



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE SISTEMAS MICROELECTROANALÍTICOS CON
MATERIALES DE BAJO COSTO DE ADQUISICIÓN LOCAL PARA
MICROTITULACIONES COULOMBIMÉTRICAS Y ODOMÉTRICAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA:

Julio César Hernández Camacho



Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

2019



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 Luz González Chávez
SECRETARIO: Profesor: Ricardo Flores Hernández
1er. SUPLENTE: Profesor: Xochiquétzal González Rodríguez
2° SUPLENTE: Profesor: Gustavo Adolfo Zelada Guillén

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA, INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL. ANEXO 3F, EDIFICIO A, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Alejandro Baeza Reyes

SUSTENTANTE:

Hernández Camacho Julio César

ÍNDICE

Abreviaturas y símbolos	9
Introducción	
Planteamiento del problema.....	11
Objetivo General	13
Hipótesis General	13
Capítulo 1. Antecedentes	15
1.1 Química Analítica a Microescala Total	17
1.2 Fundamentos de electroquímica	22
1.2.1 Leyes de Faraday de la electroquímica	22
1.2.2 Celda electroquímica.....	24
1.2.3 Doble capa eléctrica	32
1.2.4 Transferencia de masa	34
1.3 Técnicas electroquímicas	35
1.3.1 Titulación microcoulombimétrica con monitoreo visual	36
1.3.2 Titulación microcoulombimétrica con monitoreo cronoamperométrico	40
1.3.3 Microvoltamperometría de barrido lineal con MIMP	42
1.4 Valoración de Karl Fischer	45
1.4.1 Reacción de Karl Fischer.....	45
1.4.2 Disolución Karl Fischer.....	46
1.4.3 Celda de titulación coulombimétrica de Karl Fischer	47
1.4.4 Estequiometría de la coulombimetría de Karl Fischer	48
Capítulo 2. Demostración de las leyes de Faraday mediante microcoulombimetría ácido-base.....	49
2.1 Objetivos particulares	51
2.2 Hipótesis	51
2.3 Diseño experimental	51
2.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos	51
2.3.2 Materiales para la construcción del primer microcoulombímetro	52
2.3.3 Equipamiento	53
2.3.4 Metodología analítica.....	53

2.4 Resultados experimentales del primer microcoulombímetro.....	54
2.5 Discusión de resultados	54
2.6 Conclusiones particulares	55
Capítulo 3. Yodometría en medio acuoso mediante microcoulombimetría redox ...	57
3.1 Objetivos particulares	59
3.2 Hipótesis	59
3.3 Diseño experimental	60
3.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos	60
3.3.2 Materiales para la construcción del segundo microcoulombímetro.....	60
3.3.3 Materiales para la construcción del tercer microcoulombímetro.....	61
3.3.4 Materiales para la construcción del cuarto microcoulombímetro.....	61
3.3.5 Materiales para la construcción del quinto microcoulombímetro.....	62
3.3.6 Equipamiento	62
3.3.7 Metodología analítica.....	65
3.4 Resultados experimentales del segundo microcoulombímetro	67
3.5 Resultados experimentales del tercer microcoulombímetro	69
3.6 Resultados experimentales del cuarto microcoulombímetro	71
3.7 Resultados experimentales del quinto microcoulombímetro	72
3.8 Discusión de resultados	76
3.9 Conclusiones particulares	77
Capítulo 4. Primer acercamiento a la disolución Karl Fischer mediante microvoltamperometría de barrido lineal con MIMP.....	79
4.1 Objetivos particulares	81
4.2 Hipótesis	81
4.3 Diseño experimental	81
4.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos	81
4.3.2 Materiales para la construcción de equipo para microanálisis electroquímico ...	82
4.3.3 Equipamiento	83
4.3.4 Metodología analítica.....	84
4.4 Resultados experimentales	87
4.5 Discusión de resultados	88
4.6 Conclusiones particulares	91

Capítulo 5. Microcoulombimetría Karl Fischer con detección amperométrica y captura de video.....	93
5.1 Objetivos particulares	95
5.2 Hipótesis	95
5.3 Diseño experimental	96
5.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos	96
5.3.2 Materiales para la construcción del microcoulombímetro	97
5.3.3 Equipamiento	97
5.3.4 Metodología analítica	98
5.4 Resultados experimentales y discusión.....	100
5.5 Conclusiones particulares	105
Capítulo 6. Microcoulombimetría redox con monitoreo cronoamperométrico.....	107
6.1 Objetivos particulares	109
6.2 Hipótesis	109
6.3 Diseño experimental	110
6.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos	110
6.3.2 Materiales para la construcción del microcoulombímetro	111
6.3.3 Equipamiento	111
6.3.4 Metodología analítica	113
6.4 Resultados experimentales	115
6.5 Discusión de resultados	121
6.6 Conclusiones particulares	122
Capítulo 7. Conclusiones	125
Referencias	129
Anexos	135

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

A	Área del electrodo
BHK	Biftalato de potasio
η	Cantidad de sustancia (mol)
C	Capacitancia
q	Carga almacenada
z_i	Carga de la especie i
Q	Carga eléctrica suministrada
D_i	Coefficiente de difusión de la especie i (cm^2/s)
pH	Cologaritmo de la concentración molar efectiva del protón en disolución o en un disolvente
C_i	Concentración de la especie i
C_i^*	Concentración de la especie i en el seno de la disolución (mol/cm^3)

F_i	Concentración formal de la especie i (mol/L)
[i]	Concentración molar efectiva de la especie i (mol/L)
F	Constante de Faraday (96485.34 C/mol)
I_{dif}	Corriente límite de difusión
d	Diámetro
E	Diferencia de potencial aplicada
KFS	Disolución Karl Fischer
EA	Electrodo Auxiliar
ECS	Electrodo de Calomel Saturado
ER	Electrodo de Referencia
ET	Electrodo de Trabajo
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
J_i	Flujo de materia de la especie i

$\frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial x}$	Gradiente de concentración de la especie i
$\frac{\partial \phi_{(x,t)}}{\partial x}$	Gradiente de potencial
$I_{\text{capacitiva}}$	Intensidad de corriente capacitiva
$I_{\text{faradaica}}$	Intensidad de corriente faradaica
I	Intensidad de corriente suministrada
$I_{\text{convectiva}}$	Intensidad de corriente por convección
$I_{\text{difusión}}$	Intensidad de corriente por difusión
$I_{\text{migración}}$	Intensidad de corriente por migración
I_{medida}	Intensidad de corriente total medida
	Interfase
LC	LowCoast
m	Masa (g)
M	Masa atómica o molar (g/mol)

	Membrana separadora
MetOH	Metanol
MIMP	MicroPolarógrafo de Mínima Instrumentación
n	Número de electrones intercambiados por ion
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
$E^{0'}$	Potencial normal condicional de un par redox
I_{Prom}	Promedio de las intensidades de corriente total medidas
QAMT	Química Analítica a Microescala Total
t	Tiempo de electrólisis (s)
t_{vire}	Tiempo de vire (s)
UME	Ultramicroelectrodo
$v_{(x,t)}$	Velocidad hidrodinámica
V	Volumen

INTRODUCCIÓN

Planteamiento del problema

Una parte considerable de los métodos cuantitativos de análisis utilizados hasta hace poco por la ciencia, fueron originalmente desarrollados en condiciones de escala convencional, empleando cantidades excesivas de reactivos y, por ende, sirviéndose de material de gran tamaño, así como también de equipos costosos, para llevar a cabo el montaje experimental, lo cual terminaba en la inevitable producción de grandes cantidades de residuos.

Actualmente, se busca que el análisis instrumental consuma la menor cantidad de reactivos y disolventes con el fin de disminuir los costos económicos y en pro del medio ambiente, de modo que se logre una cierta experimentación sustentable. En ese sentido, la Química Analítica a Microescala Total presenta ventajas notables en cuanto a la minimización de volúmenes de análisis y la generación de residuos.

La propuesta de esta tesis es emplear el microescalamiento coulombimétrico como técnica electroanalítica titulométrica donde se vean involucrados, en particular, equilibrios químicos de carácter óxido-reducción al usar yodo electrogenerado. Esto debido a que la yodometría provee métodos sumamente socorridos por la industria alimenticia y las áreas de control de calidad, tal es el caso, por ejemplo, de la determinación de agua por el método de Karl Fischer.

La titulación coulombimétrica de Karl Fischer es una técnica analítica ampliamente socorrida para la cuantificación de agua en diversas sustancias, como lo son disolventes de laboratorio, productos farmacéuticos y productos alimenticios. Los valoradores Karl Fischer

comerciales llevan a cabo la determinación volumétrica de agua con una gran precisión, pero, claro, con elevados costos (> \$50,000).

Además, otra problemática asociada a la instrumentación comercial es que, a pesar de que la misma se vuelve cada vez más sofisticada, las interfaces de usuario se están sobresimplificando de una manera alarmante, a tal grado que el mayor reto para muchos científicos se ha vuelto saber cómo insertar una muestra y aprender, a su vez, el software del instrumento. Al respecto, se puede pensar en las palabras que, con razón de causa, dice el Comité Invisible (2015):

Si somos esclavos de la tecnología, es precisamente porque hay todo un conjunto de artefactos de nuestra existencia cotidiana que tenemos por específicamente «técnicos» y que consideramos eternamente como simples cajas negras de las cuales seríamos sus inocentes usuarios. (p. 136)

Nuevamente, la Química Analítica a Microescala Total presenta ventajas en cuanto a esto bajo la siguiente premisa: "se aprende más desarrollando la instrumentación, que comprando la misma" (Baeza, García, Marín y de Santiago-Zárate, 2014, p. 127).

Objetivo General

- ☉ Desarrollar sistemas microelectroanalíticos de mínima instrumentación y con materiales de bajo costo para microtitulaciones coulombimétricas yodométricas.

Hipótesis General

La coulombimetría como técnica electroanalítica titulométrica indirecta, se basa en la electrogeneración *in situ* del titulante. Esto hace que sea posible realizar los análisis instrumentales en condiciones de microescalamiento con un mínimo de instrumentación y materiales de bajo costo, sin invalidar la técnica y obteniendo buenos resultados

Capítulo 1. Antecedentes

"La potencia intrínseca del conocimiento científico consistía en su capacidad de deformar el mundo, de ficcionalizarlo, y era por tanto una potencia literaria."

Gilles Deleuze, Derrames II: Aparatos de Estado y axiomática capitalista

"Experimentar significa entonces: vivir lo que implica éticamente tal o cual técnica."

Comité Invisible, A nuestros amigos

1.1 Química Analítica a Microescala Total

El ser humano, para disminuir —quizás de manera alarmante— su índice de mortalidad, modifica constantemente su entorno, el cual vuelve cada vez más cómodo para él y sin pensar, o ignorando, que no son la única especie que habita este planeta. Hoy por hoy, la sociedad está alterando considerablemente los sistemas naturales y sus ciclos, lo que provoca un conjunto de cambios que impactan globalmente al planeta.

En las universidades donde se enseña Química o profesiones relacionadas, los asuntos ecológicos cada día adquieren, así, mayor relevancia en los planes de estudio. El reciclaje de desechos y el tratamiento de éstos son ejemplos de técnicas implementadas por dichas instituciones para tratar con las cuestiones ambientales (Castellón y Espinosa, 2000, p. 262). Con el objetivo de aportar soluciones para las mismas, surgen, por mencionar algunas, las llamadas Química Verde y Química a Microescala (Cornejo, Martínez, Molina, Sepúlveda y Vilaplana, 2014, p. 1062).

En ese sentido, la miniaturización y el microescalamiento en Química son un área de investigación prioritaria para el siglo XXI, ya que permiten disminuir los costos económicos asociados al consumo de reactivos y a la generación de residuos (Baeza, 2011a, p. 2; Beza, Galicia, de Santiago-Zárate, 2004, p. 24). Además, desde un punto de vista pedagógico, trabajar a microescala permite observar más detenidamente el fenómeno que acontece en cada experimento, logrando asimismo un incremento en la seguridad al exponerse a menores cantidades de residuos peligrosos (Castellón y Espinosa, 2000, p. 263).

En el 2000, Robert G. Silberman publicó su artículo *Using Small Scale Techniques to Assess Laboratory Learning*, en el cual describe la importancia de los experimentos de

laboratorio a escala reducida, al igual que sus grandes beneficios respecto al tiempo de experimentación y a los gastos asociados a las pruebas de laboratorio, pero enfatiza también sus beneficios pedagógicos:

With the development of small scale laboratory techniques and experiments it becomes possible to develop practical exams that test students «laboratory thinking skills» and to use problems posed in the laboratory as assessment tools. Using small scale equipment and methods greatly reduces the time and expense associated with laboratory examinations. (p. 253)

La Química Analítica es la rama de la Química que se encarga de la medición, monitoreo y caracterización de una o varias especies, así como también de los procesos químicos involucrados, todo esto mediante un determinado control (Baeza, 2011, p. 1). Por lo tanto, en una concepción muy general, podemos decir que la Química Analítica se encarga de responder las siguientes preguntas: ¿qué hay?, ¿cuánto hay?, ¿qué ocurre? y ¿cómo se lleva a cabo? Todo esto refiriéndonos, evidentemente, al estudio de la materia y sus interacciones en un determinado sistema (Baeza y de Santiago-Zárate, 2011, p. 3).

Así, es indudable decir que la Química Analítica a Microescala Total está basada en la utilización de equipos e instrumentos de medición diseñados y construidos con materiales de fácil adquisición a nivel local (p. 3). Entre sus objetivos están: llevar a cabo análisis en tiempos cortos de operación, la mínima utilización de reactivos –del orden de mg para sólidos y μL para líquidos (Mainero, 1997, p. 166)– y el desarrollo de equipos e instrumentos de mínimo tamaño. Todo esto para responder a las ya expuestas preguntas concernientes al estudio de la materia y a sus interacciones en un determinado sistema: ¿qué hay?, ¿cuánto hay?, ¿qué ocurre? y ¿cómo se lleva a cabo?

Además, la Química Analítica a Microescala Total tiene grandes beneficios, aparte de los ya mencionados, algunos de los cuales son:

- ✓ Promueve la repetibilidad de los experimentos, dado que los tiempos de operación son menores.
- ✓ Reduce el área de trabajo, dado que los equipos y/o instrumentos a utilizar son de un tamaño mínimo (Baeza, 2003a, p. 4-5).
- ✓ Reduce el tiempo de montaje y limpieza.
- ✓ Promueve la experimentación individual. Dado que los equipos y/o instrumentos son baratos y pequeños, todos pueden disponer de uno propio.
- ✓ Promueve el desarrollo y la mejora del trabajo en el laboratorio, dado que la microescala requiere una mayor precisión y cuidado.
- ✓ Promueve la creatividad y el desarrollo de habilidades operativas. En palabras de Baeza y de Santiago-Zárate: “Se aprende haciendo más que usando” (2011, p. 2)
- ✓ Aumentar la concienciación de los estudiantes en criterios de responsabilidad ética, cívica y medioambiental (Cornejo et al., 2014, p. 1061), dado que son las bases y los principios de la Química Analítica a Microescala Total.

