



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DETERMINACIÓN DE NIVEL DE ACIDEZ Y CARBÓN INORGÁNICO  
TOTAL POR MÉTODOS MICROELECTROANALÍTICOS EN MEDIO  
MARINO SIMULADO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Julian Castañeda Corzo**



**Ciudad Universitaria, CDMX, 2018**



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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: Profesor: José Alejandro Baeza Reyes**

**VOCAL: Profesor: José de Jesús García Valdés**

**SECRETARIO: Profesor: Arturo de Jesús García Mendoza**

**1er. SUPLENTE: Profesor: Harlem Haydee Cruz Bailón**

**2° SUPLENTE: Profesor: Silvia Patricia Zafra Ramírez**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO ANEXO 3E/F FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM EDIFICIO A 3<sup>ER</sup>  
PISO. CIRCUITO UNIVERSITARIO**

**ASESOR DEL TEMA: DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES**

**SUSTENTANTE: JULIAN CASTAÑEDA CORZO**

# “DETERMINACIÓN DE NIVEL DE ACIDEZ Y CARBÓN INORGÁNICO TOTAL POR MÉTODOS MICROELECTROANALÍTICOS EN MEDIO MARINO SIMULADO”.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. ANTECEDENTES.....	
2.1 QUÍMICA ANALÍTICA A MICROESCALA TOTAL.....	7
2.2 MICROSENSORES DE ESTADO SÓLIDO TUNGSTENO Y PANI.....	8
2.3 MICROVALORACIONES VOLUMÉTRICAS CON MATERIALES DE BAJO COSTO	18
2.4 MICROVALORACIONES COULOMBIMÉTRICAS.....	21
2.5 PROCESO FARÁDICO.....	23
2.6 QUÍMICA DEL SISTEMA $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ EN DISOLUCIÓN ACUOSA.....	25
2.7 MEDIO MARINO SIMULADO Y AMORTIGUADORES A FUERZA IÓNICA FIJA.....	32
2.8 COULOMBIMETRÍA APLICADA A MEDIOS MARINOS.....	33
3. OBJETIVO E HIPÓTESIS.....	36
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	
4.1 MICRO-ISE. TUNGSTENO Y PANI.....	37
4.2 CALIBRACIÓN. ECUACIÓN DE NIKOLSKY.....	38
4.3 CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE CARBONATOS EN MEDIO CONTROLADO Y EN MEDIO MARINO SIMULADO.....	38
4.4 VALORACIONES COULOMBIMÉTRICAS CON MONITOREO MICROPOTENCIOMÉTRICO EN MEDIO CONTROLADO Y EN MEDIO MARINO SIMULADO.....	39
5. RESULTADOS	
5.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS ELECTROSÍNTESIS.....	41
5.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS POTENCIOMETRÍA.....	46
5.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS COULOMBIMETRÍA.....	53
6. CONCLUSIONES.....	59

## Abreviaturas

<b><math>z_i</math></b>	Carga de la especie i
<b><math>r^2</math></b>	Coefficiente de correlación
<b><math>C_o</math></b>	Concentración analítica [ $\text{molL}^{-1}$ ]
<b><math>K_a</math></b>	Constante de disociación ácida
<b>F</b>	Constante de Faraday ( $96458\text{Cmol}^{-1}$ )
<b>R</b>	Constante universal de los gases ideales ( $8.3144\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
<b><math>\Delta E</math></b>	Diferencia absoluta de potencial
<b>EA</b>	Electrodo auxiliar
<b>QRE</b>	Electrodo de cuasi-referencia o pseudo-referencia
<b>ER</b>	Electrodo de referencia
<b>EI</b>	Electrodo indicador
<b><math>e^-</math></b>	Electrón
<b>F</b>	Formalidad de una disolución [ $\text{molL}^{-1}$ ]
<b>n</b>	Número de partículas intercambiadas
<b>Ox</b>	Oxidante
<b>PANI</b>	Polímero de anilina, polianilina
<b><math>\bar{\mu}_i^{(disolvente)}</math></b>	Potencial electroquímico de la especie i en la fase disolvente
<b><math>E_{in}</math></b>	Potencial de inicio de barrido voltamperométrico [V]
<b><math>E_\lambda</math></b>	Potencial de inversión de barrido voltamperométrico [V]
<b><math>E^0</math></b>	Potencial normal de un par redox
<b><math>\mu_i^{(disolvente)}</math></b>	Potencial químico de la especie i en la fase disolvente
<b>QAMT</b>	Química analítica a microescala total
<b>Red</b>	Reductor
<b>T</b>	Temperatura [K]
<b>V</b>	Volumen [mL]

# 1.Introducción

El aumento de CO<sub>2</sub> antropomórfico es una de las grandes causas del cambio climático que experimentamos hoy en día. Dicho fenómeno es algo que constantemente afecta a la humanidad entera y, desde luego, es un asunto que nos concierne a todos. Por su propia naturaleza, el mar actúa como una gran y efectiva disolución amortiguadora, disolviendo gran parte de este gas que es producido por la actividad humana. El mar forma ácido carbónico junto con otros productos de reacciones colaterales que ocurren al momento de que el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) entra en contacto con el agua de mar, librando a la atmosfera de una gran parte de este gas. Sin embargo, este suceso trae diversas consecuencias. Una de ellas, de singular importancia, es la emanada del aumento en la concentración de las especies derivadas de la reacción de CO<sub>2</sub> en el agua de mar, que ha llevado a diversos cambios en el ecosistema marino. Tal como la desaparición de los corales marinos, especies constituidas por carbonato de calcio que, conforme aumenta el nivel de acidez del agua marina, se disuelven hasta llegar al punto de su desaparición total.

Cambios drásticos de niveles de acidez en el agua de mar también pueden ocasionar la desaparición de especies marinas de otro tipo, ya que la vida marina vive en intervalos específicos de pH y, en caso de que el nivel de acidez del mar se desplace fuera de este intervalo, la vida marina como se conoce hoy en día podría desaparecer. Frenar estos cambios en el ecosistema marino hoy en día parece una tarea casi imposible y negar el hecho de que ocurre tal cosa no es una opción. Por ello es de gran importancia continuar las investigaciones que implican el monitoreo y determinación de los niveles de acidez en los medios marinos.

Al experimentar con nuevas metodologías, y sensores más precisos para las determinaciones de pH, alcalinidad y carbón inorgánico total en dichos medios, es posible crear bases de datos más confiables. Esto puede ayudar a sostener la afirmación de que el cambio en los niveles de acidez del mar puede conducir a los drásticos cambios climáticos que se experimentan hoy en día. Para, finalmente, proponer iniciativas y estrategias a nivel mundial que logren disminuir

significativamente el aumento de los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera, producido por la actividad humana.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Química Analítica a Microescala Total

La química analítica a microescala total (QAMT) es un recurso para realizar análisis químicos empleando metodologías alternas a las propuestas en procedimientos estandarizados, rodeada por conceptos acerca del uso de materiales de bajo costo y volúmenes pequeños de muestra ( $v \leq 0.5\text{mL}$ ). La QAMT es considerada hoy en día un área de investigación prioritaria en las diversas ramas de la química ya que presenta un menor consumo de reactivos y, por consecuencia, una disminución en la generación de residuos. Esto implica una economía en el tratamiento de los mismos e, incluso, en el análisis o síntesis de nuevos productos o nuevas sustancias.

En el documento “Química Analítica a Microescala Total”<sup>1</sup>, se exponen las diversas características, ventajas y requerimientos para realizar química a microescala total. Se presentan diversos beneficios que aporta el desarrollar una metodología aplicada a tales condiciones, tales como, una disminución en costos, generación de residuos, riesgo y tiempo de operación, así como la facilidad de transporte de equipos de medición para trabajo de campo. Sin duda, la QAMT es un área de oportunidad, tanto en los laboratorios de investigación, como en las aulas de docencia, para contribuir, en buena medida, a todas las causas antes mencionadas.

Al implementar sistemas de monitoreo a microescala total en los niveles de licenciatura, es posible obtener un número mayor de resultados durante las prácticas de laboratorio. De esta forma se incrementa la posibilidad de mejorar significativamente el aprendizaje de un grupo de alumnos de la carrera de química, considerando que cada estudiante puede trabajar con su propio equipo de medición. Hoy en día, en muchas Instituciones de Educación Superior en el mundo, el número de alumnos crece considerablemente cada año. En particular, las Universidades públicas no siempre pueden costear equipos de esta índole para que la creciente

---

<sup>1</sup> Alejandro Baeza y Adrián De Santiago. “Química Analítica a Microescala Total”. *La Ciencia más allá del aula*. Facultad de Química. UNAM. 2006.



demanda de alumnos pueda ser satisfecha por lo que la implementación de dichas metodologías se vuelve una opción cada vez más atractiva.

## **2.2 Microsensores de estado sólido Tungsteno y PANI.**

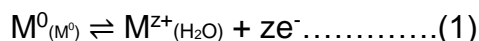
Los electrodos selectivos a iones se han convertido en instrumentos prioritarios en diversos campos de investigación. Son frecuentemente empleados en análisis de tipo clínico y procesos de control de calidad tanto farmacéuticos como industriales. Los sensores selectivos a iones han sido estudiados y caracterizados con cierta profundidad para monitoreo ambiental con el propósito de mejorar las bases de datos existentes con respecto a los cambios climáticos y alteraciones en los ecosistemas. Existen diversos electrodos selectivos a pH que se han desarrollado basados en distintas interacciones en la interface. El electrodo de membrana de vidrio es uno de los más estudiados y frecuentemente más utilizados para determinaciones de acidez. Dicho sensor presenta linealidad en un amplio intervalo de pH y una alta selectividad. Sin embargo, también presenta diversas desventajas. Debido a que es mecánicamente frágil, inestable en altas temperaturas y presenta errores en medios muy alcalinos, su uso se limita en ciertas aplicaciones. Sensores basados en metales y sus óxidos respectivos han presentado buena eficiencia para la determinación de niveles de acidez en distintos medios. Estos electrodos pueden trabajar en ambientes de alta temperatura, no suelen presentar fragilidad mecánica y exhiben la posibilidad de miniaturización abriendo la posibilidad de realizar un monitoreo en condiciones adversas y con volúmenes de muestra pequeños. El sistema tungsteno/óxido de tungsteno ha sido ampliamente estudiado y se ha comprobado su eficiencia como sensor de pH en múltiples escenarios y bajo diversas condiciones.

La Colección de documentos de apoyo<sup>2</sup> publicado por la UNAM con autoría de Dr. Alejandro Baeza Reyes y el Dr. Arturo de Jesús García Mendoza, explica diversos fundamentos de electroquímica. Expone el comportamiento fisicoquímico de un

---

<sup>2</sup>[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC\\_APOY\\_FUNDAMENTOS\\_ELECTROANALITICA\\_2011\\_16333.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC_APOY_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf)

electrodo metálico sumergido en disolución. Explica que, en el caso metal-líquido, se forma una interface que atrae a los electrones del metal y forma el siguiente equilibrio.



Se emplea el subíndice  $M^0$  para el metal, que indica que el metal mismo se encuentra en la fase metálica.

Existe un potencial químico involucrado en cada una de las fases. Se puede definir para el caso de una reacción química en general de la siguiente forma.

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{k \neq i}} \dots\dots\dots(2)$$

De acuerdo con el documento presentado por la administración de manuales y documentos<sup>3</sup> de la Facultad de Química de la UNAM, expone que, para el caso de una reacción electroquímica, se introduce el concepto de potencial electroquímico. Para tal fenómeno se incluye una contribución por parte de un campo eléctrico que produce una migración iónica. El término se denota por el símbolo " $\bar{\mu}_i^\alpha$ " siendo este, el potencial electroquímico de la especie  $i$  en la fase  $\alpha$  y  $\bar{G}$  es la energía libre electroquímica.

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{k \neq i}} \dots\dots\dots(3)$$

El potencial químico y el electroquímico están relacionados por la siguiente ecuación.

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha \dots\dots\dots(4)$$

En donde  $z_i$  es la carga de la especie  $i$ ,  $F\varphi^\alpha$  representa el efecto eléctrico local.

La ecuación (5) es válida para especies que no presentan carga.

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha \dots\dots\dots(5)$$

Existe una relación entre el potencial químico y la actividad de una especie "i" dada por la siguiente ecuación.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \dots\dots\dots(6)$$

Donde  $\mu_i^{0\alpha}$  es el potencial químico estándar y  $a_i^\alpha$  es la actividad de la especie  $i$  en la fase  $\alpha$ .

---

<sup>3</sup> [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CineticadeElectrodo3\\_29609.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CineticadeElectrodo3_29609.pdf)

En el caso donde la fase es pura y la actividad tiene un valor unitario, el potencial electroquímico de una especie será igual al potencial químico estándar, dado por la siguiente expresión.

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{0\alpha} \dots\dots\dots(7)$$

Para electrones de un metal, el cambio en la concentración de  $e^-$  es muy poco apreciable toda vez que estos electrones se encuentran en orbitales energéticos tipo “d” de alta densidad electrónica provenientes de la especie química. Por lo que la pérdida de un electrón es poco apreciable en cuanto a su concentración total. Se tiene la siguiente ecuación que modela dicho fenómeno.

$$\bar{\mu}_e^\alpha = \mu_e^{0\alpha} \dots\dots\dots(8)$$

Puede existir un equilibrio entre fases distintas  $\alpha$  y  $\beta$  para la especie  $i$ , en ese caso la expresión del potencial electroquímico está dado por la siguiente ecuación.

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta \dots\dots\dots(9)$$

Regresando al caso del electrodo metálico sumergido en una disolución, aplicando los conceptos de potencial electroquímico, la ecuación (1)<sup>4</sup> se puede expresar de la siguiente forma.

$$\bar{\mu}_{M^0}^{(M^0)} = \bar{\mu}_{M^+}^{(H_2O)} + n\bar{\mu}_{e^-}^{(M^0)} \dots\dots\dots(10)$$

Al sustituir los términos de acuerdo con las propiedades del potencial electroquímico, la ecuación (10) puede ser reescrita de la siguiente forma.

$$\mu_{M^0}^{0(M^0)} + RT \ln a_{M^0}^{(M^0)} + z_M F \varphi^{M^0} = \mu_{M^{z+}}^{0(H_2O)} + RT \ln a_{M^{z+}}^{(H_2O)} + z_{M^+} F \varphi^{(H_2O)} + n\mu_{e^-}^{0(M^0)} + nRT \ln a_{e^-}^{(M^0)} + z_{e^-} n F \varphi^{(M^0)} \dots\dots\dots(11)$$

Se realizan algunas consideraciones en los siguientes términos.

$$RT \ln a_{M^0}^{(M^0)} = 0 \text{ ya que la actividad del metal es igual a uno.}$$

$$z_M F \varphi^{(M^0)} = 0 \text{ ya que la carga del metal es igual a cero.}$$

$$\mu_{e^-}^{0(M^0)} = \text{constante, la actividad del electrón no varía en el metal.}$$

$$\mu_{M^0}^{0(M^0)} = 0 \text{ El potencial químico estándar de un elemento puro es igual a cero.}$$

---

<sup>4</sup>  $M^0(M^0) \leftrightarrow M^{z+}(H_2O) + z e^-$  ecuación (1)

$nRT \ln a_{e^-}^{(M^0)} = 0$  como se realiza medición potenciométrica sin electrolisis exhaustiva la actividad del electrón es constante e igual a la unidad.

