teniendo la siguiente constante de equilibrio:

$$K_{H^+, Na^+} = \frac{a_{H^+}^\alpha a_{Na^+}^{m'}}{a_{H^+}^{m'} a_{Na^+}^\alpha} \quad (29)$$



Una expresión equivalente, involucrando el mismo valor numérico de K_{H^+,Na^+} , podría aplicarse a la interfase entre β y m' . Esas relaciones pueden ser sustituidas en (26) para dar

$$E_m = \frac{RT}{F} \text{Ln} \frac{\left(\frac{u_{Na^+}}{u_{H^+}} \right) K_{H^+,Na^+} a_{Na^+}^\alpha + a_{H^+}^\alpha}{\left(\frac{u_{Na^+}}{u_{H^+}} \right) K_{H^+,Na^+} a_{Na^+}^\beta + a_{H^+}^\beta} \quad (30)$$

Ya que K_{H^+,Na^+} y (u_{Na^+}/u_{H^+}) son constante del experimento, es conveniente definir su producto como el *coeficiente de selectividad potenciométrico*, K_{H^+,Na^+}^{pot} :

$$E_m = \frac{RT}{F} \text{Ln} \frac{a_{H^+}^\alpha + K_{H^+,Na^+}^{pot} a_{Na^+}^\alpha}{a_{H^+}^\beta + K_{H^+,Na^+}^{pot} a_{Na^+}^\beta} \quad (31)$$

Si la fase β es la solución interna de relleno (de composición constante) y la fase α es la solución problema, entonces el potencial de la celda es

$$E = \text{constante} + \frac{RT}{F} \text{Ln} (a_{H^+}^\alpha + K_{H^+,Na^+}^{pot} a_{Na^+}^\alpha) \quad (32)$$

Esta expresión nos dice que el potencial de celda es sensible a las actividades tanto de Na^+ y H^+ en la solución problema y que el grado de selectividad entre esas especies es controlado por K_{H^+,Na^+}^{pot} . Si es bastante pequeña como para que el producto $K_{H^+,Na^+}^{pot} a_{Na^+}^\alpha$ sea mucho más pequeño que a_{H^+} , entonces la membrana



responde exclusivamente a H^+ . Cuando esta condición es aplicada, el intercambio de carga entre las fases α y m' es completamente dominada por los H^+ .

La construcción de un electrodo de ion selectivo es muy similar a la de un electrodo de vidrio, con una membrana que envuelve una media celda de referencia interna que se debe medir en comparación con una referencia externa. (La referencia interna a veces se puede sustituir por una conexión metálica) El potencial de respuesta, E , del electrodo está dado por una ecuación de Nernst Modificada llamada *Ecuación de Nikolsky*, que toma en cuenta que, además de la especie principal A de carga z_a , existen otros iones, B, C, etcétera, que contribuyen al potencial: (Esta es la misma ecuación (32) que se dedujo para el electrodo de vidrio, sólo que aplicado para otras especies " i ")

$$E = \text{constante} + \frac{0.059}{z_a} \text{Log} \left[a_a + K_{pot}^{A,B} (a_b)^{z_a / z_b} + K_{pot}^{A,C} (a_c)^{z_a / z_c} + \dots \right] \quad (33)$$

Las constantes K_{pot} son los coeficientes de selectividad potenciométricos y como ya se menciono representan los efectos relativos de los diversos iones sobre el potencial y depende la concentración de la especie que interfiere.



8) BIBLIOGRAFÍA

- 1) E. M. Genies and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109-128
- 2) A. F. Diaz and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111-114
- 3) Shaolin Mu, Jinqing Kan, *Synthetic Metals*, 98 (1998) 51-55
- 4) Eiichi Shoji and Michael S. Freund, *J. Am., Chem., Soc.*, 123(2001)3383-3384
- 5) Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan, *Sensors and Actuators*, 71(2000)118-122
- 6) Patricia Díaz A., Alejandro Baeza, Submitted, Diseño y caracterización de un microelectrodo polimérico de pH.
- 7) V. N. Andreev, *Russian Journal of Electrochemistry*, 37(2001)605-611
- 8) V. N. Andreev, *Russian Journal of Electrochemistry*, 37(2001)612-614
- 9) J. F. Coetzee, *J. Phys. Chem.*, 66(1962)89
- 10) James S. Fritz, *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents*, Allyn and Bacon, Inc., Boston.
- 11) Douglas A. Skoog, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill.
- 12) I. M. Kolthoff, M. K Chantooni, Jr., and Sadhana Bhowmik, *Anal. Chem.*, 39(1967)315-320
- 13) I. M. Kolthoff, M. K Chantooni, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, (1965)4428-4436
- 14) Alejandro Baeza, José Luis Ortiz, Ignacio González, *J. Electroanal. Chem.*, 429(1997)121-127
- 15) Wilson Darío Córdoba Vega, Tesis que para obtener el título de QFB, Electroreducción de metronidazol en acetonitrilo a pH alcalino, 1998, Facultad de Química, UNAM.
- 16) I. González, H. Sánchez, Estudio electroquímico de ferroceno en acetonitrilo con técnicas estacionarias, *Rev. Soc. Mex.*, 36(1992)81.



- 17) José Alejandro Baeza Reyes, Tesis, Doctorado en Ciencias Químicas, Control del Mecanismo de Electrorreducción de moléculas orgánicas por imposición del nivel de acidez en medios apróticos, Facultad de Química, UNAM, (1997).
- 18) José Luis Ortiz Aparicio, Tesis que para obtener el título de Químico, Estudio sistemático de los procesos de reacción en electroquímica analítica, dos ejemplos: Oxidación de glutation en medio acuoso y Reducción de nitroderivados en acetonitrilo a pH impuesto, (2000), Facultad de Química, UNAM.
- 19) Daniel C. Harris, Análisis Químico Cuantitativo, Grupo editorial Iberoamericana
- 20) Allen J. Bard, Electrochemical Methods, fundamentals and applications, John Wiley & Sons.