De manera que se puede afirmar que la Química Analítica a Microescala Total (a partir de ahora referida como QAMT) permite el desarrollo y la implementación de nuevas metodologías mucho más didácticas e innovadoras que las convencionales (Pérez y Rincón, 2003, p. 148). Hasta la fecha, su desarrollo ha sido muy vigoroso, pero esto sigue siendo sólo el comienzo: se trata de un campo muy vasto, alta y necesariamente explotable. Podemos

decir, inclusive, que la QAMT encarna, hasta cierto punto, la reconfiguración de la Química Analítica dentro del campo del post-modernismo o, mejor aún, de la filosofía post-estructuralista.

A modo de explicar un poco lo anterior, Gilles Deleuze, reconocido filósofo francés asociado —aunque quizás de manera apresurada y reductiva— a estas corrientes de pensamiento, menciona lo siguiente sobre la axiomática y su relación, tanto epistemológica como etológica, con la ciencia actual:

No hay que buscar el modelo de la axiomática en la ciencia, aunque la axiomática entraña un cierto estado, una cierta figura de la ciencia. Al contrario, son las axiomáticas científicas o la ciencia las que toman una forma axiomática en un régimen y en una formación social que, por su cuenta, ha reemplazado los códigos por una axiomática social, contable, propia. La axiomática científica es, por naturaleza, la expresión en el dominio científico de un nuevo tipo de registro social. (2005, p. 118)

La universidad es el lugar donde los estudiantes refrendan su vocación, adquiriendo las herramientas necesarias para el desarrollo de su profesión (Hernández, Pérez, Rincón, y Romero, 2011, p. 44). Por estas razones, es allí mismo donde se les debe de enseñar cómo resolver, desde perspectivas innovadoras, las diversas problemáticas presentadas en el laboratorio y no sólo meras habilidades de observación y comunicación, así como la capacidad para seguir instrucciones (Silberman, 2000, p. 252). Precisamente a eso se refiere Deleuze cuando equipara las formas axiomáticas de la ciencia con la expresión de un tipo nuevo de registro social: algunas valoraciones culturales y económicas de la ciencia han producido que el conocimiento —incluido, por supuesto, el científico— se vuelva axiomático

en cierto sentido; los estudiantes suelen buscar menos respuestas innovadoras, creativas y propositivas, que seguir un conjunto detallado de instrucciones, similar al que se encuentra en los manuales de técnicos o los tutoriales de internet.

Mas la QAMT viene, en efecto, a romper con estas situaciones, pues como podemos hallar entre sus principios, es necesario volver a investigar, a ser críticos y dejar de devenir un simple conjunto de axiomas. ¿Por qué?, porque, de nuevo, “se aprende haciendo más que usando” (Baeza y de Santiago-Zárate, 2011, p. 3) Es por ello que la QAMT es, hasta cierto punto, comparable con la llamada filosofía post-estructuralista, ya que es una ciencia actual cuya propuesta ética, cuya voluntad de saber van acordes con los planteamientos elaborados por pensadores como Gilles Deleuze o Félix Guattari, en tanto que se trata siempre de no estancarse, de buscar *líneas de fuga* y, sin duda alguna, de abrir el campo de otros posibles que implica *experimentar* en sentido empírico.

1.2 Fundamentos de electroquímica

1.2.1 Leyes de Faraday de la electroquímica

Michael Faraday, que contaba con uno de los laboratorios mejor equipados del mundo, desarrolló los experimentos y estudios que dieron lugar, entre otros aportes, a las leyes de la electroquímica —también conocidas como leyes de la electrólisis— basadas en sus investigaciones al respecto, las cuales fueron publicadas entre 1833 y 1834. Las diversas series bajo el título de *Experimental Researches in Electricity* reúnen estas investigaciones (Moreno, 2019, p. 99).

La séptima serie de investigaciones publicada en enero de 1834 representa el informe final del trabajo de Faraday. En este trabajo, el británico define la Primera ley de la electroquímica, la cual indica que: “La cantidad de sustancia que se deposita en un electrodo durante la electrólisis, es alterada exacta y proporcionalmente a la cantidad de electricidad transferida al electrodo, si la cantidad de electricidad suministrada durante el proceso es invariable” (Ehl e Ihde, 1954, p. 227).

La cantidad de electricidad suministrada se refiere a la carga eléctrica total y la expresión matemática actual que describe esta ley es la siguiente:

$$1.1 \quad \eta = \frac{Q}{n \cdot F}$$

Donde:

- η : cantidad de sustancia depositada (mol).
- n : número de electrones intercambiados por ion.
- F : constante de Faraday (96485.34 C/mol).
- Q : carga eléctrica total (C).

La determinación de la cantidad de electricidad consumida en el proceso se obtiene mediante el producto de la intensidad de corriente suministrada para llevarlo a cabo (I) por el tiempo durante el cual ésta se suministró (t), es decir (Strong, 1961, p 228):

$$Q = I \cdot t \quad 1.2$$

En su informe final, Faraday también definió la Segunda Ley de la Electroquímica, la cual indica: “Para una determinada cantidad de electricidad suministrada, la masa depositada en un electrodo durante la electrólisis será directamente proporcional a la masa equivalente de la especie química involucrada” (Ehl e Ihde, 1954, p. 228).

La masa equivalente se refiere a la masa atómica o molar de la especie química dividida entre el número de electrones que ella transfiera durante el proceso, n. La expresión matemática actual que describe esta ley es la siguiente:

$$1.3 \quad m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

Donde:

- m: masa depositada (g).
- M: masa atómica o molar de la especie química involucrada (g/mol).

Al relacionar las tres ecuaciones obtenidas, se llega a la siguiente expresión:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad 1.4$$

Cabe mencionar que la ecuación 1.4 es la más conocida y esto es debido a lo que ella implica. La masa y la cantidad de sustancia están directamente relacionadas con otros parámetros de interés como lo es la concentración molar, por lo tanto, este parámetro a su

vez está directamente relacionado con la carga eléctrica. De modo que también se puede obtener y/o utilizar la siguiente relación:

$$[i] \propto \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad 1.5$$

Esta última es sólo una de las muchas relaciones que pueden obtenerse y/o utilizarse para determinar la cantidad de un analito de interés en una determinada muestra.

1.2.2 Celda electroquímica

Las mediciones electroquímicas se llevan a cabo en celdas electroquímicas, las cuales constan, cuando mínimo, de dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica (García, 2009, p. 88). Un electrodo es cualquier interfase entre dos conductores donde ocurra transferencia de carga electrónica —o transferencia de electrones— (Rubinson y Rubinson, 2001, p. 221).

Dado que una celda electroquímica está conformada por al menos una fase electrolítica, las reacciones electroquímicas ocurren en fase heterogénea, donde una fase es el electrolito y las subsecuentes pueden ser otros o un electrodo adicional (Díaz, 2004, p. 26). Un electrolito es, por tanto, cualquier medio donde ocurra transferencia de carga iónica (movimiento de iones) (González, 2007, p. 10).

Las celdas electroquímicas se pueden asimismo clasificar como galvánicas o electrolíticas:

- Celda galvánica: celda electroquímica usada para producir energía eléctrica, pues las reacciones electroquímicas que acontecen dentro de ésta son espontáneas (Díaz, 2004, p. 25). El ejemplo más conocido es la pila galvánica [véase figura 1.1].

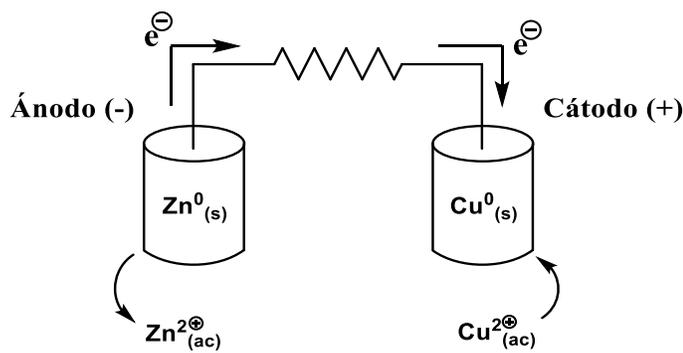


Figura 1.1 Diagrama esquemático de una pila galvánica.

- Celda electrolítica: celda electroquímica usada para llevar a cabo reacciones químicas a partir de energía eléctrica suministrada. Ya que las reacciones electroquímicas acontecidas dentro de ésta no son espontáneas, es necesario imponer una diferencia de potencial externa superior a la diferencia de potencial reversible de la celda (García, 2009, p. 88). Un ejemplo de esto es el recubrimiento electrolítico [véase figura 1.2].

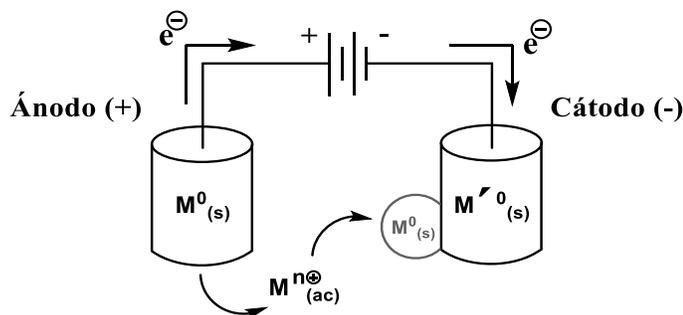


Figura 1.2 Diagrama esquemático de un recubrimiento electrolítico. Formación de un revestimiento metálico, M^0 , sobre una superficie metálica, M'^0 .

Como ya se mencionó, un electrodo es cualquier interfase entre dos conductores donde ocurra transferencia de electrones. No obstante, en un sistema electroquímico el arreglo de dos interfases que se forma, generalmente, es el de conductor sólido-disolución (García, 2009, p. 88), donde el conductor sólido es el electrodo y el electrolito la disolución.

Dicho lo anterior, las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en la periferia del electrodo, como se muestra en la figura 1.1 y como se ilustra de forma general en la figura 1.3.

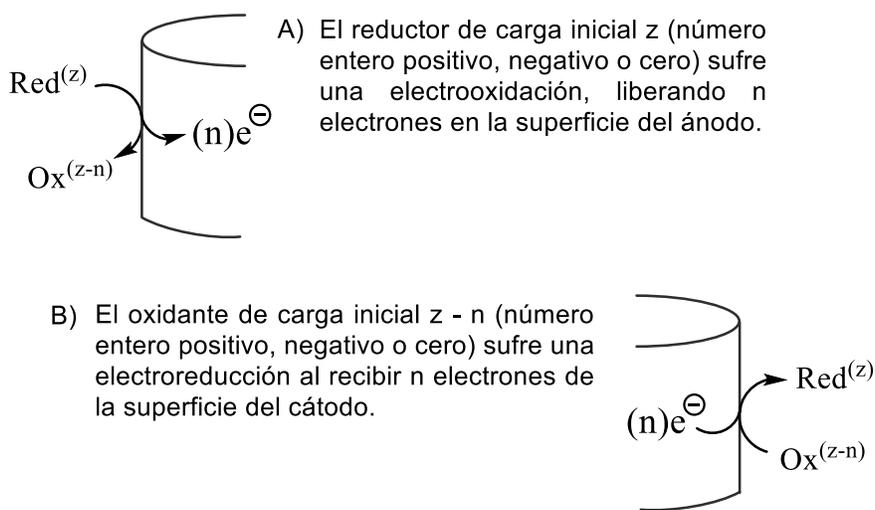


Figura 1.3 Diagrama esquemático de las reacciones al electrodo.

Anteriormente se mencionó que una celda electroquímica consta de por lo menos dos electrodos para monitorear una reacción, éstos son:

- Electrodo de trabajo (ET): electrodo en el cual ocurren las reacciones electroquímicas de interés. Por lo tanto, debe ser de un material conductor inerte o, de lo contrario, no ser susceptible a sufrir reacciones redox en un amplio intervalo de potencial. También debe de tener un área fija y constante, para que las lecturas obtenidas lo sean de igual

forma. Algunos materiales comunes que conforman estos electrodos son (González, 2007, p. 10):

⊗ Au⁰

⊗ Pt⁰

⊗ Carbono grafito

⊗ Electrodo de disco de carbón vítreo pulido

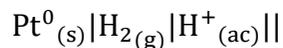
⊗ Hg⁰

Por último, este tipo de electrodo se simboliza como $\text{—}\bigcirc$.

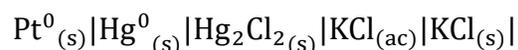
- Electrodo de Referencia (ER): electrodo de potencial conocido cuyo comportamiento es cercano a la no polarización ideal. Sirve como referencia para comparar el potencial que se genera en el ET. Por lo anterior, el potencial del ER es constante o al menos lo suficiente como para ser considerado *la referencia* y debe ser de composición fija e invariable con el tiempo. Al tener un comportamiento cercano a la no polarización ideal, el ER debe de soportar y amortiguar cualquier valor de intensidad de corriente que pase por la celda, es decir, el cambio de potencial debe ser ínfimo; por ello, es considerado por algunos autores como amortiguador redox (García, 2009, p. 89). Algunos electrodos de referencia conocidos son:

⊗ Electrodo normal de hidrógeno (ENH): electrodo de referencia primario, con respecto a éste se reportan todos los potenciales normales estándar en disoluciones acuosas. Es el cero de referencia. Su par redox es H⁺/H₂. Algunos

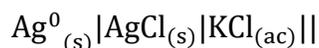
autores describen que es difícil de utilizar (Rubinson y Rubinson, 2001, p. 221). Se puede esquematizar de la siguiente manera:



- ❖ Electrodo de calomel saturado (ECS): electrodo de referencia secundario. Su par redox es $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}^0$ en presencia de KCl saturado. El potencial normal estándar de su par redox es 242 mV vs ENH (Bard y Faulkner, 2001, p. 3). Se puede esquematizar de la siguiente manera:



- ❖ Electrodo de plata/cloruro de plata: electrodo de referencia secundario. Su par redox es $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ en presencia de KCl. El potencial normal estándar de su par redox es 197 mV vs ENH (Bard y Faulkner, 2001, p. 3; Rubinson y Rubinson, 2001, p. 222). Es fotosensible. Se puede esquematizar de la siguiente manera:



- ❖ Electrodo de cobre/nitrato de cobre: electrodo de referencia secundario. Su par redox es $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ en presencia de un anión inerte (Baeza, 2003b, p. 17; Baeza, Galicia, Martínez y de Santiago-Zárate, 2005, p. 1). El potencial normal estándar de su par redox es 337 mV vs ENH (Marcus y Protopopoff, 2003, p. 25). Este electrodo de referencia puede ser también con sulfato de

cobre, en lugar de nitrato de cobre. Se puede esquematizar de la siguiente manera:



Por último, este electrodo se simboliza como \longrightarrow .

Estas celdas de dos electrodos son muy comunes para determinar potenciales al equilibrio [véase figura 1.4].