Se puede entonces reducir la ecuación (11) a la siguiente expresión.

$$0 = \mu_{M^+}^{0(H_2O)} + RT \ln a_{M^+}^{(H_2O)} + z_{M^+} F \varphi^{(H_2O)} + z_{e^-} n F \varphi^{(M^0)} + n \mu_{e^-}^{0(M^0)} \dots\dots\dots(12)$$

Se agrupan los términos constantes obteniendo la siguiente expresión.

$$zF(\varphi^{(M^0)} - \varphi^{(H_2O)}) = (\mu_{M^+}^{0(H_2O)} + n\mu_{e^-}^{0(M^0)}) + RT \ln a_{M^{z+}}^{(H_2O)} \dots\dots\dots(13)$$

Despejando el primer término se obtiene la ecuación siguiente.

$$(\varphi^{(M^0)} - \varphi^{(H_2O)}) = \frac{(\mu_{M^+}^{0(H_2O)} + n\mu_{e^-}^{0(M^0)})}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}^{(H_2O)} \dots\dots\dots(14)$$

Se definen los términos de la siguiente forma obteniendo la siguiente ecuación

$$\Delta\varphi_{(M^0)}^{(H_2O)} = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}^{(H_2O)} \dots\dots\dots(15)$$

La ecuación anterior se conoce como la ecuación de Nernst de potencial de electrodo metal | solución.

### a) Tungsteno metálico como sensor de pH

Las publicaciones que se mencionan a continuación sostienen el hecho de que un electrodo construido a base de tungsteno metálico y su correspondiente especie trioxidada, funcionan correctamente como sensor de pH en medios acuosos. Se han reportado diversas técnicas para obtener el óxido y algunas pruebas en las que el sensor fue sometido en condiciones hidrodinámicas y de temperatura extremas, así como su selectividad al transcurrir un largo periodo de tiempo y en diversos intervalos de pH con el propósito de caracterizar al electrodo. Aquellos investigadores que han trabajado con el desarrollo de sensores basados en metales han encontrado y reportado que los electrodos de  $W^0$  y  $WO^3$  trabajan linealmente en distintos intervalos de pH presentando un tipo de comportamiento casi Nernstiano<sup>5</sup>. A continuación, se mencionan algunas publicaciones que han reportado resultados relacionados con el

---

<sup>5</sup> El comportamiento Nernstiano ideal para el óxido de tungsteno va de acuerdo con la ecuación correspondiente  $E = E^0 - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot pH$  que para una temperatura igual a 298K el caso ideal debe presentar una variación de 59.1mV/pH.

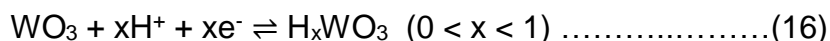
desarrollo de dicho sensor en distintas situaciones con el propósito de caracterizarlo como un electrodo selectivo a iones  $H^+$ .

En el artículo publicado por el *Journal of Electroanalytical Chemistry*<sup>6</sup>, los investigadores hablan acerca de la construcción y caracterización de electrodos selectivos a pH basados en tungsteno y su correspondiente especie oxidada  $WO_3$ , con el objetivo de sustituir al electrodo de vidrio convencional. Mencionan como el tungsteno presenta una superficie química compleja cuyo comportamiento anódico exhibe una dependencia de pH muy compleja. Comentan acerca de los diversos tipos de electrodos selectivos a iones  $H^+$  basados en el óxido de tungsteno y algunas de las preparaciones del sensor. Afirman que se puede obtener el producto deseado dejando al metal en una disolución alcalina, de igual forma realizando una oxidación electroquímica empleando la técnica de voltamperometría cíclica (VC). Los autores afirman que las aplicaciones de electrodos metálicos basados en tungsteno y estudios acerca de su desarrollo como sensor de pH, comparados con sensores de sus óxidos respectivos, han sido reportados con rareza. Informan en sus resultados el ajuste lineal de la calibración del electrodo metálico y el electrodo basado en el óxido de tungsteno. Ambos presentan un comportamiento casi Nernstiano con pendiente igual a  $-51.9\text{mV/pH}$  para el electrodo metálico y  $-56.8\text{mV/pH}$  en el caso del sensor basado en óxidos. Notan el hecho de que, para su estudio, el tungsteno prístino presentó una correlación lineal más cercana a uno con un coeficiente  $R^2=0.999$  comparado con el electrodo de óxido del mismo metal cuyo  $R^2=0.996$  en un intervalo de pH de 4 a 9.18. El estudio contempla someter ambos electrodos a diversas situaciones midiendo el potencial presentado en función de temperatura y la estabilidad de la respuesta en que presentan cuando se someten bajo efectos hidrodinámicos por un intervalo tiempo. Finalmente evalúan la repetibilidad del sensor a lo largo de periodos largos (días). Basados en sus resultados, los investigadores concluyen que el electrodo de tungsteno metálico demuestra eficiencia para monitoreo el de pH a largo plazo considerando la carencia de sensibilidad a efectos hidrodinámicos, estabilidad por largo tiempo y buena selectividad a iones  $H^+$

---

<sup>6</sup>Yi Zhang Wen y Xiao-Ping Wang. "Characterization and application of a metallic tungsten electrode for potentiometric pH measurements" *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vols. 714-715. 1° de febrero de 2014, pp. 45-50

Otros estudios demuestran que los óxidos de tungsteno son responsables por la selectividad de los iones hidrogeno solvatados. En el caso particular del WO<sub>3</sub> el intercambio protónico en la superficie del óxido y su respectivo cambio de estado de oxidación puede ser descrito por la siguiente ecuación.



La publicación por parte de *Electrochimica Acta*<sup>7</sup> presenta un trabajo donde se expone que, de acuerdo con la ecuación anterior, “la dependencia del potencial en los electrodos de WO<sub>3</sub> está ligado a la intercalación y desintercalación de iones en la capa de óxido.” Por otro lado, confirma el hecho de que la sencilla intercalación de protones dentro de la estructura cristalina de WO<sub>3</sub>, va de acuerdo con la existencia de fases estequiométricas y cristalinas de este oxido con los protones intercalados en su estructura. De acuerdo con la ecuación (16) los investigadores proponen, para la interacción en una sola fase, un potencial de electrodo que puede ser descrito por la siguiente ecuación de Nernst modificada.

$$E = E^0 - \frac{R^*T}{x^*F} \ln \frac{a(\text{HWO}_3)_{(s)}}{a(\text{WO}_3)_{(s)} * a(\text{H}^+)^x} \dots\dots\dots(17)$$

$$E = E^0 - \frac{R^*T}{x^*F} \ln \frac{a(\text{HWO}_3)_{(s)}}{a(\text{WO}_3)_{(s)}} - \frac{R^*T}{x^*F} \ln \frac{1}{a(\text{H}^+)^x} \dots\dots\dots(18)$$

$$E = K_{\text{WO}_3}^0 - \frac{2.303 * R^*T}{F} \text{pH} \dots\dots\dots(19)$$

En donde E es el potencial medido, E<sub>WO<sub>3</sub></sub><sup>0</sup> es el potencial estándar presentado cuando la actividad de iones H<sup>+</sup> es igual a 1. R es la constante de los gases igual a 8.314JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, T la temperatura, z es el valor de carga iónica de la especie. F la constante de Faraday igual a 96487.34Cmol<sup>-1</sup>. 2.303 es un factor de conversión utilizado para el cambio de Ln a Log<sub>10</sub>. A una temperatura igual a 298K la ecuación (4) se lee de la siguiente forma.

$$E = K_{\text{WO}_3}^0 - 59.1\text{mV/pH} \dots\dots\dots(20)$$

Lo que significa que la variación de potencial en un electrodo ideal de WO<sub>3</sub> se caracteriza por una correlación lineal cuya pendiente es igual a -59.1mV/pH. El trabajo

---

<sup>7</sup> Pedro Salazar, Francisco J. Garcia-Garcia, Francisco Yubero & Jorge Gil-Rostra. (2016, febrero 9). Characterization and application of a new pH sensor based on magnetron sputtered porous WO<sub>3</sub> thin films deposited at oblique angles. *Electrochimica Acta*, 193, pp.24-31.

expone la caracterización de su propio electrodo y presenta una respuesta casi Nernstiana con pendiente igual a  $-57.72\text{mV/pH}$  y un coeficiente de correlación  $R^2=0.998$ . Atribuyen las desviaciones al valor teórico a las distintas morfologías, composiciones y estructuras de las películas de óxido. Explica que la dependencia de fase se relaciona con la falta de espacio para el movimiento iónico dentro de la estructura cristalina. Esto se da especialmente en la fase monoclinica de  $\text{WO}_3$ , en donde, a diferencia de la fase tipo perovskita, los iones  $\text{H}^+$  pueden difícilmente intercalarse.

Por otro lado, se publica en la revista *Physica Status Solidi A*<sup>8</sup> un trabajo que igual expone las propiedades de distintos óxidos de tungsteno como sensores de pH. El artículo profundiza un poco más acerca de las fases presentes en la producción de películas macroscópicas de  $\text{WO}_3$ . La fase monoclinica de baja-temperatura se presenta en intervalos de  $-150$  a  $-50^\circ\text{C}$ . De  $-50$  a  $17^\circ\text{C}$  se presenta una fase triclinica y en un intervalo de  $17$  a  $330^\circ\text{C}$  se presenta una fase monoclinica a temperatura ambiente. Presenta incluso información acerca de las fases presentes a altas temperaturas. La fase ortorrómbica presente en un intervalo de  $330$  a  $740^\circ\text{C}$  y la tetragonal obtenida a temperaturas mayores a  $740^\circ\text{C}$ . Preparan la película de óxido empleando una técnica electroquímica realizando barridos de potencial en medio ácido en un intervalo de  $+1$  a  $+2\text{V}$  utilizando el electrodo estándar de hidrógeno como ER. Presentan la ecuación que modela la propiedad del óxido de tungsteno como sensor de pH<sup>9</sup>. Profundizan diciendo que para  $x=0$  se forma una capa tipo perovskita pero sin el catión metálico en el centro. Dicho comportamiento también ha sido identificado en compuestos de renio oxidado ( $\text{ReO}_3$ ), especie que puede presentar conductividad metálica a temperatura ambiente. Valores mayores de  $x$  llevan a estructuras defectuosas tipo perovskita hasta un valor de  $x=1$  en donde se obtiene la estructura antes mencionada, pero sin defectos. Observan que el electrodo obtenido en su laboratorio presenta selectividad en un intervalo de pH de  $1.00$  a  $7.00$  y que una extensión hacia valores más alcalinos puede lograrse. Sin embargo, notan que una

---

<sup>8</sup> Stefanie Drensler, Sarah Walkner, Cezarina Cela Mardare & Achim Walter Hassel. (2014, febrero 7). On the ph-sensing properties of differently prepared tungsten oxide films. *Physica Status Solidi, A*, pp.1-6.

<sup>9</sup>  $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + xe^- \Leftrightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x < 1$ )

larga exposición del electrodo al medio alcalino debe ser evitada debido a que la especie  $WO_3$  comienza a transformarse en  $WO_4^{2-}$  y, por lo tanto, el sensor pierde selectividad. A diferencia de los trabajos antes mencionados, en este proyecto, los investigadores emplean una película de Nafión<sup>10</sup> para recubrir el óxido generado. Dicha especie aporta beneficios al sensor, entregando protección y un cambio de intervalo de trabajo de pH hacia la región alcalina.

### **b) Polianilina como sensor de pH.**

Los polímeros orgánicos conductores despertaron un gran interés cuando se descubrieron sus propiedades eléctricas. Es reconocido que el estudio moderno de la conducción eléctrica en polímeros conjugados comenzó en 1977 con la publicación de un grupo de investigadores de la Universidad de Pennsylvania, describiendo la contaminación de poliacetileno<sup>11</sup>. Las ventajas de la *polianilina* son: su fácil síntesis en medios acuosos ácidos, el monómero es de bajo costo, alta estabilidad, y solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos. Un trabajo presentado por la revista *Journal of Colloid and Interface Science*<sup>12</sup> resume acerca de algunas aplicaciones poco comunes para sensores de pH hablando de algunos investigadores innovadores. Menciona como un equipo de trabajo desarrolla un sensor basado en una venda para monitoreo de pH en tiempo real en heridas. También declara como otro equipo desarrolla un sensor basado en un textil para el monitoreo del pH en áreas de sudoración. Sugieren una correlación entre el nivel de acidez de la piel y el grado de evaporación de sudor. Específicamente el trabajo antes mencionado se enfrenta al problema de desarrollar un electrodo selectivo basado en polianilina con algunas propiedades de flexibilidad. Con el propósito de verificar si el polímero en condiciones de deformación funciona igual que en estado normal. Sintetizan el producto de forma

---

<sup>10</sup> El nafión es un copolímero-fluoropolímero sulfo tetrafluoroetileno y es la primera clase de polímeros sintéticos con propiedades iónicas llamados ionómeros. La propiedad iónica del nafión proviene de la incorporación de grupos funcionales tipo éter perfluorovinílicos con terminaciones sulfonadas. Empleando una estructura base de tetrafluoroetileno (teflón).

<sup>11</sup> "History of conductive polymers". J. Cambell Scott. IBM Almaden Research Center, San José CA.

<sup>12</sup> Jo Hee Yoon, Seok Bok Hong, Seok-Oh Yun, Seok Jae Lee, Tae Jae Lee & Kyoung G. Lee. (2016, noviembre 9). High performance flexible pH sensor based on polyaniline nanopillar array electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, pp.53-58.



electroquímica realizando barridos de potencial empleando VC. Depositaban el producto en una superficie de oro/titanio durante 30 ciclos en un intervalo de -0.1 a +0.8V. Reportan una curva de calibración  $E=f(\text{pH})$  para el electrodo en estado normal y el electrodo deformado (doblado). Presentan una curva en un intervalo de pH de 2.09 a 12.0 con una respuesta lineal tipo Nernst, una variación de 60.3mV/pH y un coeficiente de correlación  $R^2=0.9943$ . Concluyen que efectivamente logran obtener el sensor deseado, lineal en un amplio intervalo de pH y funciona incluso al deformarse. Todo esto indica que un sensor basado en dicho polímero orgánico puede presentar aplicaciones interesantes debido al hecho de que puede ser sujeto a deformaciones sin perder la sensibilidad.

El documento “Polímeros conductores inteligentes”<sup>13</sup>, comenta que en el año 2000 los químicos Allan J. Heeger, Hideki Shirakawa y Alan G. MacDiarmid recibieron el Premio Nobel por sus trabajos en la síntesis de polímeros electroconductores<sup>14</sup>. Menciona como en 1910, dos investigadores, Green y Woodhead<sup>15</sup>, caracterizaron a mayor profundidad la *polianilina* en términos de los productos de la oxidación-reducción de este compuesto. De igual forma, presenta la electrosíntesis de dicho producto por diversos métodos y su posterior caracterización como sensor de pH en un medio acuoso. Tras la explicación de la construcción del microelectrodo, muestra el resultado que define el hecho de que dicho electrodo funciona correctamente como EI de pH. Se presenta entonces un gráfico del potencial indicado por el electrodo de PANI en función de valores de pH conocidos. Asimismo, muestra un gráfico con una relación y comportamiento lineal casi Nernstiano, una variación de -59.4mV/pH y un coeficiente de correlación  $R^2=0.9998$ .

---

<sup>13</sup> Dr. Alejandro Baeza, Alejandro. “Polímeros conductores inteligentes”. Departamento de Química Analítica. Facultad de Química. UNAM. 2000

<sup>14</sup>En 2000, MacDiarmid, Heeger y Shirakawa recibieron el Premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores. MacDiarmid permaneció en la Universidad de Pennsylvania para el resto de su carrera. Shirakawa regresó a Japón para continuar la investigación del poliacetileno en el Instituto de Ciencia de Materiales de la Universidad de Tsukuba, y en 1982 Heeger se instaló en la Universidad de California, Santa Bárbara, con la idea de iniciar un departamento de materiales.

<sup>15</sup>Arthur George Green y Arthur Edmund Woodhead. “Aniline-black and allied compounds”. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. Vol. 97. 1910. Describe la síntesis y caracterización de películas flexibles independientes y formas en polvo de polianilina base, la forma totalmente oxidada de polianilina, mediante la oxidación de base de esmeralina con ácido cloroperbenzoico.

Por otro lado, en 2002 se publicó en el *Journal of Electroanalytical Chemistry*<sup>16</sup>, un artículo que reporta una reacción de polimerización por medio de VC. Se sintetiza en condiciones ácidas a una velocidad de barrido igual a 50mV/s. Emplean para dicho proceso una celda electroquímica convencional de tres electrodos, empleando como El un electrodo de carbón vítreo, un electrodo saturado de calomel<sup>17</sup> como ER y otro electrodo de carbón vítreo como EA. Se propone un método de síntesis con materiales y celdas electroquímica convencionales. De igual forma, los autores reportan el gráfico de la respuesta de potencial en función del valor de pH para el electrodo de *polianilina*, presentando una respuesta lineal y caracterizan al electrodo de manera espectrofotométrica.

El artículo publicado en 2013 por el *Journal of Modern Education*<sup>18</sup>, muestra la construcción de microsensores para Potenciometría construidos con materiales de fácil adquisición y bajo costo. El trabajo expone la manera de obtener *polianilina* sobre una pequeña barra de grafito para dibujar aplicando un potencial directo de 9V. Reporta la caracterización del electrodo en cuestión presentando la gráfica del potencial obtenido por el electrodo en función del valor de pH de la muestra. Se reporta una respuesta de tipo Nikolsky de pendiente igual a -51.6mV/pH, y un coeficiente de correlación muy cercano a uno ( $R^2=0.9998$ ).

Un artículo publicado en 2004 en la *Revista Chilena de Educación Científica*<sup>19</sup>, expone diversas curvas de titulación ácido-base utilizando materiales de bajo costo y electrodos indicadores como *polianilina* y tungsteno. Empleando un micro ER de  $Cu^0|Cu(NO_3)_2||$ , el equipo de investigación calibró ambos electrodos para obtener la ecuación de tipo Nikolsky. Finalmente se comparan los resultados obtenidos con el electrodo de PANI y con el electrodo de vidrio convencional, al realizar un procedimiento de titulación ácido-base. La figura 1 muestra los resultados de dicha

---

<sup>16</sup> Lindfors, T. & Ivaska, A. 2002. "pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 531, pp.43-52.

<sup>17</sup> Electrodo saturado de Calomel: Electrodo basado en la reacción entre mercurio metálico y cloruro de mercurio

<sup>18</sup> Lilia Vierna García, Arturo García-Mendoza y Alejandro Baeza Reyes. "Microscale Analytical Potentiometry: Experimental Teaching with Locally Produced Low-Cost Instrumentation". *Journal of Modern Education Review*, ISSN 2155-7993, USA May 2013, Volume 3, No. 5, pp. 407-415 Academic Star Publishing Company, 2013

<sup>19</sup> "Titulaciones ácido-base a microescala química usando microsensores de pH y microelectrodo de referencia: adquisición de datos con nuevas tecnologías"<sup>19</sup> cuyos autores son Juan Vargas M., Alejandro Baeza, Tatiana Urzúa Ll., Jorge Rodríguez B., Liztethly Cáceres J. *Revista Chilena de Educación Científica*

evaluación y se observa que ambas curvas obtenidas son sumamente similares por lo que es posible concluir que el electrodo de *polianilina* funciona como un EI de pH con la misma respuesta que un electrodo de vidrio convencional.

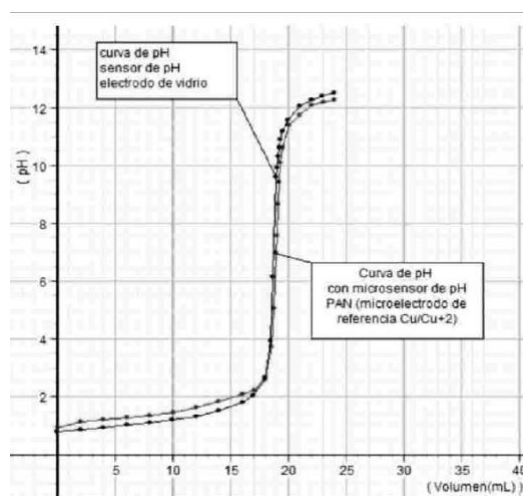


Fig.1. Comparación de resultados con dos sensores de pH (electrodo de vidrio y PANI). Tomado de referencia 15

### 2.3 Microvaloraciones volumétricas con materiales de bajo costo.

La fabricación de una microbureta puede realizarse utilizando una jeringa de insulina de 1.0mL, acoplado un agitador y un soporte. La publicación “Microbureta a Microescala Total para Titulometría”<sup>20</sup> expone una comparación entre tales instrumentos construidos en el laboratorio de capacidades iguales a 1.0 y 2.0mL respectivamente, contra las buretas convencionales de 10.0mL y 25.0mL obtenidas de fabricantes de material para análisis químico. Para el trabajo, el investigador realiza la normalización de una disolución de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio previamente estandarizado como agente titulante, empleando las microburetas de 1.0 y 2.0mL y las convencionales de 10.0 y 25.0mL. El autor aplica un análisis estadístico

<sup>20</sup> Alejandro Baeza: “Microbureta a Microescala Total para titulometría”. *Revista Chilena de Educación Científica* 1[2] (2003) 4-7.

Sitio web: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento\\_de\\_apoyo:MICROBURETA\\_2160.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo:MICROBURETA_2160.pdf)

a los datos y el trabajo concluye que efectivamente las microburetas permiten realizar análisis titulométrico con una precisión aceptable.

En la publicación “Titulaciones ácido-base: potenciométricas a microescala total con microsensors de pH y de referencia de bajo costo”<sup>21</sup>, se exponen los resultados obtenidos de la realización de diversas curvas de titulación ácido-base empleando una metodología basada en la QAMT. El investigador utiliza una microbureta empleando un EI de tungsteno y un ER de  $\text{Cu}^0|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2||$ . Calibra el electrodo para obtener la ecuación de potencial en función del valor de pH para, finalmente, comparar los resultados obtenidos titulando a microescala y a escala convencional. Se muestra en la figura 2 a) un esquema para la construcción de la micro celda electroquímica. La figura 2 b) muestra la curva reportada en donde se compara el electrodo de tungsteno contra el electrodo de vidrio en una titulación de biftalato de potasio utilizando hidróxido de sodio como titulante. Se presentan valores de pH obtenidos a partir de la calibración del electrodo.

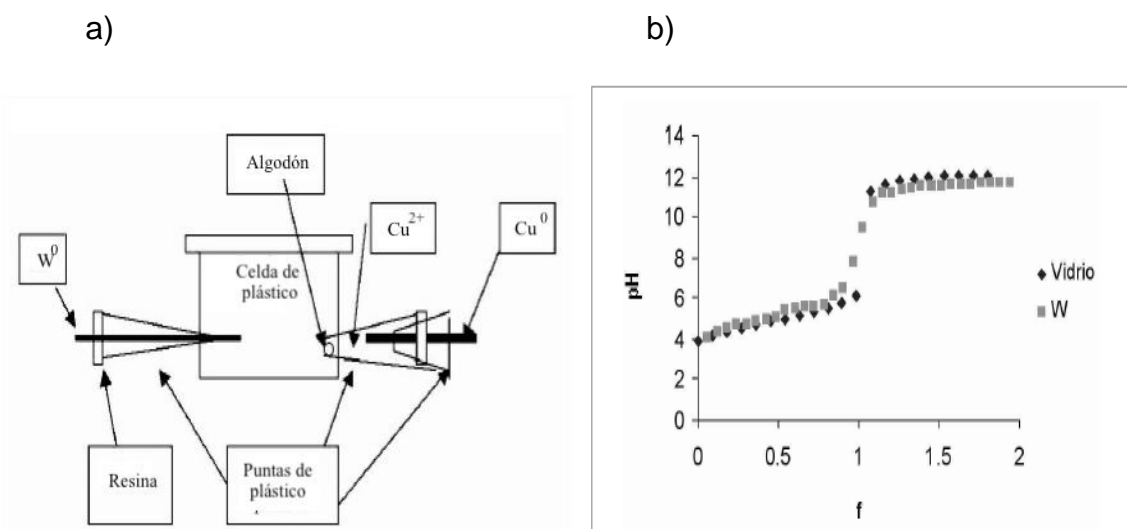


Fig.2 a) Esquema microcelda para valoraciones utilizando microelectrodos de referencia y trabajo a partir de materiales de bajo costo. b) curva comparativa  $\text{pH}=f(v)$  de EI de vidrio contra EI de tungsteno. Tomado de referencia 17

<sup>21</sup> Alejandro Baeza. 2003. Titulaciones ácido-base: potenciométricas a microescala total con microsensors de pH y de referencia de bajo costo. Revista Chilena de Educación Científica, 1, [2], pp.16-19.

Se concluye que efectivamente se puede titular a microescala empleando materiales de bajo costo y fácil adquisición, obteniendo resultados comparables con aquellos entregados por métodos convencionales. Se muestra en la figura 3, para finalizar esta sección, una fotografía del sistema de microtitulaciones volumétricas empleando materiales antes mencionados. La microbureta fue construida directamente en el laboratorio empleando una jeringa de insulina. Se utiliza un ventilador de unidad de computadora con una barra de agitación pegada para cumplir la función de agitador magnético y una estructura a base de acrílico que sostiene la jeringa.

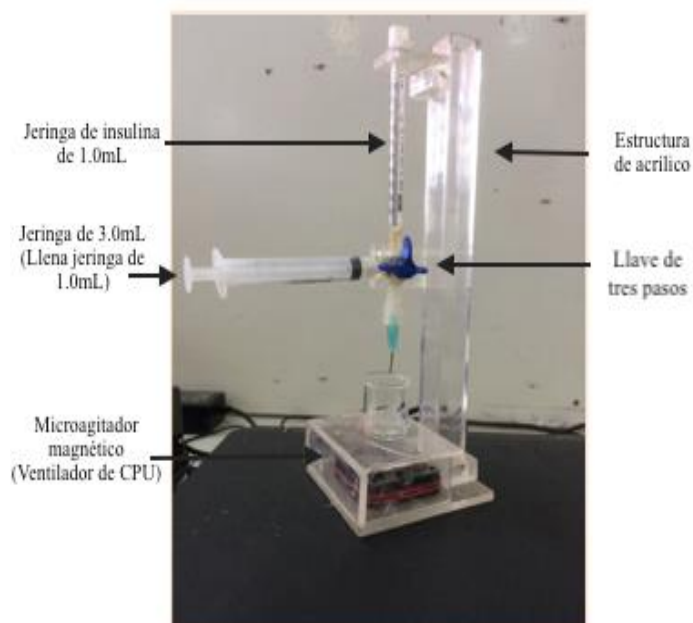
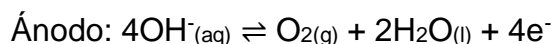
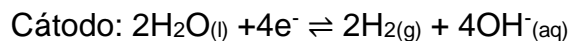


Fig. 3. Microbureta montada sobre microagitador magnético conformando el sistema de microtitulación volumétrica empleando materiales de bajo costo.

## 2.4 Microvaloraciones coulombimétricas.

En general, las valoraciones coulombimétricas están basadas en las leyes de electrólisis de Faraday. Al aplicar un valor de corriente por un determinado tiempo, es posible obtener la carga asociada a la reacción. Tal magnitud está asociada a la cantidad de sustancia presente en una muestra. El artículo publicado por la Revista Cubana de Química<sup>22</sup> explica el fundamento teórico y expone: *“las valoraciones coulombimétricas ácido-base se fundamentan en la electrogeneración de los iones titulantes H<sup>+</sup> o bien OH<sup>-</sup> a partir de la electrólisis de una disolución acuosa en presencia de un electrolito química y electroquímicamente inerte”*. Frecuentemente, el gran problema que acarrea esta técnica electroquímica a un nivel convencional es el empleo de electrodos de platino y equipos de alto costo como potenciostatos y galvanostatos. Uno de los objetivos de las microvaloraciones coulombimétricas, sin duda, es la creación y diseño de metodologías y equipos análisis empleando materiales que apliquen a la QAMT.

Las reacciones de electrólisis presentes durante un proceso coulombimétrico son las siguientes:



Al conocer estas reacciones podemos utilizar el EI a conveniencia generando el titulante ideal para la valoración en cuestión. Hoy en día es posible realizar una valoración coulombimétrica a microescala, utilizando una celda de capacidad de 1.0mL de material de vidrio. Se coloca, por medio de un algodón, una unión líquida en la intersección de las dos celdas que conforman una celda coulombimétrica. Se realiza la electrólisis con dos barras de grafito comunes para dibujo y un convertidor de voltaje de marca comercial. Se acopla un sistema de monitoreo micropotenciométrico

---

<sup>22</sup> Alejandro Marín Medina, Arturo García Mendoza, Adrián de Santiago Zarate y Alejandro Baeza Reyes. “Diseño, construcción y caracterización de titulaciones microcoulombimétricas ácido-base con monitoreo visual y micropotenciométrico: Aproximación metrológica”. *Revista Cubana de Química*. Vol. XXVI, núm. 2, enero-mayo, 2014, pp. 126-136 Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba.

utilizando los microelectrodos de tungsteno como EI y el ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$ . Todo ello conectado a un multimedidor de voltaje coordinado a un programa de computadora que es capaz de registrar los valores de potencial obtenidos en tiempo real.

La figura 4 presenta una fotografía que ilustra distintas celdas coulombimétrica en varios tamaños para ejemplificar que se puede realizar esta técnica en diferentes volúmenes e incluso con materiales de menor fragilidad como el plástico.

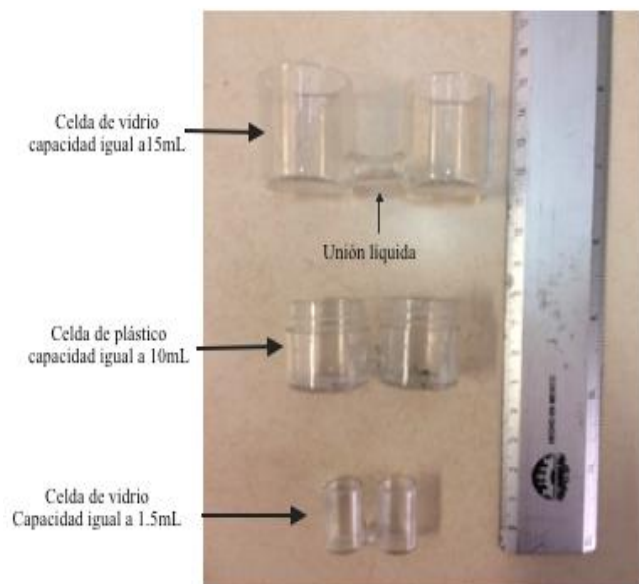


Fig. 4. Diversas celdas coulombimétricas presentando distintas capacidades y materiales.

La figura 5 ilustra la celda coulombimétrica de menor capacidad con el sistema de electrodos, tanto los de grafito para la electrogeneración del titulante, como los electrodos indicador y referencia para el monitoreo potenciométrico.