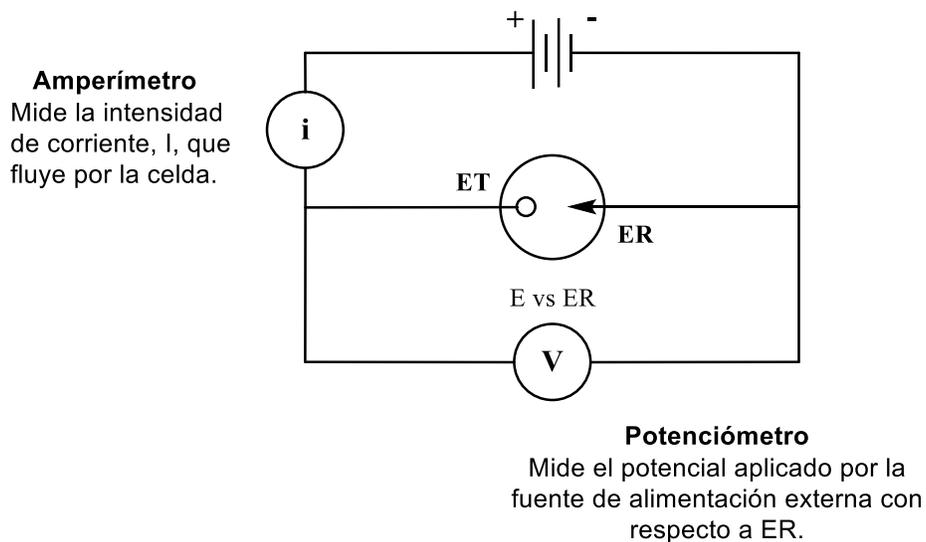


Figura 1.4 Diagrama esquemático de una celda de dos electrodos.

No obstante, este tipo de celdas sólo se utilizan para métodos estáticos, es decir, bajo condiciones en las cuales la intensidad de corriente que fluye a través de la celda es cero o muy cercana a cero ($i < 10 \mu\text{A}$) (Bard y Faulkner, 2001, p. 25). Éste es el caso de disoluciones muy diluidas o experimentos con electrodos de trabajo muy pequeños (ultramicroelectrodo, UME).

Cuando una intensidad de corriente significativa fluye por la celda (por ejemplo, en celdas electrolíticas o en experimentos que involucran disoluciones no acuosas con baja conductividad) se incluye un tercer electrodo (p. 26), como ocurre con los métodos dinámicos, y el circuito se adapta de tal manera que el ER quede aislado para que ninguna o muy poca intensidad de corriente pase a través de él. De esta manera, se evita que el potencial de referencia cambie durante el experimento. Este tercer electrodo desempeña las siguientes funciones:

- Electrodo Auxiliar (EA): sirve para cerrar el circuito, proporcionando una vía para que la intensidad de corriente fluya a través de la celda electroquímica, pasando a través de este electrodo y del ET (González, 2007, p. 12). Este electrodo, de igual manera, debe ser de un material conductor inerte o, de lo contrario, no ser susceptible a sufrir reacciones redox en el intervalo de trabajo; esto para no afectar el experimento. Algunos materiales comunes que conforman estos electrodos son:

- ✿ Pt⁰

- ✿ Carbono grafito

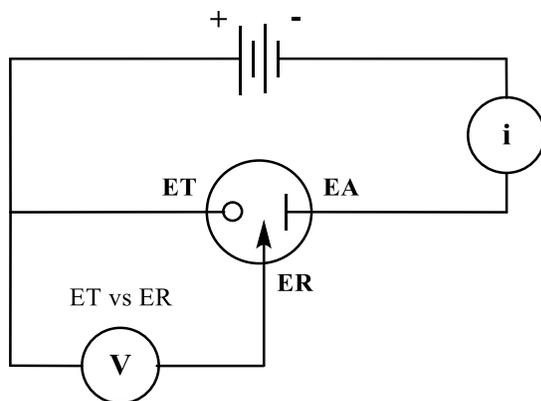
- ✿ Electrodo de disco de carbón vítreo pulido

- ✿ Acero inoxidable

- ✿ Cu⁰

Por último, este electrodo se simboliza como ---| .

La representación general de estas celdas se ilustra a continuación en la figura 1.5:



Amperímetro
Mide la intensidad de corriente, I , que fluye por la celda.

Potenciómetro
Mide el potencial del ET con respecto a ER.

Figura 1.5 Diagrama esquemático de una celda de tres electrodos.

Finalmente, el electrolito, al ser el medio donde acontece el movimiento de los iones, se trata de un disolvente con una sal iónica inerte. Por ello se mencionó que éste es la disolución. El electrolito, además, se encuentra en altas concentraciones y desempeña las siguientes funciones (González, 2007, p. 13):

- ✓ Aumentar la conductividad del medio.
- ✓ Mantener una fuerza iónica constante.
- ✓ Suprimir o, cuando menos, minimizar el aporte a la intensidad de corriente debida a la migración del analito.

1.2.3 Doble capa eléctrica

Cuando acontece una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial. Por lo anterior, la intensidad de corriente medida tiene diferentes aportes, éstos son:

$$I_{\text{medida}} = I_{\text{capacitiva}} + \underbrace{I_{\text{difusión}} + I_{\text{migración}} + I_{\text{convectiva}}}_{I_{\text{faradaica}}} \quad 1.7$$

Respecto al aporte capacitivo ($I_{\text{capacitiva}}$), debe su nombre a que la interfase conductor sólido – disolución muestra un comportamiento análogo al de un capacitor. Cuando se aplica una diferencia de potencial a través de un capacitor, la carga se acumulará en sus placas metálicas, produciendo un exceso de electrones en una placa y una deficiencia de electrones en la otra (Díaz, 2004, p. 25). Un capacitor se ve descrito en la ecuación 1.8.

Donde:

$$1.8 \quad C = \frac{q}{E}$$

- q : carga almacenada en el capacitor (C).
- E : diferencia de potencial aplicada a través del capacitor (V).
- C : capacitancia, capacidad del capacitor para almacenar la carga eléctrica (F).

En el momento una diferencia de potencial es aplicada entre los electrodos, éstos se polarizan, provocando un acumulamiento de carga en su superficie. Debido a esta imposición de potencial, se forma un campo eléctrico, el cual provoca un transporte de iones. Los iones comienzan a acumularse frente a la superficie del electrodo polarizado, según el valor de su

carga, evidentemente (Bard y Faulkner, 2001, p. 12). Por ende, esta interfase se comporta como una especie de capacitor, el cual recibe el nombre de *doble capa eléctrica* [véase figura 1.6]. Aunque, claro, esto sólo se da en intervalos de potencial específicos, en los cuales el conductor sólido es inerte.

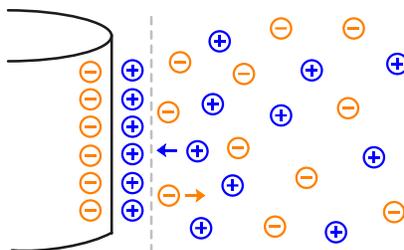


Figura 1.6 Interfase conductor sólido–disolución con comportamiento de capacitor. Para este caso, el conductor sólido polarizado se encuentra cargado negativamente.

Hay que decir que, aunque la doble capa eléctrica es todo el sistema de la capa de iones frente a la superficie del electrodo polarizado, este fenómeno es bastante más complejo que lo mencionado hasta este punto. La *doble capa eléctrica* fue explicada, por primera vez, en 1853 por Hermann von Helmholtz y ha recibido diversas aportaciones desde entonces. En la actualidad, el modelo más usado y conocido es el de Bockris, Devanathan y Müller (modelo BDM) propuesto en 1963, ya que involucra la acción del disolvente en la interfase y da la pauta para la adsorción de iones en el electrodo. Lo anterior motivó la creación de conceptos tales como la *pseudocapacitancia* y, por lo tanto, más aportaciones a este importante modelo.

1.2.4 Transferencia de masa

Por otra parte, el aporte faradaico ($I_{\text{faradaica}}$) implica a la conjugación de tres fenómenos que conforman la transferencia de masa (Bard y Faulkner, 2001, p. 28):

- **Difusión:** es la tendencia espontánea hacia la homogeneidad. Los gradientes de concentración son energéticamente demandantes, por ello, y debido a una diferencia de potencial químico, la materia fluye de una región de mayor concentración a una de menor concentración.
- **Migración:** es el movimiento de los iones bajo la influencia de un campo eléctrico, el cual se debe a la imposición de una diferencia de potencial.
- **Convección:** es el movimiento forzado de la materia ocasionado por la agitación de la disolución.

La transferencia de masa a un electrodo, en función del tiempo y su posición, se rige por la ecuación de Nernst-Planck, escrita para la transferencia de masa unidimensional de una especie (i) en una ubicación dada (x) en un momento dado (t) (García, 2009, p. 96):

$$J_{i(x,t)} = \underbrace{-D_i \left(\frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial x} \right)}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot D_i \cdot C_{i(x,t)} \left(\frac{\partial \Phi_{(x,t)}}{\partial x} \right)}_{\text{Migración}} + \underbrace{C_{i(x,t)} \cdot v_{(x,t)}}_{\text{Convección}} \quad 1.9$$

Como ya ha sido expuesto, el uso de una sal iónica inerte concentrada suprime el aporte debido a la migración, dado que las especies electroactivas no tendrán un movimiento

significativo en un medio aglutinado de iones inertes. De este modo, sólo las especies que se encuentren en la periferia del electrodo desde un inicio reaccionarán.

La convección forzada es conveniente, ya que la transferencia de masa en la superficie del electrodo es superior, generalmente, a la transferencia de masa por difusión espontánea. No obstante, la adición a la intensidad de corriente que esto acarrea es, sin duda, indeseable. El aporte convectivo se puede suprimir si se trabaja en un régimen de difusión pura, es decir, sin agitar la disolución, o bien trabajando con una agitación controlada y constante. Lo anterior se logra utilizando electrodos de disco rotatorio o electrodos vibrantes, material de uso bastante común en reacciones que involucran o requieren métodos hidrodinámicos.

Así, la intensidad de corriente registrada estará determinada por la *doble capa eléctrica* que se forma al imponer una diferencia de potencial, así como por la inminente difusión de materia debida a la *tendencia espontánea a la homogeneidad*.

1.3 Técnicas electroquímicas

Ahora bien, para que una reacción electroquímica ocurra es necesario perturbar el sistema de estudio, de manera que los cambios que se produzcan sirvan para obtener la información deseada. Esto implica que, de acuerdo a cómo se perturbe el sistema, la información obtenida será diferente y, por lo tanto, existen distintos tipos de perturbaciones según la técnica electroquímica empleada.

Dentro de la electroquímica, los sistemas pueden perturbarse de dos maneras: imponiendo una intensidad de corriente, o bien, una diferencia de potencial (González, 2007,

p. 9). Dichas imposiciones se pueden realizar mediante pulsos, así como mediante un barrido.

Esto se ilustra en el siguiente diagrama:

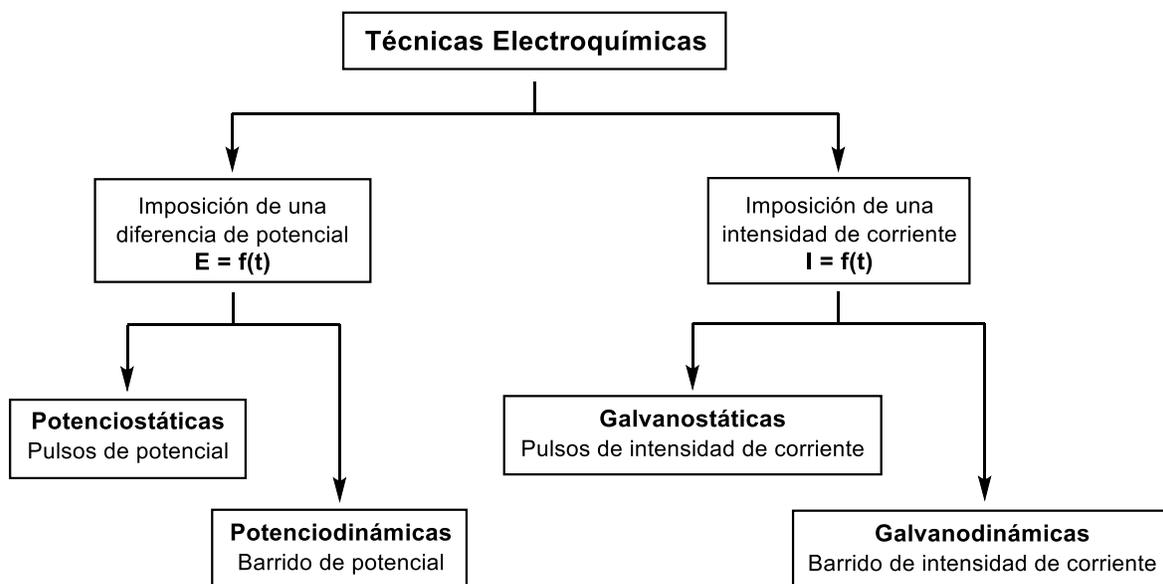


Figura 1.7 Clasificación de las técnicas electroquímicas.

Es importante señalar que existen, cuando menos, cerca de 10 técnicas que utilizan los métodos apenas expuestos. A continuación, se explicarán a grandes rasgos tan sólo tres de las mismas, las cuales serán aplicadas en los capítulos subsecuentes de este trabajo.

1.3.1 Titulación microcoulombimétrica con monitoreo visual

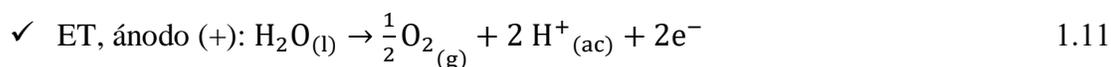
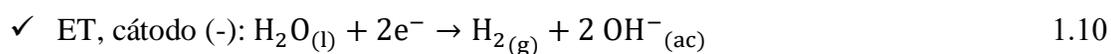
La valoración titulométrica coulombimétrica con monitoreo visual es una técnica empleada para determinar la cantidad de sustancia de un analito en una reacción de electrólisis. Lo anterior se logra gracias a la imposición de una intensidad de corriente constante que, luego de ocurrido un cambio visual en la reacción, indica que ésta ha finalizado. El tiempo en el que ocurre dicha indicación visual (tiempo de vire) se asocia al punto de equivalencia

experimental y, por ende, a la cantidad de analito presente en la disolución electrolizada (Baeza, García, Marín y de Santiago-Zárate, 2014, p. 126).

De modo que, dicha *tekné* —si se toma esta palabra en su sentido etimológico—, se basa en la generación *in situ* del titulante por electrólisis, así como en lo expuesto en la ecuación 1.4, puesto que ella es la que nos permite relacionar los tiempos de vire con la cantidad de una especie, además de obtener curvas de calibración η vs t_{vire} , m vs t_{vire} o $[i]$ vs t_{vire} . Entonces, la valoración titulométrica coulombimétrica posibilita la cuantificación de concentraciones de una especie desconocida con precisión y exactitud.