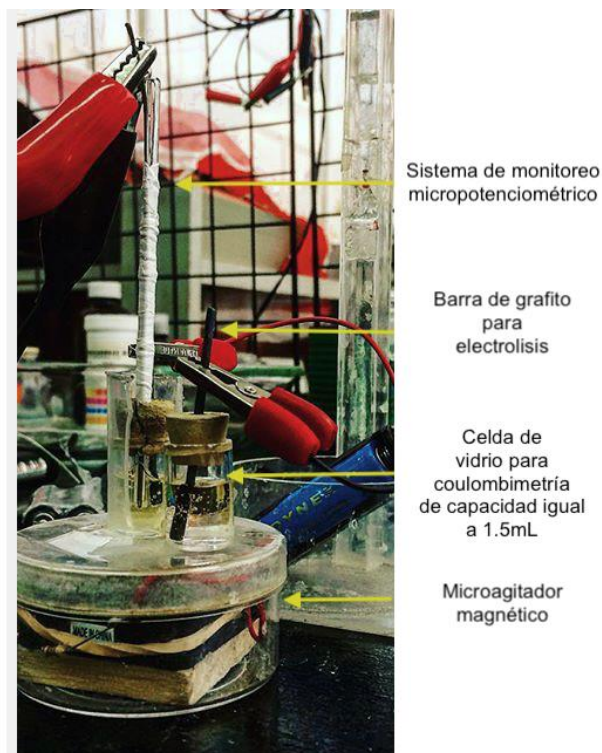


Fig. 5. Microcelda coulombimétrica con sistema de electrodos acoplado montado sobre un microagitador magnético.

## 2.5 Proceso Farádico

En general, los experimentos electroanalíticos tienen por objetivo obtener una respuesta en corriente eléctrica aplicando un potencial constante. El valor de tal magnitud está relacionado con la concentración del analito. Para cumplir dicha tarea, se monitoriza la transferencia de electrones durante el proceso *redox* de la especie de interés de acuerdo con la siguiente reacción.



Esta reacción ocurrirá generalmente en un intervalo de potencial en donde la transferencia de electrones es, cinéticamente y termodinámicamente, favorable. En sistemas que se encuentran favorecidos por cuestiones termodinámicas, el potencial del electrodo puede ser utilizado para establecer la concentración de la especie electroactiva en la superficie  $[C_{\text{O}}(0,t)$  y  $C_{\text{R}}(0,t)$ ] de acuerdo a la ecuación de Nernst



correspondiente<sup>23</sup>. La corriente que resulta de un cambio en el estado de oxidación de la especie electroactiva lleva por nombre *Corriente Farádica*. Esta corriente es una medida directa de la velocidad de la reacción de óxido-reducción. Se puede obtener, entonces, una gráfica de corriente en función del potencial aplicado, y a ésta se le conoce como un voltamperograma. Los procesos que se encuentran involucrados en la reacción electródica determinarán la intensidad y la forma del voltamperograma obtenido.

Existen diversos tipos de reacciones que ocurren en una superficie electródica; las reacciones denominadas como *simples*, que involucran solo el transporte de masa de especies electroactivas a la superficie del electrodo, la transferencia de electrones a través de la interface y el transporte de producto al seno de la disolución; las reacciones *complejas* involucran otros procesos químicos que pueden anteceder o preceder a la transferencia de electrones. Entonces, la velocidad de la reacción y, por tanto, la corriente medida, están limitadas por el transporte de masa o por la velocidad de transferencia de electrones. Ambas transferencias dependen de varios factores como el compuesto a analizar, el material del electrodo, el medio, y el potencial de operación, entre otros. Cuando la mayor parte de la reacción está controlada por la velocidad a la que la especie electroactiva alcanza la superficie del electrodo, se dice entonces que la corriente está limitada por el transporte de masa.

El transporte de masa puede ocurrir de tres formas distintas, difusión, convección y migración. El primer caso trata acerca del movimiento espontáneo bajo la influencia de un gradiente de concentración. El movimiento es de regiones de mayor a aquellas de menor concentración con el propósito de minimizar tal diferencia. En el segundo caso, el transporte se da por un gran movimiento físico. Una energía mecánica externa generalmente asociada a un movimiento o flujo en la disolución o un electrodo giratorio. Dicho fenómeno puede ocurrir también de forma natural como resultado de

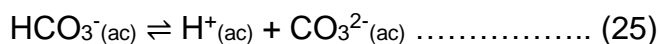
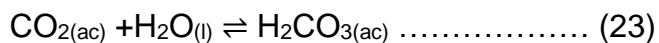
---

<sup>23</sup> La ecuación de Nernst general correspondiente al caso mencionado es  $E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}$

un gradiente de densidad. El último tipo de transporte mencionado, migración, se debe al movimiento de partículas eléctricamente cargadas a lo largo de un campo eléctrico.

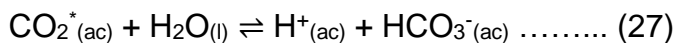
## 2.6 Química del sistema CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en disolución acuosa.

Desde el momento en que el dióxido de carbono se disuelve en agua ocurren distintas reacciones que conforman una serie de equilibrios representados por las siguientes expresiones:



En el segundo capítulo del manual “*Guide to Best practices for Ocean CO<sub>2</sub> measurements*”<sup>24</sup> se expone que resulta analíticamente complicado distinguir entre las especies de CO<sub>2</sub>(ac) y H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(ac), por lo que usualmente se combinan las concentraciones de dichas especies y se expresa esta suma como la concentración de una especie hipotética CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>(ac).

Redefiniendo entonces las primeras tres ecuaciones planteadas, (22), (23) y (24), en términos de la nueva especie hipotética, se establecen los siguientes equilibrios:



Las reacciones que presentan relaciones entre las concentraciones de las diversas especies presentes en los equilibrios pueden ser escritas de la siguiente forma:

$$K_0 = [\text{CO}_2^*] / f(\text{CO}_2) \dots\dots\dots(28)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \dots\dots\dots(29)$$

---

<sup>24</sup> Dickson, A. G., Sabine C. L., & Christian, J.R. (Eds.). 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> measurements. PICES Special Publication 3, pp.1-14

$$K_2 = \frac{[H^+][HCO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} \dots\dots\dots(30)$$

El documento explica que el parámetro “ $f(CO_2)$ ” se refiere a la fugacidad del dióxido de carbono en la fase gaseosa, y los términos descritos dentro del corchete representan las concentraciones estequiométricas particulares de la especie respectiva y que los parámetros analíticos del sistema de  $CO_2$ , comenzando por el total de carbón inorgánico disuelto en una muestra de agua marina se definen por la siguiente expresión:

$$C_T = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \dots\dots\dots(31)$$

Otro de los parámetros expuestos por esta guía de prácticas es la alcalinidad total definida en 1981 por el investigador líder en Química Marina Andrew G. Dickson. El documento publicado por el mismo investigador ya mencionado en la revista *Deep Sea Research*<sup>25</sup> habla acerca de la definición de alcalinidad total. Históricamente dicho parámetro ha sido definido como el número de equivalentes totales de un ácido fuerte requeridos para neutralizar 1dm<sup>3</sup> de agua marina hasta el punto final de la titulación correspondiente a la formación de ácido carbónico a partir de carbonato de sodio. Se ha interpretado este parámetro analítico de acuerdo con la convención de Bronsted-Lowry definiendo alcalinidad como el exceso de aceptores de protones sobre los donadores de protones en agua de mar. Comúnmente la expresión que define la alcalinidad total en agua de mar es presentada de la siguiente forma

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] \dots(32)$$

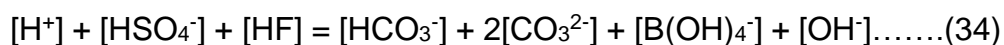
Esta expresión define la equivalencia en la determinación de alcalinidad como el punto en donde

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] \dots\dots\dots(33)$$

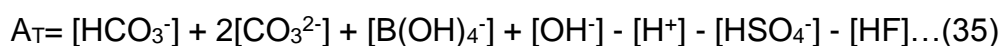
---

<sup>25</sup> Dickson, A.G. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. En *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 28(6): 609-624

Este tipo de ecuaciones se encuentran condicionadas al protón. Esto significa que se realiza un tipo de balance de masa para el ión hidrogeno en donde la cantidad considerada de dicha especie es medida de forma relativa con respecto a una condición neutral definida de nivel de protones igual a cero. Es necesario para toda definición de alcalinidad, que esta sea independiente de presión y temperatura. Para que esta condición de cumpla, es preciso definir tal parámetro en unidades gravimétricas relativas a un punto de equivalencia con propiedades en la ecuación del balance de masa del sistema. Conforme explica el artículo ya mencionado, el problema de definir alcalinidad para cualquier muestra se reduce a especifica un valor arbitrario " $\emptyset$ " de pKa, tal que  $pK_{1C} \geq \emptyset \geq pK_{HF}$  y utilizar este valor como para definir el nivel de protones igual a cero. Aquellos ácidos con constantes de disociación mayores a  $10^{-\emptyset}$  se consideran donadores de protones. Aquellas bases formadas de ácidos débiles con constantes de disociación  $\leq 10^{-\emptyset}$  se consideran aceptores de protones. El investigador líder en oceanografía marina mencionado anteriormente propone que para tener una definición cercana a la convención empleada para decidir  $\emptyset$  como un valor particular. Plantea asignar un valor para  $\emptyset$  igual a 4.5 a 25°C y fuerza iónica igual a cero. Por lo tanto, define la alcalinidad total en una muestra de agua natural de la siguiente forma. *“El número de mol de iones hidrogeno equivalentes al exceso de aceptores de protones (bases formadas de ácidos débiles con una constante de disociación  $10^{-4.5} \geq K$  a 25°C y fuerza iónica igual a cero) sobre los donadores de protones (ácidos con  $K > 10^{-4.5}$ ) en un kilogramo de muestra.”*. La expresión que define el punto de equivalencia de acuerdo con una condición de protones es la siguiente.



Definiendo finalmente el término de alcalinidad



Es posible predecir el comportamiento del sistema del carbonato de sodio en una disolución acuosa por medio de distintos métodos gráficos. A continuación, se presentan los diagramas (Fig. 7 y Fig. 8) correspondientes al sistema del carbonato en medio acuoso junto con la curva correspondiente a la reacción operativa de

titulación de la especie básica mencionada, utilizando un ácido nivelado como agente titulante. Comenzando por el diagrama logarítmico de concentración de las especies para el sistema de carbonato de sodio, con valores de  $pK_{a1} = 6.33$  y  $pK_{a2} = 10.35$  ambos valores a fuerza iónica igual a 0.1. Por lo que:

$$C_o = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \dots \dots \dots (36)$$

Cuyas constantes de disociación se pueden expresar de la siguiente forma:

$$K_{a1} = [CO_3^{2-}][H^+]/[HCO_3^-] \dots \dots \dots (37)$$

$$K_{a2} = [HCO_3^-][H^+]/[H_2CO_3] \dots \dots \dots (38)$$

Definiendo también la fracción distributiva  $\Phi_{CO_3^{2-}}$  como:

$$\Phi_{CO_3^{2-}} = [CO_3^{2-}]/C_o = [1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{(pK_{a1} + pK_{a2}) - 2pH}]^{-1} \dots \dots (39)$$

De tal forma que:

$$\Phi_{HCO_3^-} = [HCO_3^-]/C_o = (\Phi_{CO_3^{2-}}) 10^{pK_{a1} - pH} \dots \dots \dots (40)$$

$$\Phi_{H_2CO_3} = [H_2CO_3]/C_o = (\Phi_{CO_3^{2-}}) 10^{(pK_{a1} + pK_{a2}) - 2pH} \dots \dots \dots (41)$$

Por lo que:

$$[H_2CO_3] = \Phi_{H_2CO_3} C_o \dots \dots \dots (42)$$

$$[HCO_3^-] = \Phi_{HCO_3^-} C_o \dots \dots \dots (43)$$

$$[CO_3^{2-}] = \Phi_{CO_3^{2-}} C_o \dots \dots \dots (44)$$

Considerando que la función de pH es una función logarítmica, se expresan los siguientes términos de forma logarítmica:

$$\log [H_2CO_3] = \log C_o + \log \Phi_{H_2CO_3} \dots \dots \dots (45)$$

$$\log [HCO_3^-] = \log C_o + \log \Phi_{HCO_3^-} \dots \dots \dots (46)$$

$$\log [CO_3^{2-}] = \log C_o + \log \Phi_{CO_3^{2-}} \dots \dots \dots (47)$$

Que al realizar la gráfica del valor de logaritmo de la concentración de las especies en función de valores de pH entre 0 y 14 se obtienen las siguientes gráficas:

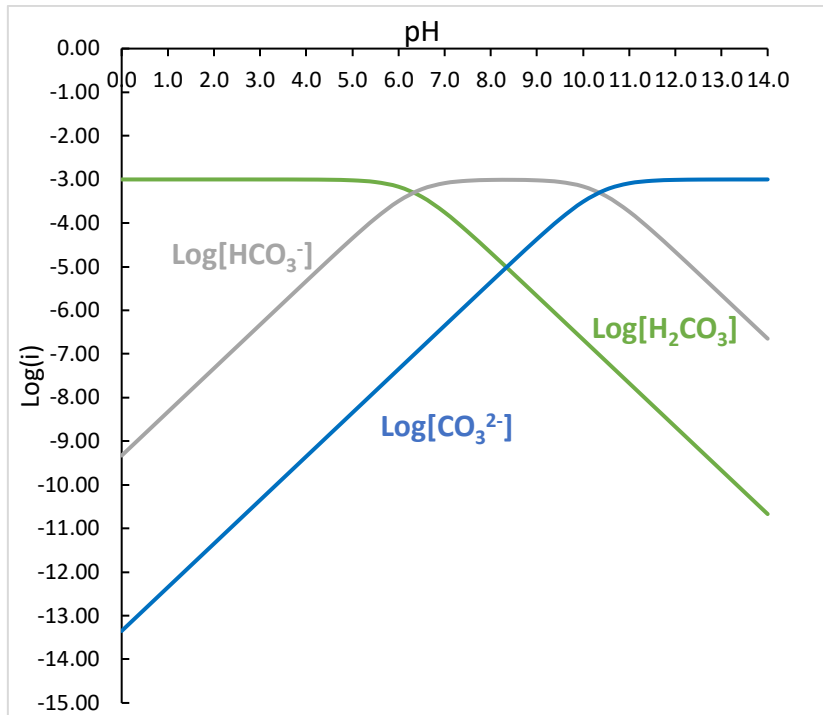


Fig. 6. Diagrama logarítmico para la variación de concentraciones de las especies de carbonato de sodio en medio acuoso para  $C_o=10^{-3}\text{molL}^{-1}$

Continuando con el diagrama de fracción distributiva de las especies correspondientes  $\Phi=f(\text{pH})$

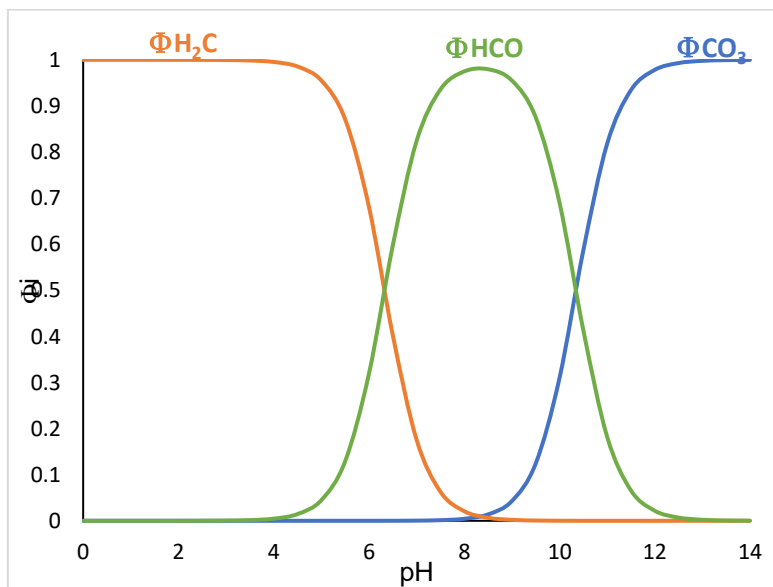


Fig. 7. Diagrama de variación de la fracción distributiva de la especie carbonato de sodio

Al comparar los diagramas anteriores es posible notar que la variación fracción distributiva en función de pH corresponde igual a la variación de la concentración de la especie. Conforme el medio se alcaliniza se observa que la concentración de la especie más acida disminuye dando lugar a una mayor presencia de la especie básica. Hasta llegar a los valores de pH más alcalino donde claramente la concentración de las especies acidas es mínima al igual que el valor de fracción distributiva correspondiente. Se propone entonces la operación analítica de titulación de una base utilizando un ácido nivelado como agente titulante y, a partir del polinomio de Kolthoff, se expone la curva de titulación teórica del carbonato de sodio con ácido clorhídrico.