Se trata, por otro lado, de una técnica electroquímica galvanostática, es decir, que se lleva a cabo imponiendo un pulso de intensidad de corriente constante entre dos electrodos: un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. En este caso, un electrodo de referencia no es requerido, debido a que no hace falta controlar o comparar el potencial del electrodo de trabajo, en el cual ocurre la reacción electroquímica (Gómez-Biedma, Soria y Vivó, 2002, pp. 408, 497). Asimismo, cabe mencionar que se le considera una técnica titulométrica indirecta, ya que el titulante se electrogenera *in situ* en el medio de reacción. Estas reacciones se llevan a cabo dentro del régimen de difusión convectiva, como se expondrá en seguida:

—Ácido – base: La valoración coulombimétrica ácido – base se fundamenta en la generación *in situ* de medio ácido en el ánodo, H^+ , y medio básico en el cátodo, OH^- , por la electrólisis del agua en el ET, según las semirreacciones (Baeza, García, Marín y de Santiago-Zárate, 2014, p. 127):



Por lo tanto, el ET será el cátodo para la titulación de ácidos, o el ánodo para la titulación de bases. Las reacciones electroquímicas de la celda total deben estar compartimentalizadas, de lo contrario, habrá interferencia por las especies formadas en cada una (Baeza, García, Marín y de Santiago-Zárate, 2014, p. 130).

—Yodometría: La valoración coulombimétrica yodométrica es un caso particular de la valoración coulombimétrica redox; se basa en la electrogeneración de yodo, I_2 , (ecuación 1.3), en medio yodurado, I^- , y la posterior formación del anión triyoduro, I_3^- , (ecuación 1.4). Posteriormente, el triyoduro es el que comienza a reaccionar con el agente reductor presente, (ecuación 1.5). El tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, se utiliza principalmente para este propósito. Una vez que todo el agente reductor ha reaccionado, acontece la reacción de monitoreo visual que indica el fin de la titulación (Ecuación 1.6). En una titulación yodométrica, se utiliza una disolución de almidón como indicador, éste reacciona cuantitativamente con el triyoduro tornando la disolución a un color azul oscuro. Todas estas reacciones se llevan a cabo en el ánodo (Baeza, García, Olvera y de Santiago-Zárate, 2018, p. 497).

Simultáneamente, en el cátodo, se reduce el agua generando iones hidroxilo (Ecuación 1.7). Para que estos iones no afecten las mediciones, se puede utilizar un puente salino para separar las semiceldas o se puede tener un medio ácido desde un inicio que amortigüe *in situ* el pH una vez que comience a neutralizar los iones hidroxilo generados (Baeza, García, Olvera y de Santiago-Zárate, 2018, p. 497, 498).

Las reacciones descritas se ilustran en la figura 1.8.1.

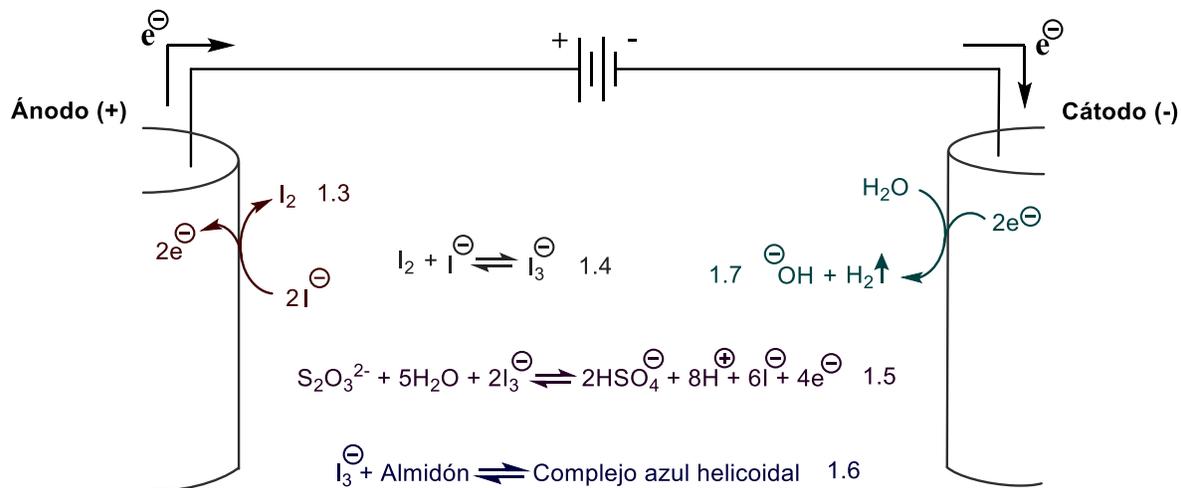


Figura 1.8.1 Diagrama esquemático de las reacciones que acontecen en la titulación coulombimétrica yodométrica de tiosulfato. En este caso, el ET es el ánodo.

Para una mejor apreciación, únicamente de la reacción 16, véase la figura 1.8.2.

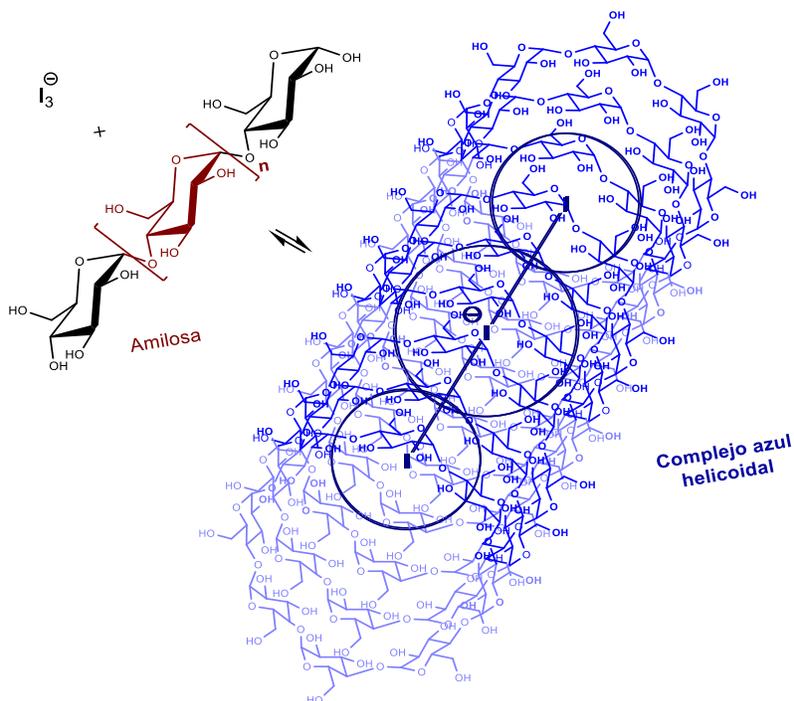


Figura 1.8.2 Reacción de monitoreo visual que indica el fin de la titulación.

1.3.2 Titulación microcoulombimétrica con monitoreo cronoamperométrico

La valoración titulométrica coulombimétrica con monitoreo cronoamperométrico se emplea para determinar, mediante la imposición de una diferencia de potencial constante, la cantidad de sustancia de un analito en una reacción de electrólisis. Así, los valores de intensidad de corriente obtenidos en función del tiempo, pueden ser registrados hasta que éstos empiecen a tender a un valor constante, lo cual indica que la reacción electroquímica ha finalizado. Todo lo anterior, cabe mencionar, se lleva a cabo en un régimen de difusión pura (García, 2009, p. 100).

La curva $I = f(t)$ que se obtiene es llamada cronoamperograma y refleja la disminución de la concentración del analito en la cercanías del electrodo. Esto causa que el gradiente de concentración llegue a ser más intenso, de manera que la velocidad de difusión de la especie electroactiva aumenta, así como la intensidad de corriente [véase la ecuación 1.7], hasta que la difusión llegue a su velocidad límite y, por ende, la intensidad de corriente también lo haga con su valor límite (Cazes, 2004, p. 533). Para este punto, la intensidad de corriente debida a la difusión del analito es la intensidad de corriente medida y, por ello, el patrón de respuesta de la curva se hace asintótico (De Santiago-Zárate, 2002, p. 78). Dicho fenómeno se conoce como *corriente límite de difusión*.

Los procesos asociados a la cronoamperometría son descritos mediante la ecuación de Cottrell.

$$1.12 \quad I_{\text{dif}(t)} = n \cdot F \cdot A \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} \cdot C^*$$

Donde:

- I_{dif} : corriente límite de difusión (A).
- A: área del electrodo (cm^2).
- C^* : concentración del analito en el seno de la disolución (mol/cm^3).
- D: coeficiente de difusión del analito (cm^2/s).
- t: tiempo de electrolisis (s).

Con la serie de datos de intensidad de corriente obtenidos se calcula el promedio (I_{Prom}), el cual tenderá al valor asintótico al que la intensidad de corriente llega cuando ya no hay analito en las cercanías del electrodo y la difusión en el seno de la disolución es muy lenta para que la reacción siga aconteciendo (I_{dif}). Es decir: $I_{\text{Prom}} \sim I_{\text{dif}}$. Por lo tanto, este valor de intensidad de corriente promedio está directamente relacionado con la concentración del analito en el seno de la disolución, mediante la ecuación 1.12, y permite obtener curvas de calibración I_{Prom} vs $[i]$ o incluso I_{Prom} vs m. Es así como dicha técnica permite cuantificar concentraciones de una especie desconocida con precisión y exactitud.

La valoración titulométrica coulombimétrica con monitoreo cronoamperométrico es, además, una técnica electroquímica potenciostática, ya que se lleva a cabo imponiendo un pulso de potencial constante entre dos electrodos. Esta técnica sólo requiere de un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar.

Cabe mencionar que ambas valoraciones titulométricas microcoulombimétricas (hasta aquí explicadas sin mucha profundidad) reconfiguran la valoración titulométrica coulombimétrica al campo de la microescala total, capaz de llevar a cabo, como ya se

mencionó, análisis en tiempos cortos de operación con mínima utilización de reactivos y mínima instrumentación, dados los materiales locales de bajo costo a usar y la buena ejecución y construcción del analista.

1.3.3 Microvoltamperometría de barrido lineal con MIMP

En la voltamperometría de barrido lineal se mide la intensidad de corriente que circula por la celda electroquímica en función de un barrido de potencial con el tiempo, es decir, cuando se impone una diferencia de potencial variable en el tiempo (Bard y Faulkner, 2001, p.226). Por lo tanto, con esta técnica se obtienen curvas $I = f(E)$, comúnmente denominadas curvas I-E. Dichas curvas presentan picos en los valores de potencial según los cuales las especies electroactivas presentes sufren una electrooxidación o una electroreducción. Al valor de potencial a la mitad de la altura del pico se le denomina potencial de media onda ($E_{1/2}$) y está relacionado con el potencial normal condicional de oxidación-reducción de la especie electroactiva ($E^{0'}$) (Bard y Faulkner, 2001 p. 226; Vilasó, 2014, pp. 15).

Cuando el potencial del electrodo se acerca a $E^{0'}$, la reacción redox comienza y la intensidad de corriente comienza a fluir. Dado que esta técnica se lleva a cabo en el régimen de difusión pura, a medida que el potencial siga creciendo, la concentración del analito en la superficie del electrodo comenzará a disminuir para dar paso al fenómeno de corriente límite de difusión. Por lo tanto, el valor de I_{dif} corresponde a la altura del pico y dicho valor, como se explicó anteriormente, está directamente relacionado con la concentración del analito en el seno de la disolución. En la figura 1.9 se resume la perturbación y la respuesta obtenida:

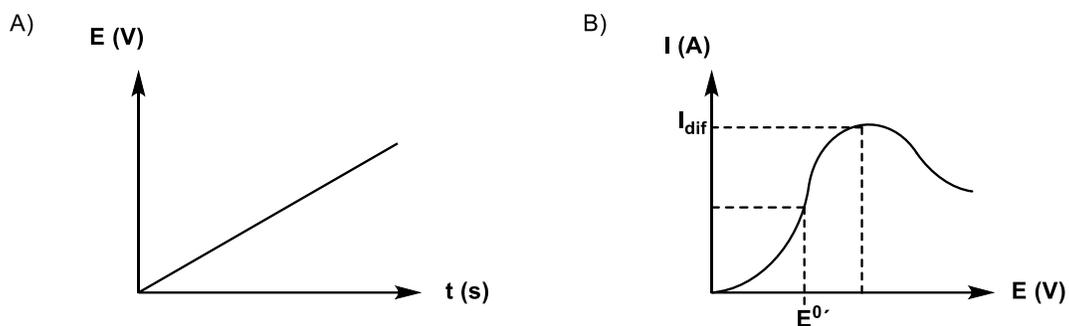


Figura 1.9 Voltamperometría de barrido lineal A) barrido o rampa de potencial lineal (perturbación) B) curva I – E resultante (respuesta).

La voltamperometría de barrido lineal es una técnica electroquímica potenciodinámica, ya que ésta se lleva a cabo imponiendo un barrido de potencial y, por lo tanto, este método requiere de una celda electroquímica de tres electrodos.

La microvoltamperometría de barrido lineal, por su parte, representa una cierta reconfiguración de la voltamperometría de barrido lineal al campo de la microescala total, pues es capaz de llevar a cabo análisis en tiempos cortos de operación, con mínima utilización de reactivos, así como mínima instrumentación, con materiales locales de bajo costo (todo esto construido propiamente por el analista). Es por ello es que esta técnica se lleva a cabo con un MIMP y no con un potenciostato comercial costoso.

Un MIMP (MicroPolarógrafo de Mínima Instrumentación o MIMP, por sus siglas en inglés) es entonces un equipo que emula la señal de salida de un potenciostato comercial y es con éste que se aplica el programa de perturbación (Baeza, García y de Santiago-Zárte, 2018, pp. 258; Arada, Baeza, Céspedes y Vilasó, 2016, p. 311, 314). Dicho equipo fue desarrollado por A. Baeza en el 2000 y fue presentado ante el mundo en el 2001 (De Santiago-Zárte, 2002, p. 76).

Se trata, básicamente, de un primer circuito en serie que consta de lo siguiente: una pila de 9 V como fuente de poder; una resistencia de 5 K Ω ; un reóstato de 10 k Ω que garantiza la variabilidad de la resistencia y logra imponer un potencial variable, al hacer el papel de potencióstato; una microcelda electroquímica de tres electrodos; un amperímetro para medir la intensidad de corriente que circula por la microcelda electroquímica y un potenciómetro para medir el potencial del ET contra el ER (éste se encuentra en un segundo circuito en paralelo) (García, 2015, p. 6; Vilasó, 2014, p. 16). En la figura 1.10 se ilustra el circuito eléctrico del MIMP:

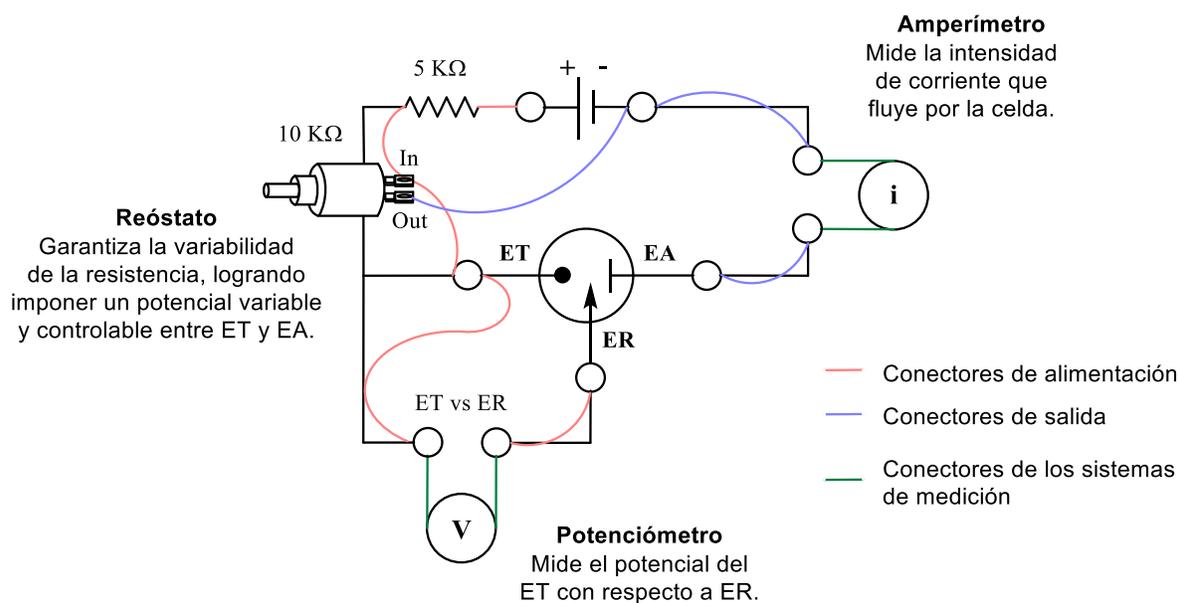


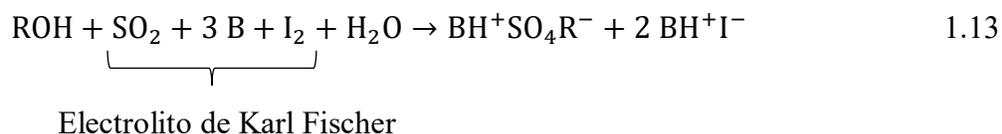
Figura 1.10 Circuito eléctrico del MIMP.

1.4 Valoración de Karl Fischer

La valoración de Karl Fischer es un método químico principal para determinar agua en muestras, sean sólidas o líquidas, con una alta precisión, dado que permite determinar agua en el orden de ppm. Existen dos tipos de valoración de Karl Fischer: la valoración volumétrica y la valoración coulombimétrica. No obstante, el método de referencia para la determinación del contenido de agua es el método coulombimétrico (Fujimoto, Katoh y Kakuda, 1992, p. 575; Kossakowska, 2016, p. 4; Mettler-Toledo, 2011, p. 11).

1.4.1 Reacción de Karl Fischer

La valoración coulombimétrica de Karl Fischer se basa en la siguiente reacción química (Mettler-Toledo, 2011, p. 6; Khopkar, 1998, p. 49; Scholz, 1984, p. 4):



Aquí, ROH representa un alcohol como metanol o etanol y B representa una base de Lewis como piridina o imidazol. Esta reacción se encuentra sobre simplificada, ya que es la reacción global. Además, la piridina se encuentra en exceso, pues aumenta la estabilidad de la disolución debido a que se encuentra formando complejos de transferencia de carga (aductos) con el yodo y el dióxido de azufre.

Por otra parte, está reportado que en disoluciones metanólicas el dióxido de azufre establece el siguiente equilibrio de óxido-reducción (Mettler-Toledo, 2011, p. 6; Scholz, 1984, p. 4):



Si se agrega una base tal como piridina, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, favoreciendo la formación del ion metilsulfito, con la excepción de que ahora el contraión será el piridinio (Scholz, 1984, p. 4):



Por lo tanto, la verdadera reacción global al emplear metanol es:



1.4.2 Disolución Karl Fischer

El electrolito de Karl Fischer —también llamado reactivo de Karl Fischer, disolución Karl Fischer o KFS— se trata de una mezcla de dióxido de azufre (SO_2), piridina o imidazol (B) y yodo (I_2) en metanol (Fischer, 1935, p. 394). La capacidad de neutralización de una disolución Karl Fischer es de aproximadamente 5 mg de agua/mL KFS (Sigma-Aldrich).

La disolución Karl Fischer puede sufrir numerosas reacciones colaterales (Bruttel y Schlink, 2003, p. 17-22), segunda razón por la cual tiene un exceso de piridina. La piridina cumple la labor de amortiguar la disolución a pH óptimo de 4-8 (Sigma-Aldrich). No obstante, se debe guardar en frascos ámbar en ausencia de luz, debido a la descomposición del yodo. De igual manera es recomendable resguardarla a bajas temperaturas, de entre 4-8 °C, para disminuir la cinética de descomposición de los aductos que la estabilizan (De Santiago-Zárate, 2002, p. 92).

Por ende, la KFS debe estandarizarse antes de realizar pruebas con ella. La KFS es estandarizada al titular cantidades conocidas de agua. Dicha disolución en presencia de agua es de color amarillo canario y sólo hasta el primer exceso de yodo es que ésta comienza a oscurecerse.

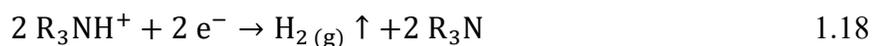
1.4.3 Celda de titulación coulombimétrica de Karl Fischer

En el método coulombimétrico se emplean electrodos de platino (Chohan et al., 2010, p. 987; Mettler-Toledo, 2011, p. 9), por su cinética lenta, y la celda de titulación consta de dos partes:

- Compartimiento Anódico: en este compartimiento se encuentra contenida la disolución de anolito, es decir, el electrolito de Karl Fischer y metanol o etanol (ROH), el cual se utiliza como disolvente, pero también forma parte en la reacción. En este compartimiento se genera el yodo (I₂), que es el valorante, de acuerdo con la siguiente semirreacción (Mettler-Toledo, 2011, p. 9):



- Compartimiento Catódico: En este compartimiento se encuentra contenida la disolución de catolito, el cual está conformado por el reactivo de Karl Fischer, metanol o etanol como disolvente y sales de amonio terciarias. En este compartimiento, los protones provenientes de la sal de amonio se reducen a hidrógeno gas (H₂), de acuerdo con la siguiente semirreacción (Kato et al., p. 575; Mettler-Toledo, 2011, p. 10):



1.4.4 Estequiometría de la coulombimetría de Karl Fischer

En la reacción de Karl Fischer, dos iones yoduro se oxidan a una molécula de yodo liberando dos electrones en el ánodo. Posteriormente, un mol yodo reacciona con un mol agua. Por lo tanto, la cantidad de agua está determinada por la intensidad de corriente eléctrica suministrada para electrogenerar yodo, ya que la cantidad de sustancia de yodo electrolíticamente generada será equivalente a la cantidad de agua presente en la muestra. (Chohan et al., 2010, p. 987) Es decir, la ecuación 1.4 es aplicable.

Como la intensidad de corriente y el tiempo se pueden medir con precisión, no es necesaria la estandarización de los reactivos coulombimétricos de Karl Fischer. Por esta razón, la coulombimetría se designa como método absoluto. Como consecuencia, se utiliza como un método de referencia para la determinación del contenido de agua.

Uno de los mayores problemas con este método es el costo; los equipos utilizados para llevar a cabo esta valoración no son nada baratos, requieren manejo y mantenimiento cuidadoso (Chohan et al., 2010, p. 987). Otro problema importante es la cantidad de reactivo requerido para el análisis, así como los electrodos de platino y las sales de amonio terciarias como par redox.

**Capítulo 2. Demostración de las leyes de Faraday mediante
microcoulombimetría ácido-base**

"[...] Hacer lo que se pueda
Con tus manos
Con tus medios
Era fallarte
Fallarle
De vez en cuando
Preguntando
Si lo estás haciendo bien".

Nancy Niño Feo, [Parecía que sólo se trataba] (fragmento)

2.1 Objetivos particulares

1. Construir un microcoulombímetro de mínima instrumentación (*MIMCoul*) con materiales locales de bajo costo para realizar valoraciones coulombimétricas ácido-base.
2. Llevar a cabo la titulación microcoulombimétrica de una disolución de biftalato de potasio mediante la evaluación de microvolúmenes con indicación visual del tiempo asociado al punto de equivalencia experimental.
3. Comprobar la validez faradaica de la técnica microtitulométrica mediante la obtención de una curva de calibración $\eta = f(t_{\text{vire}})$.
4. Ensayar la microcoulombimetría de mínima instrumentación con monitoreo visual.

2.2 Hipótesis

La titulación microcoulombimétrica es válida toda vez que la intensidad de corriente impuesta sea constante. Por ello, esta técnica puede miniaturizarse y seguir siendo válida.

2.3 Diseño experimental

2.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos

- ⊗ Disolución de nitrato de potasio, $F_{\text{KNO}_3} = 0.5 \text{ mol/L}$, como electrolito soporte (analytical standard, Aldrich – México, S.A.).

- ✿ Disolución etanólica de fenolftaleína al 1 % m/v, como indicador visual ácido – base (ACS reagent, MW: 318.32 g/mol, Aldrich – México, S.A.).
- ✿ Disolución de biftalato de potasio, F= 0.1 mol/L (J.T. Baker, S.A.: C₈H₅KO₄ > 99.9 %, MW: 204.228 g/mol).
- ✿ Jeringa plástica de 10.0 mL
- ✿ Jeringa insulínica plástica de 1.0 mL
- ✿ Agua destilada, para la preparación de las disoluciones de trabajo.
- ✿ Balanza analítica Sartorius® BP210s (para medir la masa de reactivos sólidos).

2.3.2 Materiales para la construcción del primer microcoulombímetro

- ✿ Celda de plástico de dos compartimentos
- ✿ Puntas de carbón para lápices de dibujo de 12 · 2 mm HB de la marca STAEDTLER Mars®carbon, que harán el papel de electrodos.
- ✿ Pila de 9 V de la marca Rocket®.
- ✿ Caimanes eléctricos.
- ✿ Barra de agitación magnética de 7 · 2 mm de la marca Spinbar®. 6.
- ✿ Cronómetro (teléfono celular).
- ✿ Microagitador – LC (LowCoast)¹.
- ✿ Algodón, que hará el papel de membrana para compartimentalizar las reacciones electroquímicas de la celda total.
- ✿ Puntas de micropipeta automática.

¹ Se habla más a detalle sobre este dispositivo en los anexos.

2.3.3 Equipamiento

En la figura 2.1 se muestra el equipo completo para la realización de la microtitulación coulombimétrica ácido-base con monitoreo visual:

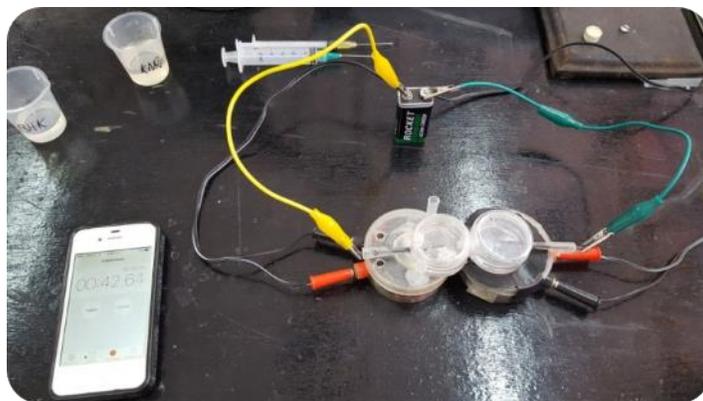


Figura 2.1 Equipo de microcoulombimetría de mínima instrumentación con materiales locales de bajo costo.

2.3.4 Metodología analítica

Se adicionó a ambos compartimientos de la celda 5.0 mL de la disolución del electrolito soporte con una jeringa de 10.0 mL y se colocaron dos gotas del indicador ácido-base en la celda catódica. Luego se inició la agitación de la disolución en la celda catódica a un régimen constante. Se conectaron los electrodos a la pila, la cual aplica un potencial nominal constante de 9.0 V. Finalmente, inició la medición del tiempo hasta observar el vire del indicador, evaluando volúmenes de 20, 40, 60, 80 y 100 μL de la disolución de biftalato de potasio.

2.4 Resultados experimentales del primer microcoulombímetro

A continuación se muestran los tiempos de vire del indicador, así como la cantidad de sustancia asociada a cada adición de volumen de la disolución de biftalato de potasio en la tabla 2.1. Por su parte, en la figura 2.2 se muestra la curva de calibración $\eta = f(t_{\text{vire}})$ para el ensayo realizado.

Tabla 2.1 Resultados experimentales para el tiempo de vire en cada adición de volumen de BHK.

η_{BHK} (mol)	t_{vire} (s)
$2(10^{-6})$	2
$4(10^{-6})$	4
$6(10^{-6})$	6
$8(10^{-6})$	8
10^{-5}	11

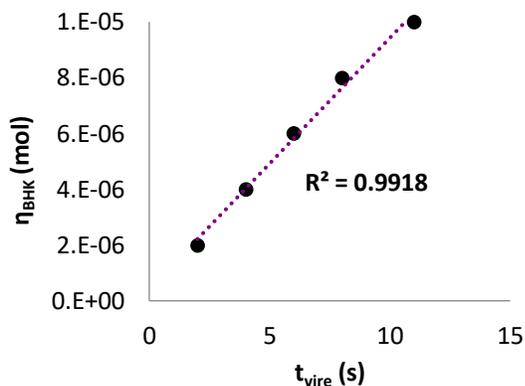


Figura 2.2 Curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{vire}})$.

2.5 Discusión de resultados

El coeficiente de determinación (r^2) muestra un valor de 0.9918. Si se tiene en cuenta el material de bajo costo que se utilizó para la construcción del equipo, se observa la validez faradaica de la microtitulación.

2.6 Conclusiones particulares

- Se construyó un microcoulombímetro de mínima instrumentación y bajo costo con una respuesta bastante aceptable para realizar valoraciones titulométricas ácido – base.
- La metodología analítica que se llevó a cabo demuestra su potencial uso en la cuantificación de diversos analitos de naturaleza ácido-base.
- La miniaturización y el microescalamiento de la titulación coulombimétrica no invalida en lo absoluto la aplicación de las leyes de Faraday para determinar la masa electrolizada de una muestra.
- La microcoulombimetría de mínima instrumentación con monitoreo visual muestra un potencial uso para realizar valoraciones donde se vean involucrados otros equilibrios químicos, además de los de carácter ácido-base.