Partiendo del balance de masa durante el proceso de titulación de obtiene

$$\begin{array}{rcc}
 & [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = & [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-] \\
 \text{Donde al Inicio} & \text{CoVo} & \text{CoVo}\Phi_{\text{HCO}_3} \quad 2\text{CoVo}\Phi_{\text{CO}_3^2} \\
 \text{Durante la titulación} & \frac{\text{CoVo}}{\text{Vo+Vt}} 10^{-\text{pH}} & 10^{-14+\text{pH}} \quad \frac{\text{VtCt}}{\text{Vo+V}}
 \end{array}$$

En donde

Vo= Volumen inicial de analito

Vt= Volumen de titulante añadido

Co= Concentración del analito

Ct= Concentración del titulante

Al ordenar la ecuación se obtiene:

$$[\text{CoVo/Vo+Vt}] + [10^{-\text{pH}}] = [10^{-14+\text{pH}}] + [\text{CoVo/Vo+Vt}]\Phi_{\text{HCO}_3^-} + 2[\text{CoVo/Vo+Vt}]\Phi_{\text{CO}_3^{2-}} + \text{VtCt/Vo+V}$$

Al multiplicar todos los términos por el factor “Vo+Vt” se obtiene:

$$\text{CoVo} + \text{Vo}10^{-\text{pH}} + \text{Vt}10^{-\text{pH}} = \text{Vo}10^{-14+\text{pH}} + \text{Vt}10^{-14+\text{pH}} + \text{CoVo}\Phi_{\text{HCO}_3^-} + 2\text{CoVo}\Phi_{\text{CO}_3^{2-}} + \text{VtCt}$$

Al ordenar los términos:

$$V_t 10^{-\text{pH}} - V_t 10^{-14+\text{pH}} - V_t C_t = V_o 10^{-14+\text{pH}} - V_o 10^{-\text{pH}} + C_o V_o \Phi_{\text{HCO}_3^-} + 2C_o V_o \Phi_{\text{CO}_3^{2-}}$$

Al factorizar los términos en común se obtiene la ecuación:

$$V_t (10^{-\text{pH}} - 10^{-14+\text{pH}} - C_t) = V_o (10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}} - C_o \Phi_{\text{HCO}_3^-} + 2C_o \Phi_{\text{CO}_3^{2-}})$$

Como una estrategia de simplificación al cálculo algebraico, se obtiene la ecuación inversa a la deseada. Por la forma de la ecuación, despejar pH como función del volumen añadido es prácticamente imposible, despejando entonces el término  $V_t$ . Obteniendo la siguiente ecuación:

$$V_t = V_o (10^{-14+\text{pH}} - 10^{-\text{pH}} + C_o \Phi_{\text{HCO}_3^-} + 2C_o \Phi_{\text{CO}_3^{2-}}) / (10^{-\text{pH}} - 10^{-14+\text{pH}} - C_t)$$

Utilizando valores de pH escogidos de 0 a 14 en intervalos de 0.5 unidades se obtuvieron los valores correspondientes de volumen añadido para finalmente realizar la gráfica de  $\text{pH}=f(v)$  presentado en la figura 9 para una alícuota de 0.3mL de carbonato de sodio de concentración  $0.1\text{molL}^{-1}$  por adiciones de ácido clorhídrico  $F=0.1\text{molL}^{-1}$ .

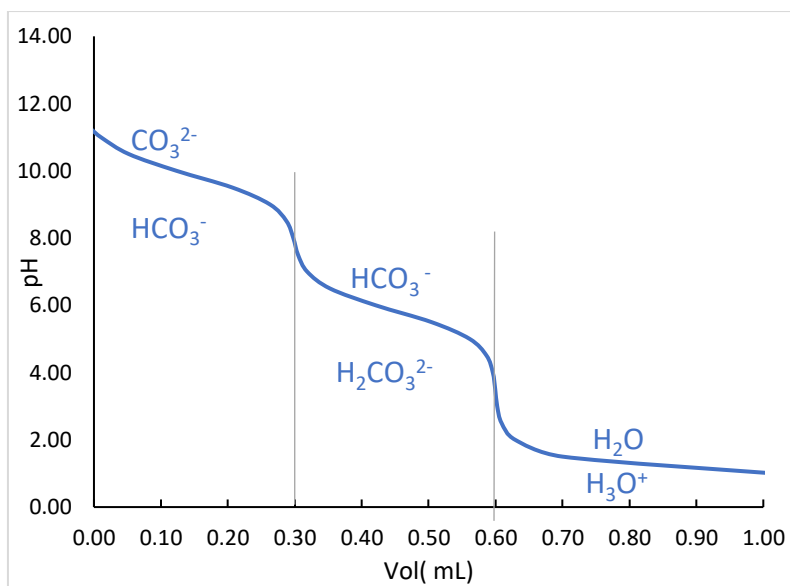


Fig. 8. Curva de titulación teórica e carbonato de sodio para  $C_o=0.1\text{molL}^{-1}$  de acuerdo al polinomio de Kolthoff



Se observan claramente los dos puntos de equivalencia, lo que hace posible la valoración de la especie empleando ácido clorhídrico en las condiciones especificadas. Ambos puntos se presentan en un intervalo equivalente con volúmenes iguales a 0.3mL y 0.6mL respectivamente.

## **2.7 Medio marino simulado y amortiguadores a fuerza iónica fija.**

El investigador Andrew G. Dickson<sup>26</sup>, líder en el campo de Oceanografía Química, propone una composición para la preparación de 1000g de agua marina artificial en agua desionizada compuesta de:

NaCl = 0.38764mol

KCl= 0.01058mol

CaCl<sub>2</sub>= 0.01075mol

MgCl<sub>2</sub>= 0.05474mol

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>= 0.02927mol

El artículo publicado por la revista "*Deep-Sea Research*"<sup>27</sup> en 1993 expone la composición para el agua marina artificial mencionada en el párrafo anterior e ilustra las distintas especies amortiguadoras que son capaces de mantener la actividad de iones H<sup>+</sup> constante en un medio marino o de alta salinidad. Las disoluciones tampón propuestas por los investigadores son la especie 2-aminopiridina, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (TRIS), tetrahidro-1,4- isoxazina (morfolina) y 2-amino-2-metil-1,3- propanodiol llamado comúnmente como BIS.

Todos ellos sirven para distintos intervalos de salinidad ayudando a realizar los análisis en distintos tipos de mares u océanos. La capacidad amortiguadora de una disolución tampón puede variar dependiendo de la concentración a la que esta se

---

<sup>26</sup> Andrew G. Dickson es profesor de química marina en la División de Laboratorio Físico Marino en la Institución de Oceanografía Scripps, de la Universidad de California en San Diego (UCSD). La investigación de Dickson se centra en mejorar nuestra comprensión de la química del dióxido de carbono en el agua de mar, con un énfasis actual en los efectos de la acidificación del océano. Ha desempeñado un papel clave en el desarrollo de normas de control de calidad para las mediciones oceánicas de dióxido de carbono y dirige un programa para preparar, certificar y distribuir materiales de referencia de CO<sub>2</sub> a los científicos marinos del mundo.

<sup>27</sup> Dickson, AG. 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*. 40:107-118.

prepare. Uno de los resultados que se expone en el trabajo mencionado anteriormente, es la concentración de la especie en disolución en el que su capacidad amortiguadora se encuentra en un alto valor. Los investigadores proponen que las disoluciones deben de ser preparadas con una cantidad suficiente para obtener una concentración igual a  $0.04\text{molL}^{-1}$ .

## 2.8 Coulombimetría aplicada a medios marinos

La investigación de técnicas de análisis para muestras marinas se remonta a finales de los años setenta, diseñando instrumentos basados en procesos coulombimétricos para la determinación de carbonatos disueltos en el medio. Partiendo de los trabajos del equipo del investigador Kenneth M. Johnson en 1985, en 1993 se publica un artículo<sup>28</sup> donde expone un sistema automatizado de alta eficiencia para la determinación de carbonatos en medios marinos por medio de coulombimetría. El método elegido en los barcos para medición en campo para el monitoreo de carbón inorgánico oceánico es uno basado en la técnica electroquímica de coulombimetría. El artículo presentado por la revista "*Marine Chemistry*"<sup>29</sup>, muestra un diseño automatizado al que llaman SOMMA<sup>30</sup> para análisis coulombimétrico. Hoy en día se utiliza dicho equipo o mejoras a partir del diseño original, en la determinación de carbón inorgánico total. El SOMMA es un instrumento que utiliza materiales de alto costo y necesita gas de  $\text{CO}_2$  de alta pureza como acarreador. El equipo emplea una calibración electrónica utilizando el compuesto antes mencionado y realiza el análisis de muestra con presión, temperatura y conductividad (salinidad) automatizadas compartimentalizado todo en un paquete transportable.

Avanzando en la historia, se publica en el *Chinese Journal of Oceanology & Limnology*<sup>31</sup>, un estudio sobre la determinación de carbón inorgánico disuelto en agua

---

<sup>28</sup>Kristina M. Johnson. Single-Operator Multiparameter Metabolic Analyzer (SOMMA) for Total Carbon Dioxide (CT) with Coulometric Detection– Operator’s Manual. <http://www.uicinc.com/the-single-operator-multiparameter-metabolic/>

<sup>29</sup> K.M. Johnson, K.D. Wills, D.B. Butler, W.K. Johnson & C.S. Wong. (1993, junio 7). “Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector”. *Marine Chemistry*, 44, pp.167-187.

<sup>30</sup>SOMMA: Single-Operator Multiparameter Metabolic Analyzers (Analizadores Metabólicos Multiparamétricos de un Operador). Permite determinaciones coulombimétricas automatizadas para determinación de carbón inorgánico total Cr.

<sup>31</sup> Lei, J. & Xian-kun, L. *Chin. J. Ocean. Limnol.* 1997 15: 357. <https://doi.org/10.1007/BF02850570>.

marina por un método coulombimétrico. Ellos realizan un método basado en la ASTM<sup>32</sup> desarrollado por Johnson y su equipo de investigación en 1985<sup>33</sup> y se trata de una celda coulombimétrica patentada que absorbe CO<sub>2</sub> de una fuente de gas y lo convierte en un ácido titulable de forma coulombimétrica en alta eficiencia. El método consiste en un flujo de una mezcla de gases que fluye al interior de la celda coulombimétrica, donde el CO<sub>2</sub> es absorbido por etanolamina para formar un ácido, posteriormente titulado por iones OH<sup>-</sup> generados en el cátodo. Se utiliza aparte un monitoreo de tipo colorimétrico utilizando timolftaleína como indicador visual. Al punto final de la titulación denotado por el color azul del indicador que eligen para su análisis, el coulombímetro pasa corriente a través de un resistor, y posteriormente se obtiene el valor de *Coulomb* mediante un circuito integrado. Los electrodos que se utilizan son: electrodo de platino como cátodo y electrodo de plata como ánodo. Se utiliza una disolución de yoduro de potasio dentro de la celda como electrolito soporte.

En tiempos actuales, se encuentran publicados por los equipos de investigación líderes en química marina, los procedimientos estandarizados de operación para monitoreo de carbón inorgánico total en medios marinos. La *Organización de Ciencias Marinas del Pacífico Norte* (North Pacific Marine Science Organization), en su publicación: “Guía de mejores prácticas para las mediciones de CO<sub>2</sub> en el océano”, (*“Guide for best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements”*<sup>34</sup>) en donde muestra diversos métodos para las determinaciones de los distintos parámetros que se pueden medir o determinar en los estudios de química marina. Ya que lo concerniente del presente trabajo es la determinación de la especie de carbón inorgánico total disuelto en un medio marino, esta sección está centrada en el segundo procedimiento estandarizado de operación “SOP 2”<sup>35</sup> por sus siglas en inglés, del libro antes mencionado. El documento describe el método a seguir para la determinación de carbón inorgánico total disuelto en agua de mar. En la cuarta sección del método que habla de la

---

<sup>32</sup> American Society for Testing and Materials, ASTM. (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales).

<sup>33</sup> Johnson, K. M., King, A. E., Sieburth, J. M., 1985. Coulometric Tco<sub>2</sub> analysis for marine studies: an introduction. *Marine Chemistry*.16: 61–82.

<sup>34</sup> Dickson, A. G., Sabine C. L., & Christian, J.R. (Eds.). 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> measurements. PICES Special Publication 3, pp.39-42

<sup>35</sup> Standard Operating Procedures (SOP). SOP 2: Determination of total dissolved inorganic carbon in sea water. (Determinación del carbono inorgánico total disuelto en agua de mar).

instrumentación, comenta acerca del aparato mencionado en el primer párrafo, el SOMMA, diseñado a finales de los años ochenta, comercializado en la década de los noventa y convertido en el estándar para las mediciones coulombimétricas automatizadas. El sistema que se utiliza para el método es un coulombímetro de CO<sub>2</sub>: "A UIC" modelo "5011 0 5012", cuya celda utiliza un electrodo en espiral de platino como cátodo y un electrodo de plata en barra como ánodo. De igual forma como reactivo utiliza el gas de CO<sub>2</sub> acarreador. Las primeras investigaciones marinas con técnicas coulombimétricas como ya se ha mencionado comenzaron a mediados de la década de los ochenta empleando el sistema automatizado descrito con anterioridad. Dicho método se sigue empleando hoy en día utilizando un sistema tipo SOMMA. Dada esta información, es que posible pensar que la implementación de nuevos sistemas de determinaciones coulombimétricas para medios marinos, alternas a aquellas propuestas por los procedimientos estandarizados, es un terreno interesante que explorar.

### 3. Objetivo e Hipótesis

#### a) Objetivo

La creciente necesidad de tener mayores y mejores bases de datos que apoyen la existencia de cambios climáticos drásticos llevan a diseñar nuevas metodologías y sensores. Dichos instrumentos deben de ser capaces de obtener resultados en campo para el monitoreo de la actividad de las especies que regulan los cambios en la vida marina. Por lo que el objetivo de este trabajo **es obtener una metodología junto con un sistema de monitoreo eficiente para la determinación de carbonatos y el nivel de acidez en un medio marino simulado.**

#### b) Hipótesis

Toda vez que se ha probado con anterioridad, la técnica coulombimétrica en condiciones de microescalamiento, entonces será posible extender su aplicación para la determinación de anión carbonato en un medio marino simulado en disolución acuosa mediante una valoración coulombimétrica indirecta usando monitoreo potenciométrico del punto de equivalencia.

## 4. Procedimiento experimental

### 4.1 Micro-ISE. TUNGSTENO y PANI

#### a) Tungsteno como electrodo indicador

El EI para los experimentos fue obtenido de un alambre de tungsteno de marca Sigma-Aldrich de pureza igual a 99.98% del cual previamente se cortó una sección que fue utilizada como electrodo. Para su uso en la celda coulombimétrica, la sección de tungsteno fue acoplada a un sistema de referencia uniéndola con cinta teflón a un pequeño tubo de vidrio que contiene el alambre de plata recubierto por una película de cloruro de plata sólido como ER o simplemente el metal en un compartimento con  $\text{KNO}_3$  como ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$ . La referencia se obtuvo de un rollo de plata en condiciones de alta pureza (99.98%) marca Sigma-Aldrich. Se emplea un algodón como unión líquida. El sistema de electrodos, EI/ER resultó lo suficientemente pequeño para introducirse fácilmente en un microcelda y realizar la medición.

#### b) Electrodo de Polianilina (PANI)

En la preparación del electrodo de polianilina, se disuelve 0.05g de sulfato de anilina en una dilución de ácido sulfúrico al  $0.5\text{molL}^{-1}$ . Se realiza una oxidación electroquímica vía VC, empleando una microcelda trihoradada y tres electrodos. El sistema electródico cuenta con un EI de grafito, un ER de  $\text{Cu}^0|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2||$  y un EA de grafito. El EI se conecta a la terminal anódica del potenciostato y se realiza el barrido en un intervalo de potencial de -260mV a 860mV. Una vez completado el proceso, el electrodo se retira de la disolución y se puede observar el producto de color verde sobre la superficie de grafito, correspondiente al color reportado para el proceso de transición de emeraldina-leucoemeraldina. El electrodo posteriormente fue caracterizado para su comportamiento como electrodo selectivo a iones  $\text{H}^+$  midiendo el potencial de la especie amortiguadora TRIS<sup>36</sup> y determinando el valor de pH correspondiente.

---

<sup>36</sup> TRIS es el nombre abreviado del compuesto orgánico conocido como tris(hidroximetil)aminometano, de fórmula  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$

## 4.2 Calibración. Ecuación de Nikolsky.

En la calibración del electrodo indicador de polianilina, se prepararon distintas disoluciones amortiguadoras en medio marino artificial utilizando un electrodo de vidrio para obtener el valor de pH asociado a cada disolución. Posteriormente, en la microcelda potenciométrica con el EI de PANI junto con el ER se determinó el valor del potencial de la especie amortiguadora con el objetivo de obtener una gráfica con carácter lineal de los valores obtenidos de potencial en función de pH. Se realizó la determinación cinco veces para cada disolución amortiguadora obteniendo una curva promedio.

El electrodo de tungsteno se calibró utilizando un ER de  $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}||$  en una celda de plástico de capacidad igual a 12mL. Se prepararon cinco disoluciones amortiguadoras en un intervalo de pH de 2 a 12. Se añadió en la celda, 5mL de la disolución amortiguadora y se obtuvo el valor de potencial indicado por el microsensor de  $W^0$  correspondiente al valor de pH determinado con un electrodo de vidrio.

## 4.3 Curvas de valoración potenciométrica de carbonatos en medio controlado y en medio marino simulado.

Para la realización de las microvaloraciones potenciométricas se utilizó el equipo de monitoreo micropotenciométrico, que cuenta con la microbureta de 1.0mL acoplada al agitador magnético. Se empleó un multimedidor de voltaje de marca Steren modelo MUL-050 conectado al sistema de referencia micropotenciométrico, utilizando una ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$ . Se realizó la valoración en ambos medios agregando 0.3mL de analito y 1.0mL del medio presentando una curva de valoración que consta de 11 puntos. Para la valoración en condiciones de escala convencional, se preparó una disolución  $0.1\text{molL}^{-1}$  de carbonato de sodio patrón en agua desionizada y, como agente titulante, una disolución de ácido clorhídrico diluida a  $0.1\text{molL}^{-1}$ . Se agregó dentro de una celda de 25mL, 3.0mL de analito 10mL del medio. Se añadió el titulante en intervalos de 0.5mL por medición, obteniendo una curva que consta de 21 puntos.

Se registró el valor de potencial, empleando un electrodo de vidrio y al mismo tiempo el sistema micropotenciométrico, tras añadir un volumen de titulante dejando pasar un intervalo de minuto a dos antes de entregar el siguiente volumen de HCl. Finalmente se realizó la valoración de carbonato de sodio en medio de agua desionizada empleando el ER de  $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}||$  utilizando una microbureta de 1.0mL. Se añadió un volumen de titulante en intervalos de 0.05mL obteniendo una curva que consta de 21 puntos.

#### **4.4 Valoraciones coulombimétricas con monitoreo micropotenciométrico en medio controlado y en medio marino simulado.**

Se realizaron diez pruebas de titulación coulombimétrica en ambos medios colocando en la micro celda 150 $\mu\text{L}$  de la disolución de carbonato de sodio patrón  $C_0=0.1\text{molL}^{-1}$ . Se diluyó dentro de la celda agregando 0.5mL de medio, ya fuese  $\text{KNO}_3$   $F=0.5\text{molL}^{-1}$ , o bien agua marina artificial. Se realizaron las curvas control, valorando el medio de reacción por coulombimetría, para verificar que el método estuviese detectando exclusivamente carbonatos. Posteriormente se realizaron las curvas con patrón de carbonato en medio marino artificial y en medio de agua desionizada con nitrato de potasio como electrolito soporte. Ambas curvas fueron obtenidas diez veces, sin embargo, debido a alta desviación en los datos, se presentan las curvas más significativas. Utilizando un eliminador de voltaje marca Steren modelo ELI 035, y aplicando el valor de potencial asignado a 6V, se realizaron las curvas acoplando la celda al multimedidor de voltaje por medio del sistema micropotenciométrico empleado anteriormente ( $\text{W}^0/\text{Ag}^0$ ). Se registran los datos en tiempo real por medio del programa de computadora PCLink asociado al multimedidor de marca Steren modelo MUL-620 de potencial que registra 120 mediciones por minuto.

Posteriormente con la misma disolución preparada de carbonato patrón de concentración igual a  $0.1\text{molL}^{-1}$  se añadieron las alícuotas con una micropipeta automática con un intervalo de 100 a 1000 $\mu\text{L}$  y una resolución de 1 $\mu\text{L}$ . Se agregó en la celda como medio de reacción 0.5mL de una disolución de agua marina artificial y,



para cada experimento correspondiente, 100, 200, 300, 400 y 500 $\mu$ L de la disolución de carbonato de sodio patrón. El análisis fue realizado utilizando un convertidor de voltaje de marca Steren modelo ELI 035 aplicando el valor asignado para 4.5V. La prueba se completó en estas condiciones en un intervalo de tiempo, para la disolución más diluida hasta para la más concentrada, entre 10 y 30 minutos. Se obtuvieron los tiempos al primer y segundo punto de equivalencia. Posteriormente se comprobó una correlación lineal entre la concentración y el tiempo al punto de equivalencia.

# 5. Resultados

## 5.1 Electrosíntesis

Comenzando por la electrosíntesis de la polianilina. Se presenta en la figura 9 los tres voltamperogramas más significativos para el proceso de electrosíntesis de polianilina. Se observa al comparar los tres procesos reportados, que presentan formas similares difiriendo en que en el primero tuvo a lugar un mayor número de ciclos por el hecho de que la sensibilidad del equipo fue modificada entre los experimentos. Al realizar el barrido en el intervalo de potencial reportado, se puede notar que, durante la síntesis, ocurren tres procesos. El primer pico que corresponde al primer proceso de oxidación de la anilina que concierne a la transición leucoemeraldina-emeraldina, un producto de oxidación de color verde.

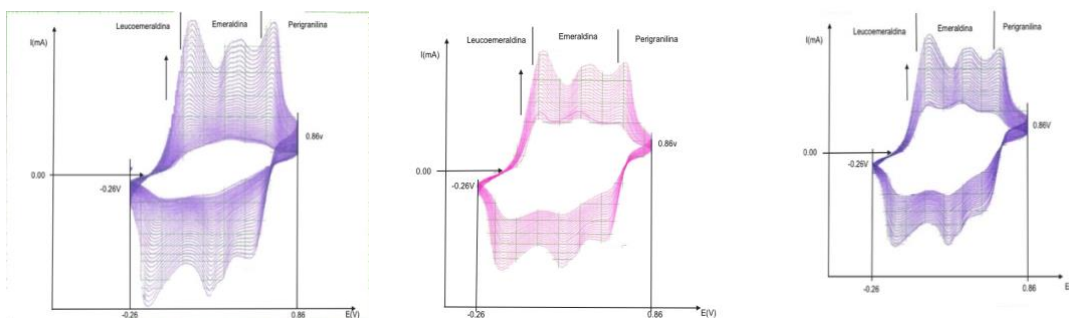


Fig. 9. Voltamperograma para electrosíntesis de polianilina en medio ácido sulfúrico  $0.5\text{molL}^{-1}$ , realizado a una velocidad de barrido igual a  $100\text{mV/s}$ .  $E_{In}=-0.26\text{Vvs ER}$  y  $E_{\lambda}=0.86\text{V vs ER}$  de  $\text{Cu}^{\circ}|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2||$

El segundo pico que corresponde a la sobreoxidación de la anilina esto se presenta porque ocurre un proceso simultaneo a la polimerización de la anilina, relacionado con la descomposición o degradación del polímero. De acuerdo con el documento presentado por la Universidad de Colombia<sup>37</sup> con autoría de Camilo Monge Romero este fenómeno ocurre siempre y cuando la síntesis de PANI se lleve a cabo a potenciales mayores a  $0.7\text{V}$  en disoluciones ácidas ya que a estos potenciales se

<sup>37</sup> <http://www.bdigital.unal.edu.co/39475/1/inticamilomonger.2014.pdf>

favorece la formación de benzoquinonas. Finalmente, el tercer pico refiere al segundo proceso de oxidación de la anilina o la transición emeraldina-perigranilina. Un producto de reacción de color amarillo. Se puede notar que conforme avanzan los ciclos que la corriente aumenta indicando que la superficie del polímero generado es mayor al avanzar la reacción. En las tres gráficas reportadas se pueden notar los dos puntos isoeléctricos en los que al mismo valor de potencial la corriente es igual durante todos los ciclos, lo que indica que el proceso ocurre de forma controlada. Finalmente se obtuvo el producto en la superficie de grafito. Se consiguió un polímero de color verde, que corresponde al primer proceso de oxidación y la transición leucoemeraldina-emeraldina.

A continuación, se presentan la tabla de valores y la curva de calibración del electrodo de polianilina, utilizando como referencia un electrodo de cobre sumergido en una disolución de nitrato de cobre  $0.1 \text{ molL}^{-1}$ . Las disoluciones amortiguadoras fueron preparadas en medio marino artificial.

pH amortiguador	$\Delta E$ [V]	2	3	4	5	Promedio [V]	Desviación
4.08	0.079	0.078	0.075	0.080	0.079	0.078	0.001
7.85	-0.116	-0.100	-0.100	-0.128	-0.116	-0.112	0.012
8.51	-0.162	-0.147	-0.131	-0.160	-0.140	-0.148	0.013
8.65	-0.179	-0.154	-0.140	-0.178	-0.152	-0.161	0.017
9.06	-0.181	-0.172	-0.154	-0.189	-0.170	-0.173	0.013
9.62	-0.212	-0.193	-0.180	-0.233	-0.194	-0.202	0.021

Tabla 1. Resultados de potencial obtenido con electrodo de polianilina con cobre como referencia en función del valor de pH de las disoluciones amortiguadoras

El electrodo de polianilina presentó cierta dispersión en la medición de potencial para las distintas disoluciones amortiguadoras. Se espera que al realizar la gráfica  $E=f(\text{pH})$  para dicho electrodo, se presente una relación lineal para evaluar eficiencia del electrodo comparado con los reportados en la literatura. La figura 10 presenta la

curva antes mencionada tras realizar el promedio de los datos y obtener las barras de error correspondientes.

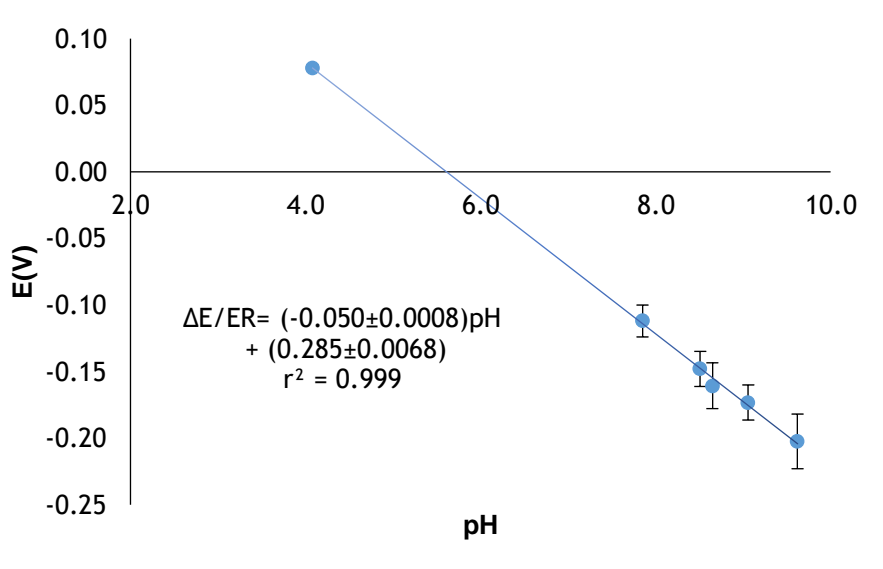


Fig. 10. Curva de calibración con barras de error (N=5) de electrodo de polianilina en medio agua marina artificial empleando un EI de PANI y ER de  $\text{Cu}^{\circ}|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2||$ .

Se presenta una relación lineal entre la variación de potencial en función de un valor de pH para el electrodo de polianilina. Presenta un cambio de 50mV por unidad de pH, comparable al reportado en la referencia 7<sup>38</sup>. Se puede afirmar que se obtuvo un polímero conductor que responde de forma lineal y efectiva a variaciones de potencial en función de diversos valores de pH. Posteriormente se midió el potencial de la especie amortiguadora TRIS (2-aminopiridina, 2-amino-2-hidroximetil-1.3-propanodiol) con un electrodo de vidrio y presentó un valor de pH igual a 8.001. Se obtuvieron los siguientes resultados de las mediciones potenciométricas con electrodo PANI:

<sup>38</sup> Dr. Alejandro Baeza, Alejandro. "Polímeros conductores inteligentes". Departamento de Química Analítica. Facultad de Química. UNAM. 2000 reporta para PANI una variación de 59.4mV por unidad de pH y  $R^2=0.9998$

Replica	$\Delta E$ [V]	pH
1	-0.116	8.02
2	-0.126	8.22
3	-0.117	8.04
4	-0.122	8.14
5	-0.117	8.04
6	-0.114	7.98
7	-0.115	8.00
8	-0.109	7.88
9	-0.110	7.90
10	-0.117	8.04
Promedio	-0.116	8.03
Desviación	0.005	0.10

Tabla 2. Resultados de medidas potenciométricas de TRIS en agua marina con PANI.

Para este propósito, el PANI presentó una medida de pH de la especie amortiguadora comparable a aquella obtenida por el electrodo de vidrio. Sin embargo, al analizar los datos se observa que existe una gran dispersión. Para pruebas posteriores que se realicen empleando PANI para el medio marino artificial, es recomendable tener algunas consideraciones adicionales. Las disoluciones amortiguadoras para la calibración del electrodo deben de estar controladas para conocer su verdadero título. Debe estudiarse el intervalo completo de pH ya que en este experimento se omitieron algunas zonas de estudio. Es importante en experimentos ulteriores en la preparación de especies amortiguadoras en medio marino, se realice un ajuste por fuerza iónica el potenciómetro acoplado al electrodo de vidrio.

## **Análisis general Electrosíntesis.**

Se sintetizó el polímero conductor basado en un monómero de anilina en condiciones ácidas para su posterior caracterización como electrodo selectivo a pH. Realizadas 20 síntesis, se reportan solo las tres más significativas. Considerando que las que no se presentan es porque en la fase de aprendizaje del uso del equipo se obtuvieron productos con pocos ciclos completados o la forma del voltamperograma no era tan clara. Se descartaron tales gráficas dando lugar a los tres procesos expuestos anteriormente. El polímero conductor se degrada en el medio marino artificial, es posible que el alto grado de salinidad vaya desprendiendo el producto de la superficie de grafito. Después de múltiples determinaciones, la polianilina está totalmente deformada en el grafito y su eficiencia como sensor de pH es nula. El polímero debe volverse a sintetizar para obtener de nuevo las medidas deseadas. Debido a esta razón para experimentos posteriores involucrando potenciometría el PANI no fue utilizado junto con el ER de  $\text{Cu}^0|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2||$  siendo sustituido por el microsistema potenciométrico con ER de tungsteno y  $\text{Ag}|\text{AgCl}||$  como ER y también  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3||$  como ER.