**Capítulo 3. Yodometría en medio acuoso mediante
microcoulombimetría redox**

17 de noviembre

Comencé a estudiar. Intento abandonar el desorden y la inconsciencia. Quiero estudiar. Quiero tener un futuro. Quiero aprender y demostrarme que soy joven, que puedo luchar por mí y por mi libertad. Me han sucedido demasiadas cosas, y no comprendo casi nada. Pero creo que ha pasado la edad de la disipación y de la orgía. Ahora miro lo pasado y veo destrucción y tiempo perdido. He envejecido en vano. No quiero perder más tiempo. Quiero estudiar algunos meses. Estudiar solamente. Y sobre todo escribir. No obstante, estoy muy angustiada: lo inconsciente me domina.

Alejandra Pizarnik, Diarios

3.1 Objetivos particulares

1. Construir microcoulombímetros de mínima instrumentación con materiales locales de bajo costo para realizar valoraciones coulombimétricas redox en régimen de difusión pura y difusión convectiva.
2. Llevar a cabo la titulación microcoulombimétrica yodométrica de una disolución de tiosulfato de sodio mediante la evaluación de microvolúmenes con indicación visual del tiempo asociado al punto de equivalencia experimental.
3. Comprobar la validez faradaica de la técnicas microtitulométricas desarrolladas mediante la obtención de curvas de calibración $\eta = f(t_{\text{vire}})$.
4. Ensayar la técnica microcoulombimétrica yodométrica de mínima instrumentación con monitoreo visual.

3.2 Hipótesis

La valoración titulométrica coulombimétrica con monitoreo visual es válida toda vez que el vire del indicador visual sea lo suficientemente cercano al punto de equivalencia experimental de la reacción electroquímica que acontece. Por ello, puede ser llevada a cabo en el régimen de difusión pura, electrolizando sólo una porción de la disolución en la región anódica, y seguir siendo válida.

3.3 Diseño experimental

3.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos

- ✿ Disolución de nitrato de potasio, $F_{\text{KNO}_3} = 0.5 \text{ mol/L}$, como electrolito soporte (Analytical Standard, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Disolución de yoduro de potasio, $F_{\text{KI}} = 2 \text{ mol/L}$ (ACS reagent, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Disolución de almidón al 1 % m/v, como indicador visual.
- ✿ Ácido acético glacial, $F_{\text{HOAc}} = 17.4 \text{ mol/L}$ (J.T. Baker, S.A.: $\text{CH}_3\text{COOH} > 99.97\%$).
- ✿ Disolución de tiosulfato de sodio, $F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.005 \text{ mol/L}$ (Analytical Standard, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, MW: 248.18 g/mol, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Jeringa plástica de 10.0 mL.
- ✿ Jeringas plásticas de 3.0 mL.
- ✿ Jeringa insulínica plástica de 1.0 mL.
- ✿ Agua destilada, para la preparación de las disoluciones de trabajo.
- ✿ Balanza analítica Sartorius® BP210s (para medir la masa de reactivos sólidos).

3.3.2 Materiales para la construcción del segundo microcoulombímetro

- ✿ Celda de plástico.
- ✿ Electrodo de disco de carbón vítreo pulido (CH Instruments), $d = 0.3 \text{ cm}$.
- ✿ Eliminador de la marca Steren®.

- ✦ Barra de agitación magnética de 7 · 2 mm de la marca Spinbar®.
- ✦ Cronómetro (teléfono celular).
- ✦ Microagitador-LC.
- ✦ Caimanes eléctricos.
- ✦ Eliminador de 9 V de la marca Steren®.

3.3.3 Materiales para la construcción del tercer microcoulombímetro

- ✦ Dos jeringas plásticas insulínicas de 1.0 mL.
- ✦ Dos agujas de jeringa, que harán el papel de electrodos.
- ✦ Manguera de plástico.
- ✦ Dos llaves de tres pasos.
- ✦ Eliminador de 9 V de la marca Steren®.
- ✦ Caimanes eléctricos.
- ✦ Cronómetro (teléfono celular).

3.3.4 Materiales para la construcción del cuarto microcoulombímetro

- ✦ Barra de acrílico de 15 cm de ancho, 1 cm de altura y 1 cm de profundidad.
- ✦ Dos agujas de jeringa, que harán el papel de electrodos.
- ✦ Eliminador de 9 V la marca Steren®.
- ✦ Caimanes eléctricos.
- ✦ Cronómetro (teléfono celular).

3.3.5 Materiales para la construcción del quinto microcoulombímetro

- ✧ Celda diseñada con impresora 3D XYZprinting da Vinci Jr. 2.0 Mix.
- ✧ Dos agujas de jeringa, que harán el papel de electrodos.
- ✧ Cinta de teflón.
- ✧ Eliminador de 9 V de la marca Steren®.
- ✧ Caimanes eléctricos.
- ✧ Cronómetro (teléfono celular).

3.3.6 Equipamiento

A continuación, en la figura 3.1, se puede observar la microcelda electroquímica sin membrana del segundo microcoulombímetro para la realización de la microtitulación coulombimétrica yodométrica con monitoreo visual:



Figura 3.1 Microcelda electroquímica de mínima instrumentación sin membrana con electrodos de disco de carbón vítreo pulido (celda A).

Por su parte, la figura 3.2 muestra la microcelda electroquímica sin membrana del tercer microcoulombímetro para la realización de la microtitulación coulombimétrica yodométrica con monitoreo visual en el régimen de difusión pura.

Figura 3.2 Diseño instrumental de microcelda electroquímica sin membrana, de mínima instrumentación y bajo costo para electrólisis en el régimen de difusión pura (celda B).



La figura 3.3 muestra la microcelda electroquímica sin membrana del cuarto microcoulombímetro para la realización de la microtitulación coulombimétrica yodométrica con monitoreo visual en el régimen de difusión pura por microflujo.



Figura 3.3 Diseño instrumental de microcelda electroquímica de mínima instrumentación y bajo costo, sin membrana, con electrodos de agujas de jeringa, para electrólisis en el régimen de difusión pura por microflujo. El canal de difusión es de 13 cm de ancho, 0.5 cm de alto y 0.3 cm de profundidad (celda C).

Finalmente, la figura 3.4 muestra la microcelda electroquímica impresa sin membrana del quinto microcoulombímetro para la realización de la microtitulación coulombimétrica yodométrica con monitoreo visual en el régimen de difusión pura por microflujo. Además, en la imagen 3.5 puede apreciarse el diseño virtual de dicha celda.



Figura 3.4 Diseño instrumental de microcelda electroquímica impresa de mínima instrumentación, sin membrana y con electrodos de agujas de jeringa para electrólisis en el régimen de difusión pura por microflujo. La celda es de 8 cm de ancho, 1 cm de altura y 1 cm de profundidad (celda D).

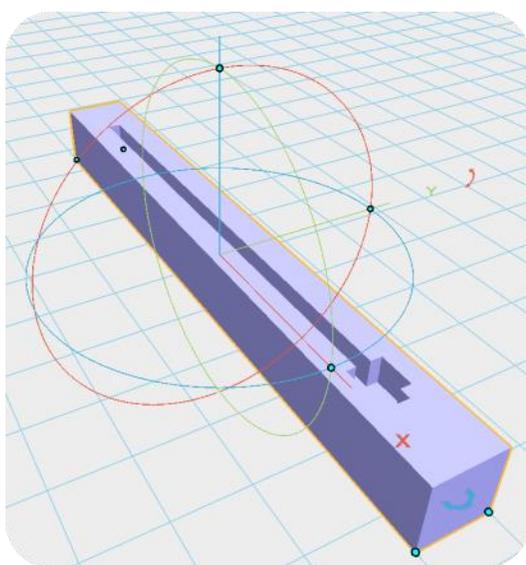


Figura 3.5 Diseño virtual de la quinta microcelda electroquímica desarrollada. Para realizar este diseño se utilizó el programa gratuito XYZmaker. El canal de difusión es de 8 cm de ancho, 0.4 cm de alto y 0.2 cm de profundidad. Éste cuenta con un reservorio para muestras de 0.5 cm de ancho, 0.4 cm de alto y 0.5 cm de profundidad.

3.3.7 Metodología analítica

3.3.7.1 Microtitulación coulombimétrica yodométrica con monitoreo visual

Se adicionó a la celda A: 4.0 mL de disolución de electrolito soporte con una jeringa de 10.0 mL; 0.2 mL de disolución de yoduro de potasio con una jeringa de 3.0 mL; 0.1 mL del indicador visual con una jeringa insulínica, y 40 μ L de ácido acético glacial con una jeringa insulínica.

Posteriormente, se inició la agitación de la disolución a un régimen constante. Los electrodos fueron conectados a un eliminador de 9 V, aplicando una diferencia de potencial constante de 3 V. Por último se inició la medición del tiempo hasta observar el vire del indicador y se realizaron los siguientes ensayos con la disolución de tiosulfato de sodio²:

- ✓ Dos ensayos al evaluar volúmenes de 60, 100, 140, y 220 μ L.
- ✓ Un ensayo al evaluar volúmenes de 20, 40, 60, 80 y 100 μ L
- ✓ Dos ensayos al evaluar volúmenes de 100, 200, 300, 400 y 500 μ L.

3.3.7.2 Microtitulación coulombimétrica yodométrica con monitoreo visual en el régimen de difusión pura

Se adicionó a una jeringa de 3.0 mL: 0.6 mL de disolución de electrolito soporte con una jeringa de 3.0 mL; 0.2 mL de disolución de yoduro de potasio con una jeringa de 3.0 mL y

² Se realizaron diversos ensayos con variaciones en los volúmenes de la disolución de tiosulfato de sodio, puesto que los resultados obtenidos no eran del todo satisfactorios.

40 μL de ácido acético glacial con una jeringa insulínica. Esta mezcla fue homogeneizada y transferida a la celda B.

Luego, se inyectaron 0.1 mL del indicador visual en el compartimiento anódico, empleando una jeringa insulínica. Los electrodos fueron conectados a un eliminador de 9 V, se aplicó una diferencia de potencial constante de 3 V. Al final, se inició la medición del tiempo hasta observar el vire del indicador, fueron evaluados los volúmenes de 20, 40, 60, 80 y 100 μL de la disolución de tiosulfato de sodio y se realizaron los siguientes ensayos con el monitoreo visual:

- ✓ Dos ensayos en los que se detuvo el cronómetro hasta que el electrodo estuviera totalmente oscurecido [véase figura 3.9].
- ✓ Un ensayo en el que se detuvo el cronómetro hasta que una parte definida del compartimiento anódico estuviese totalmente oscurecida [véase figura 3.11].

3.3.7.3 Microtitulación coulombimétrica yodométrica con monitoreo visual en el régimen de difusión pura por microflujo

Se adicionó a una jeringa de 3.0 mL: un determinado volumen de disolución de electrolito soporte³ con una jeringa de 3.0 mL; 0.2 mL de disolución de yoduro de potasio con una jeringa de 3.0 mL y 40 μL de ácido acético glacial con una jeringa insulínica. Esta mezcla fue homogeneizada y transferida a la microcelda electroquímica.

³ Este volumen correspondía a 0.6 mL en el caso de la celda C y 0.2 mL en el caso de la celda D. Esta diferencia es debida a las dimensiones de las celdas.

Después, en una segunda jeringa de 3.0 mL se adicionaron 0.1 mL del indicador visual, así como los volúmenes crecientes de la disolución de tiosulfato de sodio a evaluar. Esta mezcla fue homogeneizada e inyectada directamente en la región anódica [véase figura 3.13] para el caso de la celda C y directamente en el reservorio para muestras [véase figura 3.15] en el caso de la celda D. Los electrodos fueron conectados a un eliminador de 9 V, aplicando una diferencia de potencial constante de 6 V. Se evaluaron volúmenes de 20, 40, 60, 80 y 100 μL de la disolución de tiosulfato de sodio y se inició la medición del tiempo hasta observar el vire del indicador, realizando los siguientes ensayos con las celdas:

- ✓ Tres ensayos con la celda C, el cronómetro fue detenido hasta que la región anódica estuviese oscurecida [véase figura 3.13].
- ✓ Diez ensayos con la celda D, el cronómetro fue detenido hasta que el reservorio para muestras estuviese totalmente oscurecido [véase figura 3.15]⁴.

3.4 Resultados experimentales del segundo microcoulombímetro

En la figura 3.6 se muestran las curvas de calibración $\eta = f(t_{\text{vire}})$ para los dos ensayos al evaluar volúmenes de 60, 100, 140 y 220 μL :

⁴ Dicha diferencia en el número de ensayos es debida a que la celda D es la versión definitiva de la celda C.

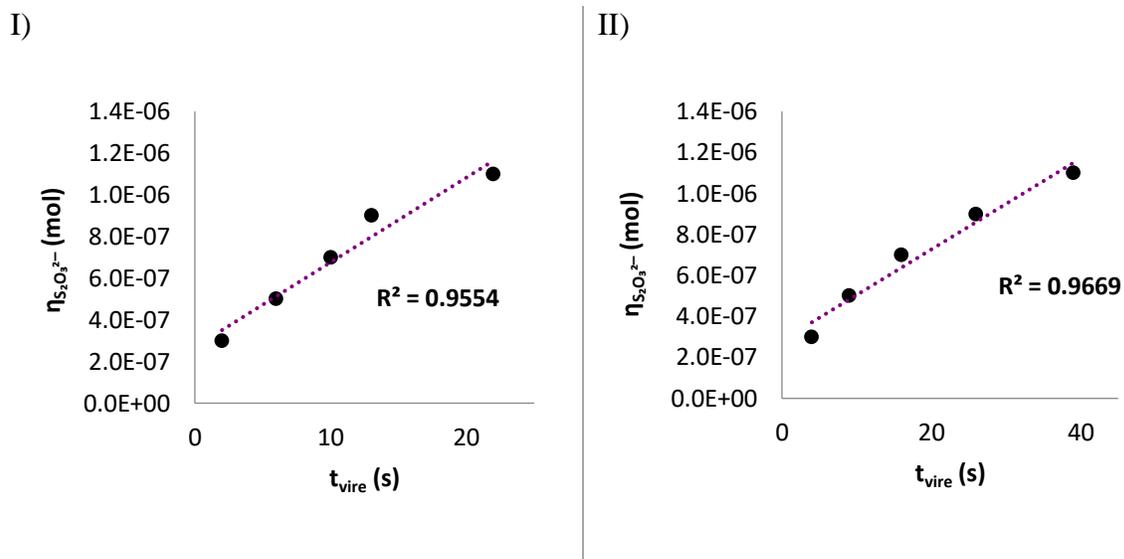


Figura 3.6 Curvas de calibración microcoulombimétricas $\eta = f(t_{vire})$ con monitoreo visual.

La figura 3.7, por su parte, muestra la curva de calibración $\eta = f(t_{vire})$ para el ensayo evaluando volúmenes de 20, 40, 60, 80 y 100 μL :

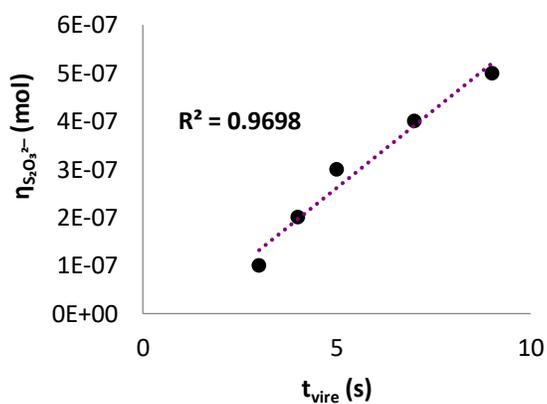


Figura 3.7 Curva de calibración microcoulombimétrica $\eta = f(t_{vire})$ con monitoreo visual.

La figura 3.8 muestra las curvas de calibración $\eta = f(t_{vire})$ para los dos ensayos evaluando volúmenes de 60, 100, 140 y 220 μL :

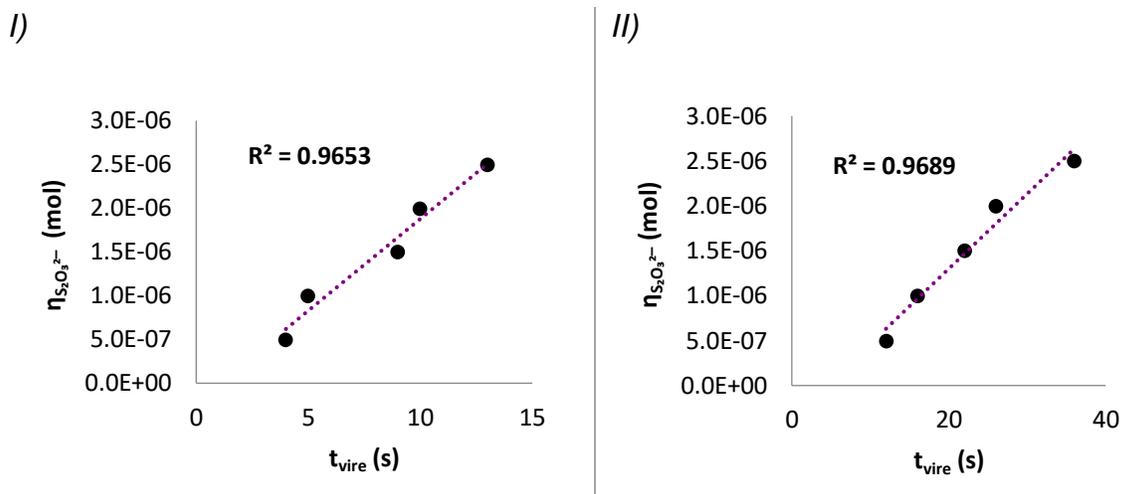


Figura 3.8 Curvas de calibración microcoulombimétricas $\eta = f(t_{vire})$ con monitoreo visual.

3.5 Resultados experimentales del tercer microcoulombímetro

Se pueden observar, en la figura 3.10, las curvas de calibración $\eta = f(t_{vire})$ para los dos ensayos, en los cuales se esperó a que el electrodo estuviese totalmente oscurecido [véase figura 3.9].

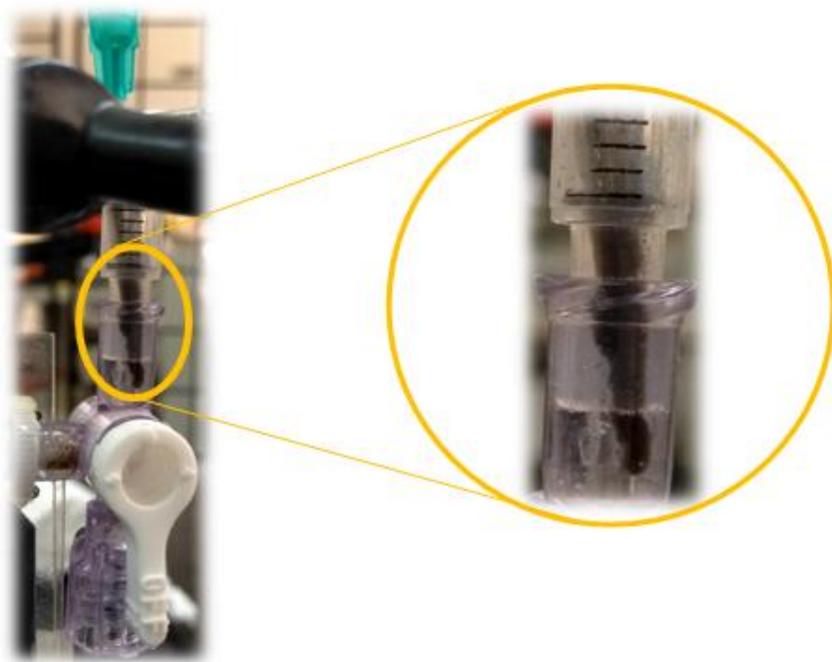


Figura 3.9 Electrodo totalmente oscurecido, debido a la reacción de monitoreo visual del fin de la titulación.

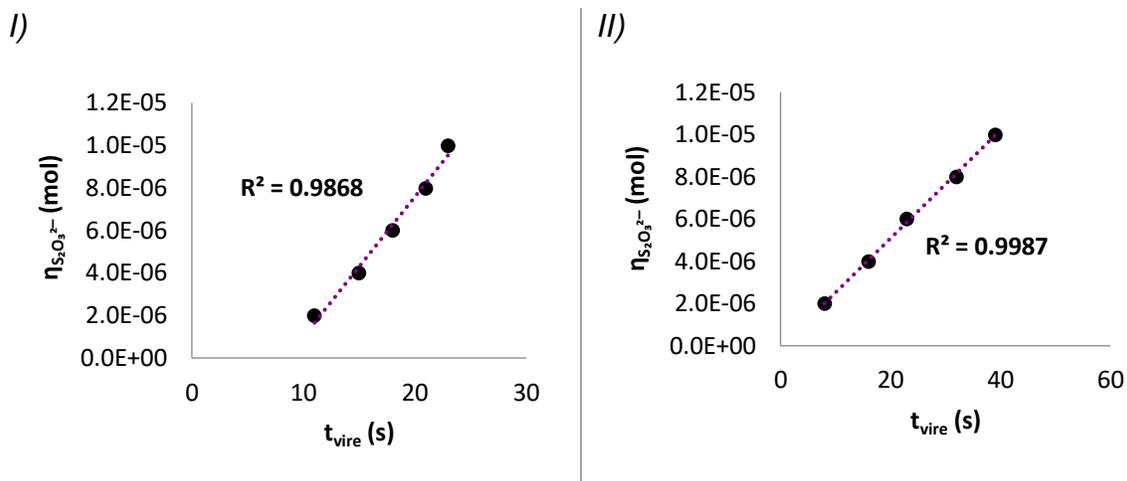


Figura 3.10 Curvas de calibración microcoulombimétricas $\eta = f(t_{vire})$ con monitoreo visual en el régimen de difusión pura.

La figura 3.12 muestra, a su vez, la curva de calibración $\eta = f(t_{vire})$ para el ensayo en el que se esperó a que una parte definida del compartimiento anódico estuviese totalmente oscurecida [véase figura 3.11].

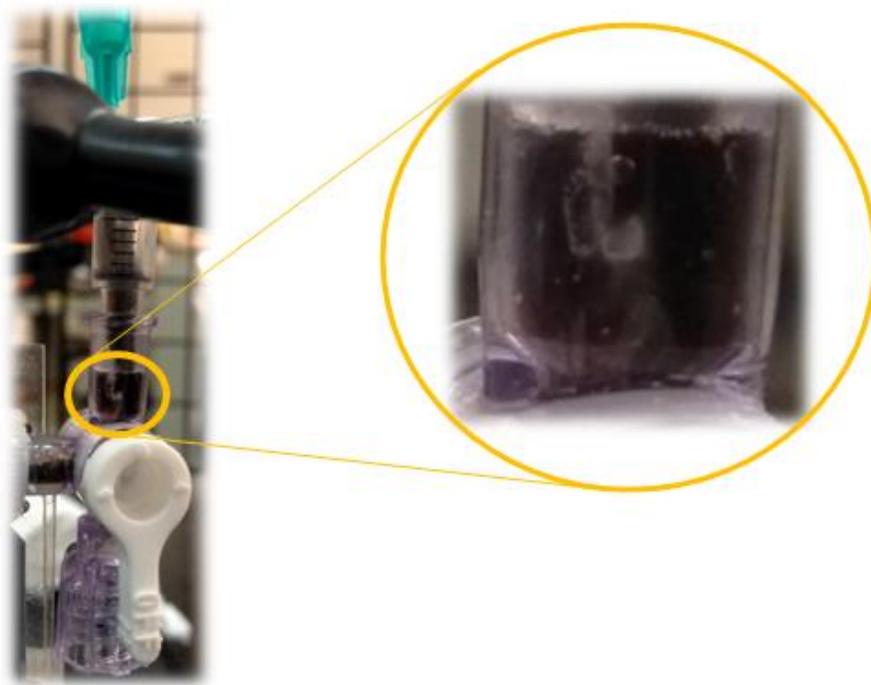


Figura 3.11 Fracción definida del compartimiento anódico totalmente oscurecida, debido a la reacción de monitoreo visual del fin de la titulación.

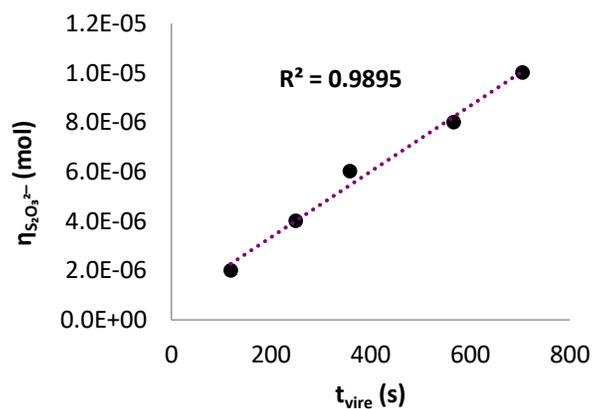


Figura 3.12 Curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{vire})$, con monitoreo visual en el régimen de difusión pura.

3.6 Resultados experimentales del cuarto microcoulombímetro

La figura 3.14 muestra las curvas de calibración $\eta = f(t_{vire})$ para los tres ensayos realizados.

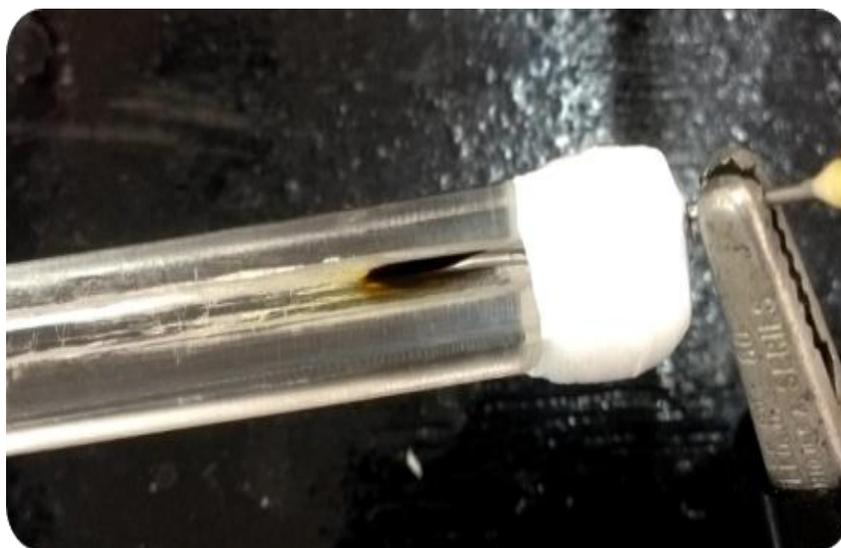


Figura 3.13 Fracción definida de la zona anódica oscurecida, debido a la reacción de monitoreo visual del fin de la titulación.

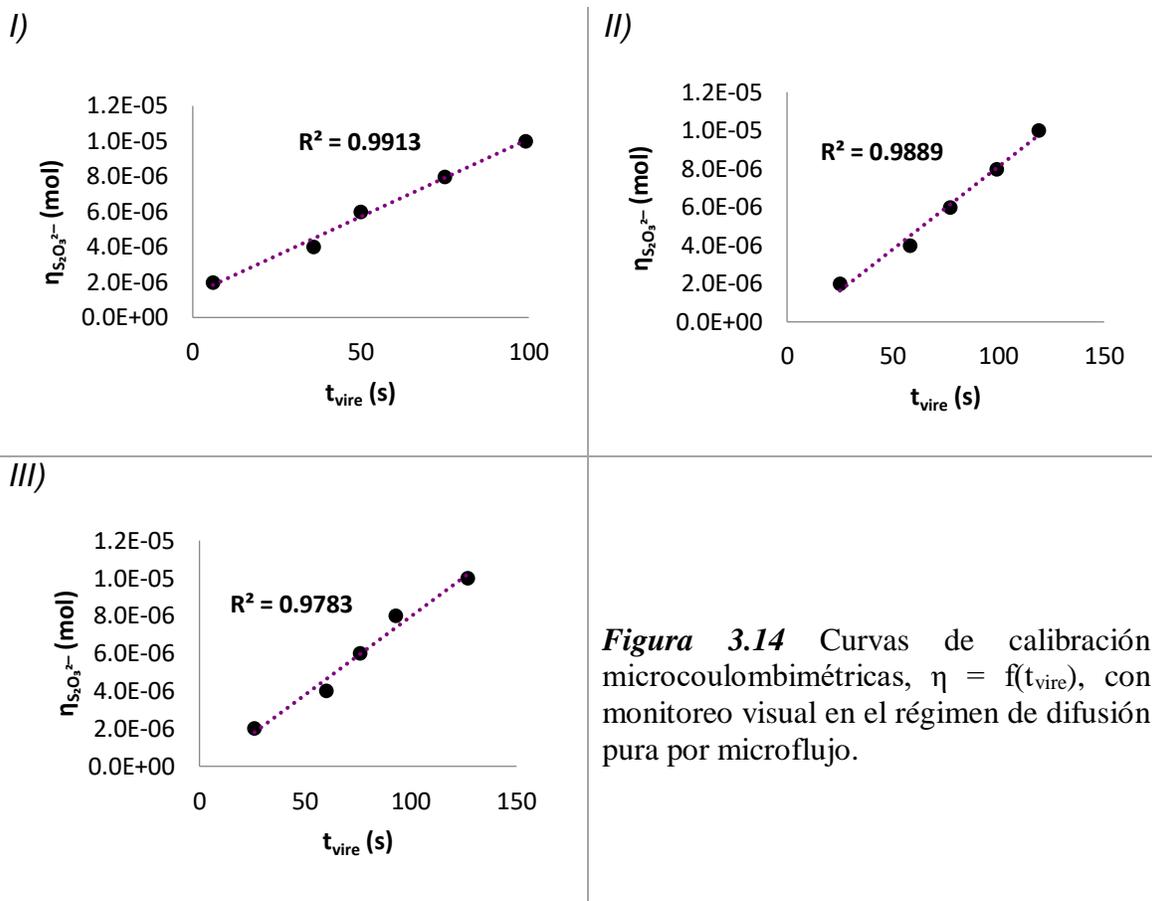


Figura 3.14 Curvas de calibración microcoulombimétricas, $\eta = f(t_{vire})$, con monitoreo visual en el régimen de difusión pura por microflujo.