## 5.2 Potenciometría

Se realizaron valoraciones y microvaloraciones volumétricas de la especie carbonato de sodio patrón, tanto en el medio marino simulado como en el medio controlado, para conocer el comportamiento de la especie durante una titulación ácido base. Empleando potenciometría y utilizando un electrodo de vidrio convencional, se obtuvo el resultado presentado en la figura 17.

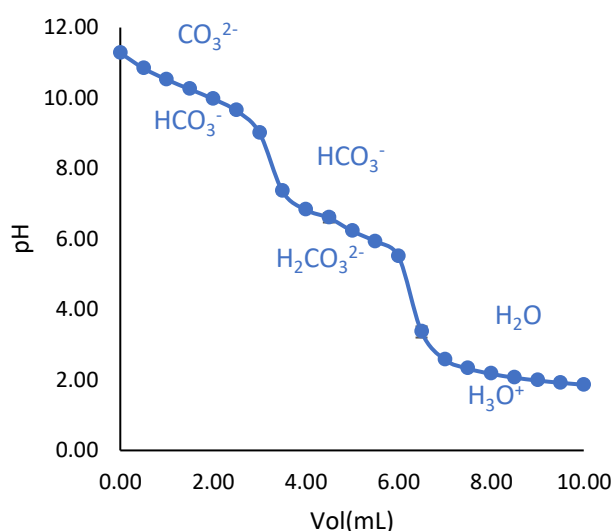


Fig. 11. Curva de valoración presentado barras de error (N=3), de carbonato de sodio en medio controlado empleando electrodo de vidrio.

Se observa que la gráfica tiene un comportamiento sigmoideo típico, presentando dos puntos de inflexión correspondientes a las dos protonaciones de la especie. Se presentan los volúmenes al punto de equivalencia entregados por el electrodo de vidrio.

	Primer punto de equivalencia	Segundo punto de equivalencia
Volumen al punto de equivalencia (electrodo vidrio)	3.5mL	6.5mL

Tabla 3. Valores de volumen al primer y segundo punto de equivalencia en agua desionizada

Con el objetivo de obtener un valor de volumen al punto de equivalencia claro, es necesario realizar la curva de valoración con un número de puntos significativo. Los datos obtenidos con el electrodo de vidrio demostraron poca dispersión.

Se realizó la misma metodología ya mencionada, pero valorando la especie en el medio marino artificial. La figura 12 indica la gráfica obtenidas empleando el electrodo de vidrio.

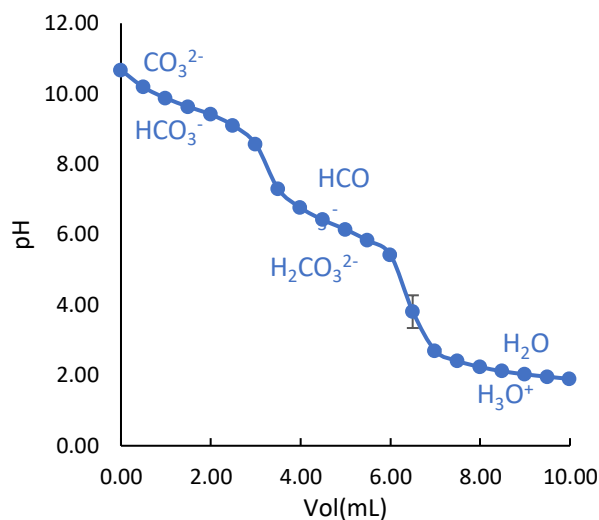


Fig. 12. Curva de valoración presentado barras de error(N=3), de carbonato de sodio en medio marino artificial utilizando a) microsistema potenciométrico y b) valoración empleando electrodo de vidrio.

La gráfica presenta los dos puntos de inflexión esperados. A pesar de que el medio es de alta salinidad, el electrodo de vidrio demostró ser eficiente en la determinación. Se obtuvo un registro con poca desviación en donde se observan claramente las reacciones correspondientes. Al igual que en casos generales, la dispersión de la curva es mayor en el punto de equivalencia y menor a lo largo de la zona de amortiguamiento. Se presentan finalmente los volúmenes al punto de equivalencia obtenidos.

	Primer punto de equivalencia	Segundo punto de equivalencia
Volumen al punto de equivalencia	3.5mL	6.5mL

Tabla 4. Valores de volumen al primer y segundo punto de equivalencia en agua marina artificial



En la valoración de la especie en condiciones de microescala, se calibró el electrodo de  $W^0$  como indica la metodología. La tabla 5 presenta los valores de potencial indicados por el EI empleando una referencia de  $Ag|AgCl_{(s)}||$ .

Disolución amortiguadora	pH	$\Delta E$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	Promedio	Desviación estándar
PBS	2.00	-013	-048	000	-023	-004	-22.67	19.17
AABS	5.00	-115	-143	-137	-140	-141	-136.50	11.50
TRIS BS	8.00	-220	-220	-232	-226	-229	-224.50	5.37
AHBS	10.00	-375	-340	-347	-345	-341	-348.00	14.48
NaOH +H <sub>2</sub> O	12.00	-435	-434	-447	-448	-436	-439.33	6.66

Tabla 5. Resultados de potencial obtenido con electrodo de tungsteno con plata como referencia en función del valor de pH de las disoluciones amortiguadora

La figura 13 presenta la regresión lineal de los datos de potencial promedio en función de los valores de pH

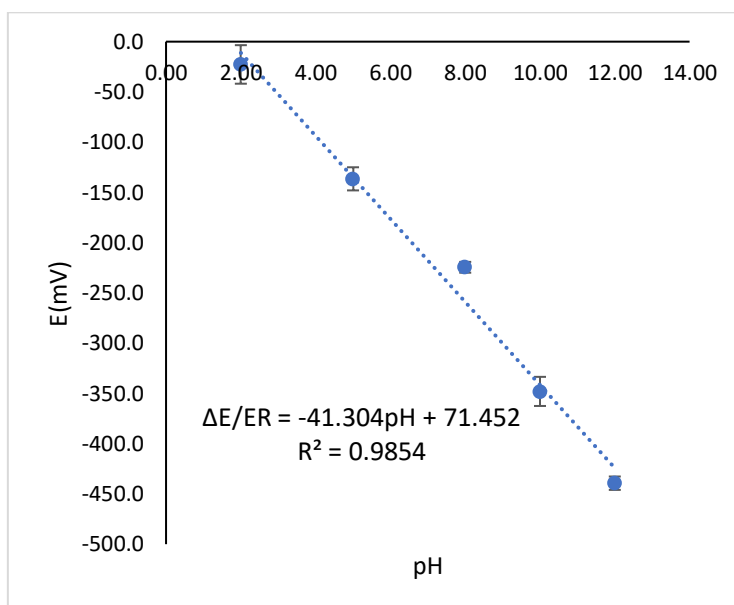


Fig. 13. Curva de calibración de EI de  $W^0$  en agua desionizada empleando un ER de  $Ag|AgCl_{(s)}||$ .

Se ha reportado<sup>39</sup> para el electrodo de tungsteno metálico un comportamiento casi Nernstiano con una pendiente igual a  $-51.9\text{mV/pH}$ . El electrodo demostró una respuesta relativamente lineal a lo largo de un amplio intervalo de pH. Sin embargo, la eficiencia del sensor comparada con otra reportadas experimentalmente e incluso con el valor teórico derivado de la ecuación de Nernst correspondiente<sup>40</sup> es relativamente baja. Se obtuvo un valor  $R^2=0.9854$  y una pendiente variación igual a  $41.30\text{mV/pH}$ . La eficiencia del sensor fue aceptable comparada con la de la referencia citada anteriormente e igualmente con el valor teórico, considerando  $\beta = 1$  para  $59.16\text{mV/pH}$ , una pendiente de  $41.30\text{mV/pH}$  corresponde a una eficiencia igual al  $79.57\%$ .

Finalmente, se realizó la valoración de la especie en ambos medios esta vez en condiciones de microescala total. En una celda de  $5\text{mL}$  se añadió  $0.3\text{mL}$  de la especie carbonato de sodio más el volumen de medio correspondiente ( $1\text{mL}$ ). Se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica y empleando los datos de calibración reportados en la figura 13<sup>41</sup> se obtuvo la gráfica  $\text{pH}=f(v)$ . La figura 14 presenta las curvas obtenidos en agua desionizada

---

<sup>39</sup> [22] Characterization and application of a metallic tungsten electrode for potentiometric pH measurements  
reporta dicho valor de  $E=f(\text{pH})$

<sup>40</sup>  $E = E^0 - 59.1\text{pH}$

<sup>41</sup> Fig 13. Curva de calibración de EI de  $W^0$  en agua desionizada empleando un ER de  $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})||$ .

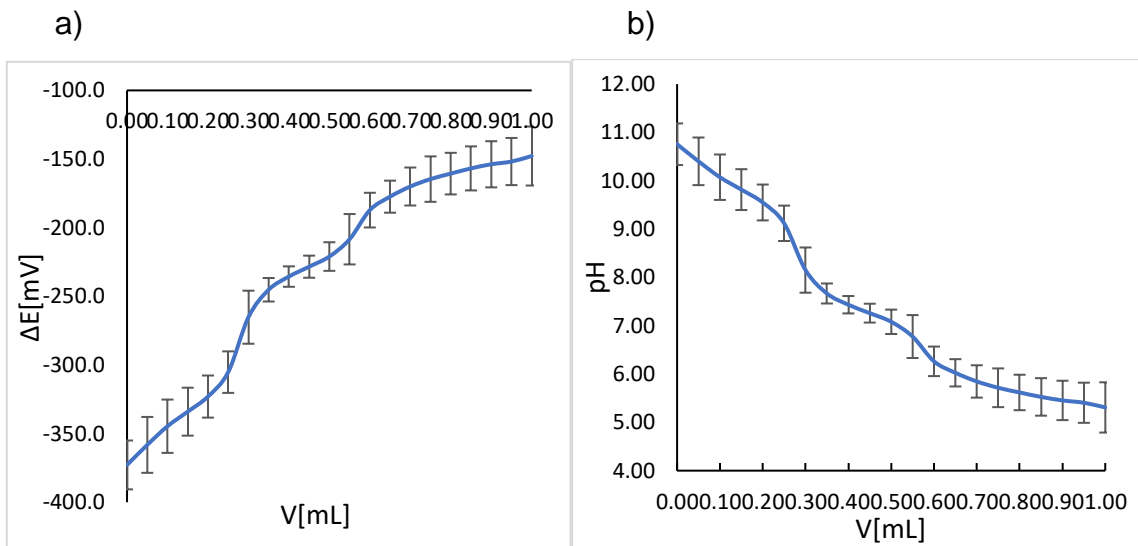


Fig. 14. Curva de valoración de carbonato de sodio en agua desionizada empleando a) microsistema potenciométrico con EI de tungsteno y ER de  $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}||$ . Y b) datos de calibración de microsistema potenciométrico.

Se obtuvo una respuesta muy similar a la obtenida empleando el electrodo de vidrio. Para este análisis se obtuvo una alta dispersión en la colección de datos. El sistema micropotenciométrico empleando  $\text{AgCl}_{(s)}$  como ER y un EI de  $\text{W}^0$  puede no ser la mejor opción como sistema de monitoreo. Finalmente se realizó el mismo análisis cambiando al medio marino simulado. La figura 15 a) muestra la gráfica obtenida con el sistema con los microelectrodos y 15 b), la curva que se graficó a partir de los datos de calibración para el EI.

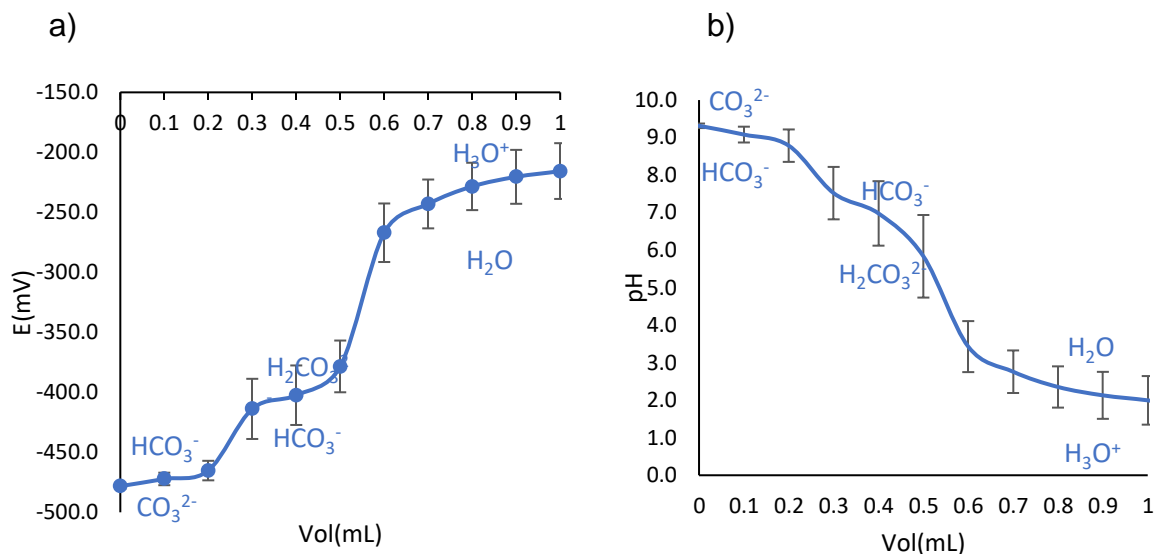


Fig. 15. Curva de valoración presentado barras de error, de carbonato de sodio en medio marino artificial utilizando a) microsistema potenciométrico y b) valoración empleando datos de calibración de EI de tungsteno.

Se logró obtener un registro claro en donde ambas reacciones se observan. De igual forma hubo una mala planificación al realizar una valoración con tan solo 11 puntos. No obstante, se demuestra que se puede realizar el análisis en condiciones de microescala total (considerando 0.3mL de analito).

Al igual que en las determinaciones pasadas, se obtuvo la curva de valoración esperada. La curva de pH presentada corresponde a los datos obtenidos con la calibración del electrodo en el medio simulado. Es posible observar los dos procesos acido-base implicados, sin embargo, es notorio que en el medio marino simulado la desviación es amplia. Es recomendable, como en el caso anterior, una corrección por fuerza iónica en la calibración del electrodo de vidrio para que la ecuación  $E=f(\text{pH})$  que se obtiene para el electrodo de tungsteno presente un valor más exacto.

## **Análisis general potenciometría**

Se realizaron las determinaciones de carbonatos en el medio marino empleando el microsistema potenciométrico constituido por un EI de tungsteno y un ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$ . Dentro de todas las pruebas realizadas se pudieron observar los dos puntos de equivalencia implicados en la valoración de la especie. Para el caso de la micropotenciometría, al realizar la valoración con pocos puntos, los volúmenes a la equivalencia no son proporcionales y la colección de datos obtenidos en la operación. El utilizar la referencia mencionada de plata en compartimento con nitrato de potasio, puede ser conveniente en el caso de no contar con los materiales necesarios para realizar un recubrimiento de cloruro de plata sobre la superficie del metal. Un electrodo de vidrio convencional emplea en su sistema tal electrodo de referencia por lo que los valores de pH obtenidos y los volúmenes al punto de equivalencia no presentan una dispersión tan amplia. A pesar de que estudios recientes demuestran que los óxidos de tungsteno son responsables por sensibilidad a iones  $\text{H}^+$  en disolución, existen trabajos<sup>42</sup> que afirman que para medios alcalinos dicha especie sufre una degradación. Ya que el intervalo de pH de trabajo en la química marina es mayoritariamente alcalino, es conveniente para determinaciones a largo plazo emplear tungsteno metálico como electrodo selectivo a iones  $\text{H}^+$ .

---

<sup>42</sup> [18] On the ph-sensing properties of differently prepared tungsten oxide films. Physica Status Solidi reporta que el  $\text{WO}_3$  se degrada a  $\text{W}_2\text{O}_5$  en medios alcalinos.

### 5.3 Coulombimetría

Con objeto de comprobar agentes interferentes provenientes del medio, se presentan las curvas coulombimétricas control en agua desionizada sin carbonatos, y en agua marina artificial. La figura 16 presenta los procesos en ambos medios. El electrodo de trabajo funciona como ánodo, logrando la electroxidación del agua por lo que se espera una generación de protones expresado por la ecuación (48).

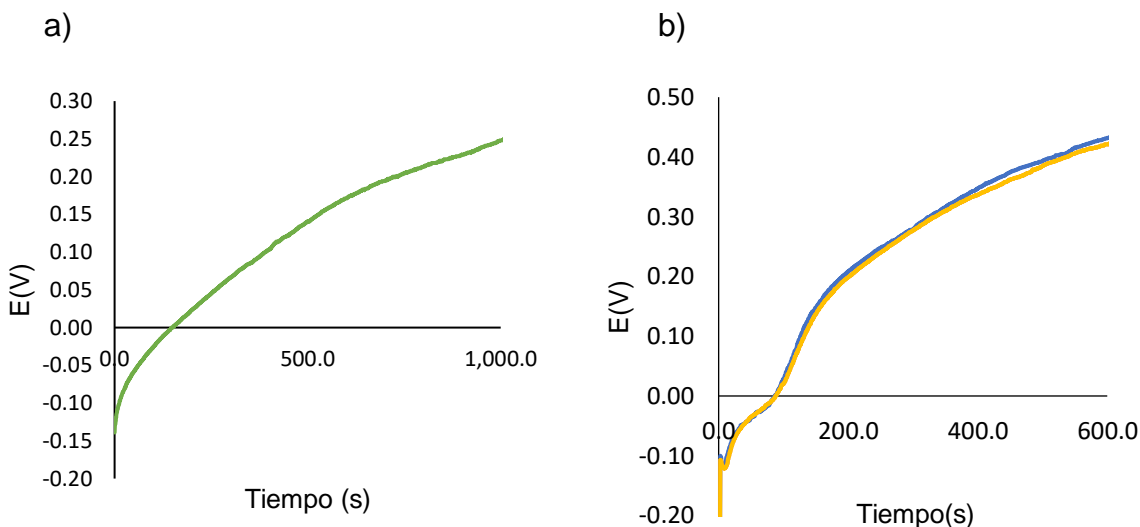
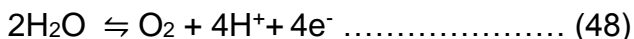


Fig. 16. Curvas de titulación coulombimétrica control, en a) medio KNO<sub>3</sub> F=0.1molL<sup>-1</sup> y en b) medio marino artificial. Empleando microsistema de monitoreo potenciométrico con EI de tungsteno y ER de Ag<sup>0</sup>|AgNO<sub>3</sub>||, aplicando un potencial igual a 6V

La gráfica a) de la figura anterior muestra como al generar protones por un periodo de tiempo en agua desionizada, con nitrato de potasio como electrolito soporte, no se detecta algún proceso acido-base que pueda interferir con la posterior determinación de carbonatos. En el medio marino artificial el punto de inflexión en la curva denota la detección de alguna especie que reacciona con el titulante. Analizado lo anterior, se valoró de forma microcoulombimétrica la especie carbonato de sodio en medio controlado y en medio marino artificial. Utilizando un programa de computadora que captura los datos en tiempo real. Se realizó el proceso generando el titulante de

acuerdo con la reacción presentada anteriormente en la ecuación (48). La figura 17 presenta las gráficas obtenidas

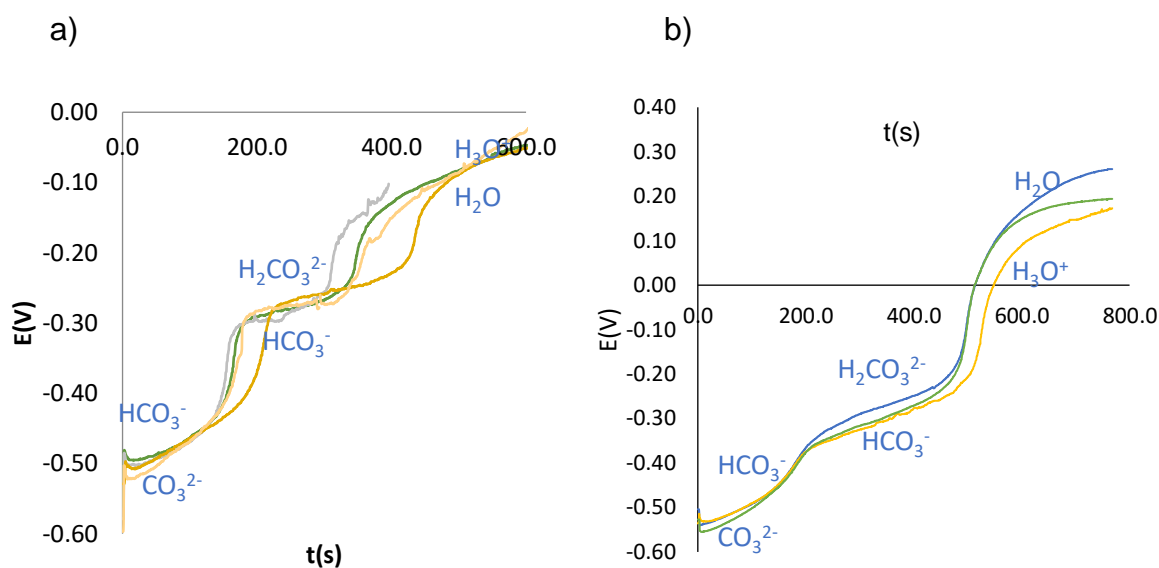


Fig. 17. Curvas de valoración de carbonato de sodio patrón en a) medio  $\text{KNO}_3$   $0.5\text{molL}^{-1}$  en agua desionizada y b) medio marino artificial. Empleando un microsistema de monitoreo potenciométrico con un EI de tungsteno y ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$ . aplicando un potencial igual a  $6\text{V}$ .

Para llevar a cabo este análisis coulombimétrico, se aplicó un potencial constante emanando de los dos electrodos de grafito que oxidan el agua. Sin embargo, el potencial dentro de la celda no es constante ya que se encuentra en función de la concentración de las especies presentes en la muestra. Al transcurrir la reacción, el titulante acidifica la muestra y reduce la concentración de la especie básica dando lugar a un aumento en el potencial de la celda que es monitoreado por el sistema micropotenciométrico EI/ER empleado con anterioridad. Al realizar la valoración coulombimétrica en el medio controlado, representado por la figura 16a), es posible observar los dos procesos acido-base implicados en la valoración del carbonato de sodio. Se presenta una dispersión en los datos ya que el ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$  no tiene un potencial definido a lo largo de todo un intervalo de pH, sin embargo, los dos procesos implicados se pueden distinguir. La figura 17b) que representa la valoración en el medio simulado presenta tres curvas en donde igual se pueden observar las reacciones involucradas. Es notorio en el segundo proceso el principio de alta

cuantitatividad de las reacciones en valoraciones coulombimétricas denotado por un gran “salto” en el valor de potencial. Los datos obtenidos presentaron dispersión, a pesar de que se llega a un valor de pH impuesto por la especie ácida, los valores de potencial no son los mismos. Esto lleva a pensar que la referencia empleada no es muy estable para realizar esta determinación y sería interesante emplear en experimentos futuros, un ER de  $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}||$ . Es posible con un análisis coulombimétrico en condiciones de microescala total (0.3mL de analito) obtener una curva de valoración en donde se pueden notar claramente los dos tiempos al punto de equivalencia de la especie. Emplear un ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$  no es lo más recomendable, pero en condiciones extremas puede ser efectiva. Para todos estos análisis se empleó la celda de vidrio de capacidad igual a 1.5mL<sup>43</sup>. Tratándose igual de análisis en medios alcalinos, la elección de un electrodo de tungsteno metálico, en lugar de un sensor basado en su óxido, muestra promesa. Sin cerrarse al hecho de que al emplear una película de Nafión para recubrir un electrodo de  $\text{WO}_3$ , amplía el intervalo de trabajo hacia medios básicos. Por lo que, en pruebas futuras, puede ser interesante emplear dicho electrodo utilizando esta vez un electrodo de referencia de cloruro de plata.

Continuando con la metodología, se realizó la curva de titulación de carbonato de sodio patrón en concentraciones ascendentes, obteniendo lo siguiente:

---

<sup>43</sup> Figura 4 presenta la celda utilizada.



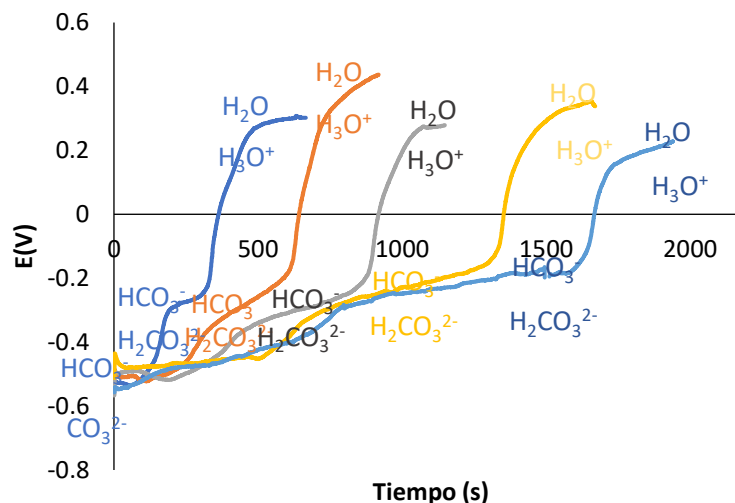


Fig. 18. Curvas de titulación de carbonato de sodio patrón en medio marino artificial en alícuotas ascendentes de 100, 200, 300, 400 y 500  $\mu\text{L}$  de analito, empleando un microsistema de monitoreo potenciométrico con un electrodo indicador de tungsteno y un microelectrodo de plata como referencia, aplicando un potencial igual a 4.5V.

La gráfica anterior demuestra que se puede valorar la especie empleando la técnica estudiada en concentraciones pequeñas ( $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) correspondiente a la primera curva. Se observan en las distintas concentraciones estudiadas, las dos reacciones involucradas en la valoración de carbonato de sodio. El proceso va de acuerdo con las leyes de electrolisis de Faraday en donde el tiempo de la reacción es proporcional a la cantidad de sustancia. Se espera una relación lineal entre ambas variables. Al observar la gráfica se nota un aumento proporcional en los tiempos al punto de equivalencia y la concentración, hasta llegar a la cuarta curva en donde la tendencia se dispersa. Es posible que tal comportamiento se deba al uso de un ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$ . Sin embargo, se demuestra que utilizar tal electrodo de referencia puede entregar un resultado preliminar útil. Se valoró de igual forma en la celda de menor capacidad ( $v=1.5\text{mL}$ ) empleando tungsteno metálico como EI. De la misma forma que para las pruebas anteriores, un campo interesante a explorar es realizar el análisis empleando un EI basado en  $\text{WO}_3$  empleando una película protectora de Nafión y utilizando  $\text{AgCl}_{(s)}$  como ER. Se obtienen los tiempos aproximados al punto de equivalencia de ambos procesos para verificar gráficamente la relación lineal que

presentan. La tabla 6 muestra los valores de tiempo mientras que la figura 19 muestra las gráficas correspondientes.

Vol.( $\mu\text{L}$ )	t1	t2
100	166.7	339.21
200	289.32	633.37
300	400.1	897.69
400	544.69	1362.55
500	725.17	1665.46

Tabla 6. Valores de tiempo al primer y segundo punto de equivalencia para distintas adiciones de disolución de carbonato de sodio patrón.

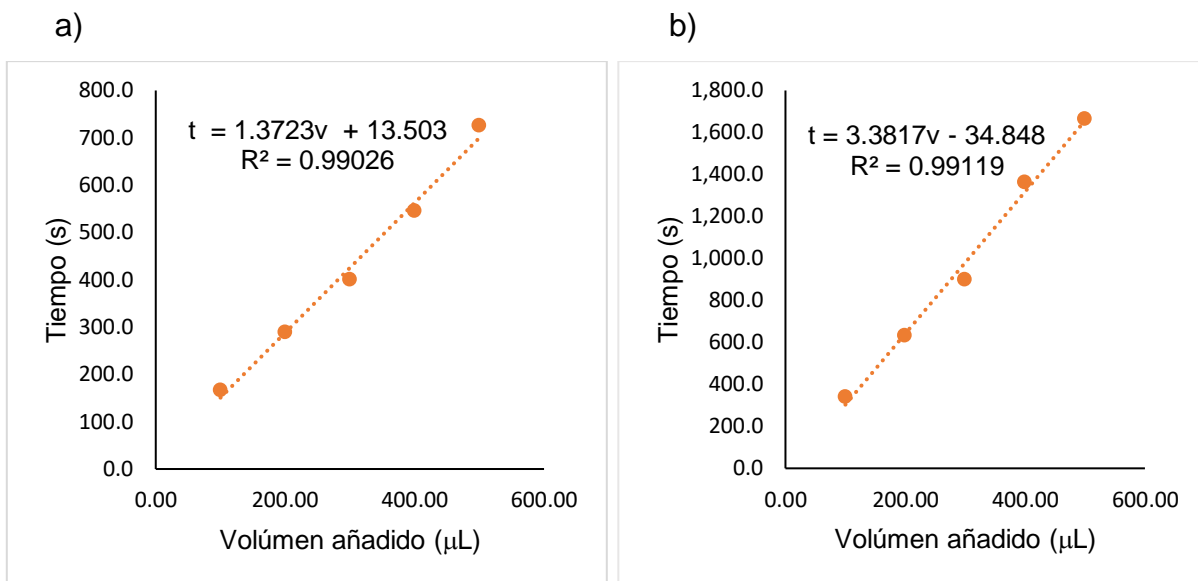


Fig. 19. Gráfica de datos de tiempo para a) primer punto de equivalencia y b) segundo punto de equivalencia en agua marina artificial empleando un microsistema de monitoreo potenciométrico con EI de tungsteno y un ER de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3|$ . aplicando un potencial igual a 6V.

### **Análisis general Coulombimetría**

Se demostró que se puede valorar el anión carbonato en ambos medios empleando una celda coulombimétrica de capacidad  $V=1.5\text{mL}$ . Se observan en las gráficas reportadas los dos procesos de valoración implicados en el transcurso de la reacción. En condiciones de microescala total, la relación de tiempo de reacción y cantidad de sustancia se mantuvo lineal. El electrodo indicador de tungsteno demostró eficiencia en la valoración de la especie, sin embargo, el emplear plata como pseudo referencia acarreo una amplia dispersión. Como ya se mencionó anteriormente, para experimentos futuros de este tipo es altamente conveniente el empleo de un ER de  $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}||$  aunque para un estudio preliminar de verdadero bajo costo, la referencia de  $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3||$  puede funcionar.

## 6. Conclusiones

- Es posible realizar el análisis coulombimétrico en una celda de capacidad igual a 1.5mL realizando el proceso en condiciones de microescala total.
- Se comprobó que se puede realizar determinaciones preliminares de carbonatos en medio marino artificial empleando materiales de bajo costo todo de acuerdo con los principios de la QAMT.