3.7 Resultados experimentales del quinto microcoulombímetro

Para este experimento se evaluó el tiempo del blanco (electrólisis sin agregar tiosulfato de sodio) y se realizó la corrección por blanco a todos los tiempos registrados (t_{Corr})⁵. El tiempo del blanco (t_0) fue de 61 s.

⁵ La corrección por blanco se realiza restando el valor del tiempo de blanco a los tiempos de vire registrados en los que si se agregó tiosulfato de sodio, es decir: $t_{Corr} = t_{vire} - t_0$.



Figura 3.15 Reservorio para muestras totalmente oscurecido, debido a la reacción de monitoreo visual del fin de la titulación.

A continuación, se muestran las curvas de calibración con monitoreo visual en el régimen de difusión pura por microflujo, resultantes de los diez ensayos realizados:

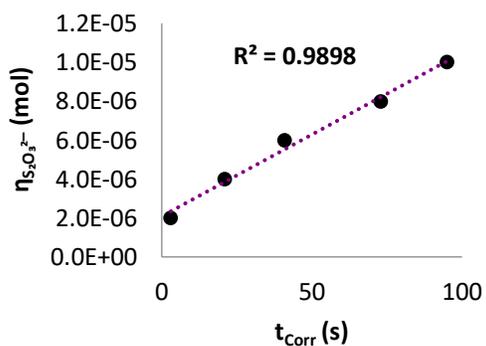


Figura 3.16 Primera curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{Corr})$.

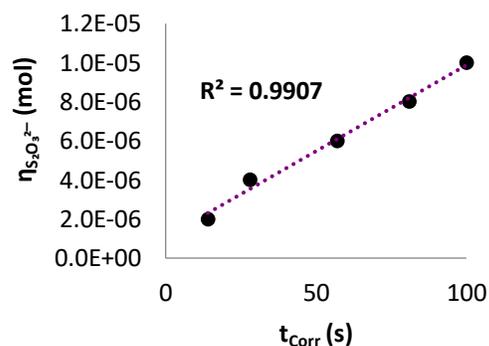


Figura 3.17 Segunda curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{Corr})$.

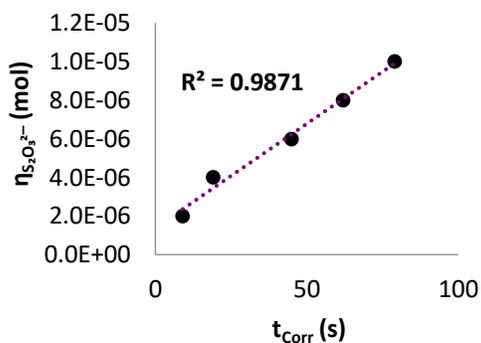


Figura 3.18 Tercera curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{Corr}})$.

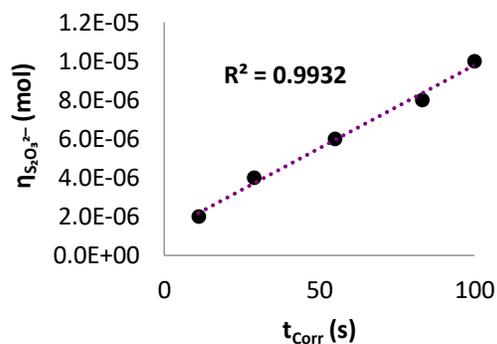


Figura 3.19 Cuarta curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{Corr}})$.

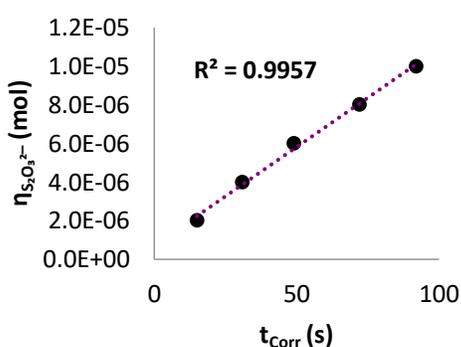


Figura 3.20 Quinta curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{Corr}})$.

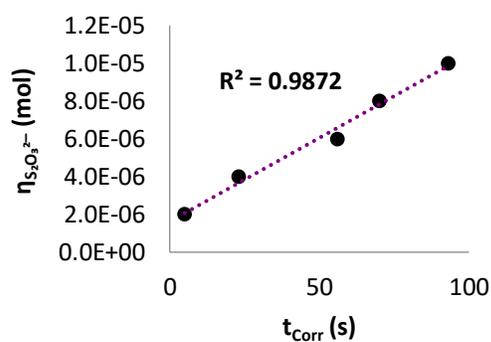


Figura 3.21 Sexta curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{Corr}})$.

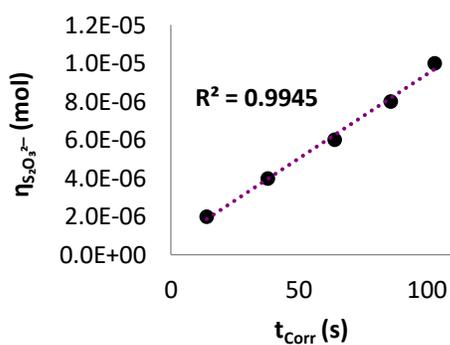


Figura 3.22 Séptima curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{Corr}})$.

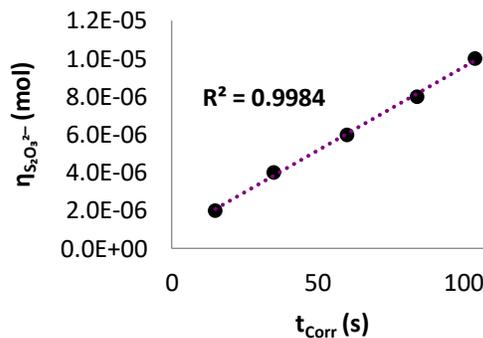


Figura 3.23 Octava curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{Corr}})$.

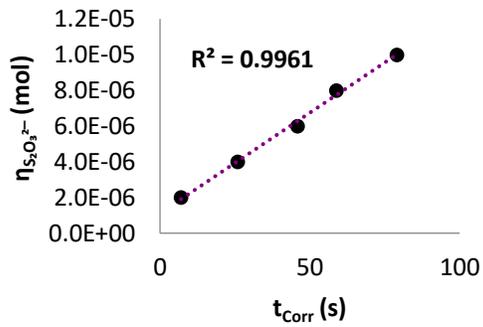


Figura 3.22 Novena curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{Corr}})$.

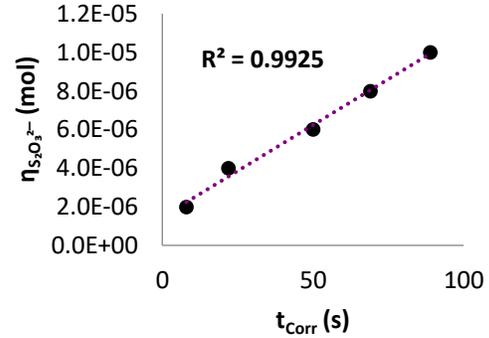


Figura 3.23 Décima curva de calibración microcoulombimétrica, $\eta = f(t_{\text{Corr}})$.

En la figura 3.3 se muestra la curva de calibración ponderada $\eta = f(t_{\text{Corr}})$ para los diez ensayos realizados ($N = 10$):

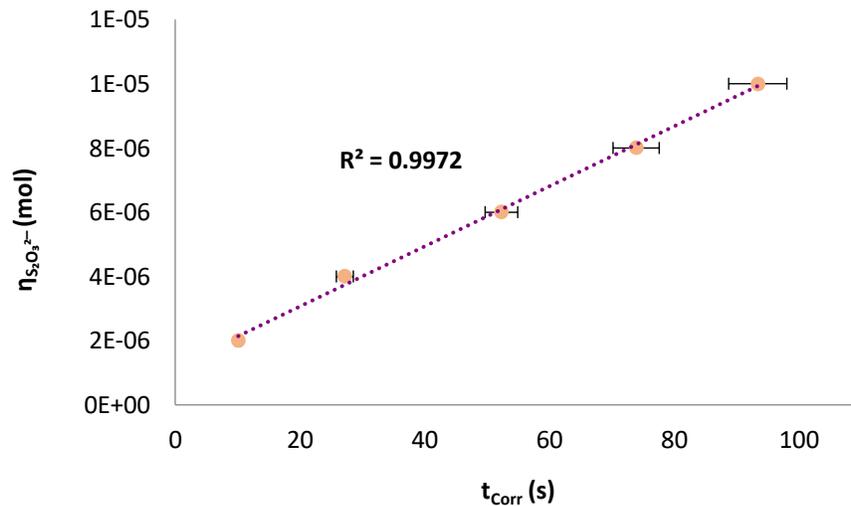
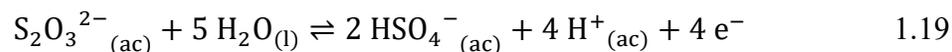


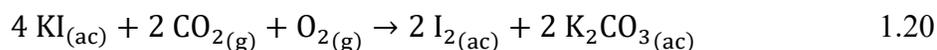
Figura 3.24 Curva de calibración microcoulombimétrica $\eta = f(t_{\text{Corr}})$ con detección visual para $N = 10$ y con monitoreo visual en el régimen de difusión pura por microflujo.

3.8 Discusión de resultados

Se puede decir que el tiosulfato de sodio es inestable en disolución y su descomposición se ve favorecida al estar en contacto con la humedad del aire:



Lo anterior también aplica para la disolución de yoduro de potasio, ya que esta disolución sufre, con el paso del tiempo, una lenta oxidación del yoduro a yodo elemental y a la formación del carbonato. Esta oxidación se ve favorecida cuando la disolución se encuentra en contacto con el aire:



Sólo los coeficientes de determinación de los microcoulombímetros dos y cinco muestran valores aceptables si se tiene en cuenta que los datos de los otros dos microcoulombímetros muestran una gran dispersión. Esto no resulta sorprendente, puesto que tratar de electrolizar tan sólo una porción de toda la disolución ya es complicado, fue por eso que se implementó aquí el reservorio para muestras.

Se observa también la validez faradaica de la técnica y las metodologías desarrolladas para los microcoulombímetros dos y cinco, dado que pueden ser aplicadas toda vez que los parámetros mencionados en las ecuaciones 1.19 y 1.20 sean controlados mediante la correcta compartimentalización de las disoluciones de trabajo.

Por otra parte, los resultados del segundo microcoulombímetro muestran que la agitación vigorosa y constante garantiza que la transferencia de masa no limite la cinética de las reacciones electroquímicas que ocurren, además se obtienen tiempos de operación cortos

y posibilitan realizar análisis rápidos. No obstante, esto no se observó con la microelectrólisis en el régimen de difusión pura. Aunque sólo los resultados del quinto microcoulombímetro, que operó bajo estas condiciones, mostraron una linealidad y una repetibilidad aceptables, los tiempos de operación son consecuentemente largos y en algunos casos se obtienen análisis que pueden demorar bastante.

3.9 Conclusiones particulares

- Se desarrollaron dos microcoulombímetros de mínima instrumentación y bajo costo con una respuesta bastante aceptable para realizar valoraciones titulométricas yodométricas en el régimen de difusión pura (quinto microcoulombímetro) y difusión convectiva (segundo microcoulombímetro), sin emplear un puente salino o algún tipo de membrana.
- Las metodologías analíticas que se llevaron a cabo en los dos microcoulombímetros exitosos, demuestran su potencial uso en la cuantificación de diversos analitos de naturaleza óxido – reducción.
- La microtitulación coulombimétrica yodométrica con monitoreo visual en el régimen de difusión pura, aunque mostró ser viable de realizar, no cumple con los principios de la QAMT. Esta técnica, en la manera en la que fue llevada a cabo, no puede brindar los beneficios que el microescalamiento total ofrece.

**Capítulo 4. Primer acercamiento a la disolución Karl Fischer
mediante microvoltamperometría de barrido lineal con MIMP**

12 de mayo

Enajenación absoluta. Como si me hubiera ido de vacaciones dejando a mi cuerpo abandonado, o mejor, como si mi cuerpo se erigiera en único dueño de mí misma. No obstante, no quiero morir. Quiero continuar viviendo y mintiendo.

Todo lo verdadero se realiza cuando yo no miro, o cuando me doy vuelta.

Alejandra Pizarnik, Diarios

4.1 Objetivos particulares

1. Determinar el comportamiento electroquímico del yodo en la disolución Karl Fischer utilizando instrumentación de bajo costo.
2. Obtener los voltamperogramas de los dominios de electroactividad de los electrolitos soporte a utilizar y discernir cuál representa una mejor opción para su empleo.
3. Determinar si la metodología desarrollada es apta para llevar a cabo la valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer.

4.2 Hipótesis

En la valoración coulombimétrica de Karl Fischer se reporta el uso de sales terciarias de amonio, éstas son usadas como electrolito soporte y como par redox para promover la electrooxidación del yoduro. Una sal terciaria de amonio es un ácido parcialmente dissociado, por ello, puede emplearse un ácido parcialmente dissociado más accesible —económicamente hablando— como par redox para promover la electrooxidación del yoduro.

4.3 Diseño experimental

4.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos

- ⊛ Disolución de nitrato de amonio, $F_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0.5 \text{ mol/L}$, como electrolito soporte (ACS reagent, $\geq 98 \%$, Aldrich-México, S.A.).

- ✿ Disolución de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), $F_{\text{TBAP}} = 0.5 \text{ mol/L}$, como electrolito soporte (Fluka: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClNO}_4 > 99 \%$).
- ✿ Ácido acético glacial, $F_{\text{HOAc}} = 17.4 \text{ mol/L}$, como par redox (J.T. Baker, S.A.: $\text{CH}_3\text{COOH} > 99.97 \%$).
- ✿ Reactivo coulombimétrico Karl Fischer (KFS, Aquastar® Reagent, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Agua destilada, como estándar de agua para titular la KFS.
- ✿ Metanol, anhidro, 99.8 %, para la preparación de las disoluciones de trabajo (Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Jeringas plástica de 1.5 mL.
- ✿ Jeringas plásticas de 3.0 mL.
- ✿ Jeringa insulínica plástica de 1.0 mL.
- ✿ Gotero de 5 mL.
- ✿ Balanza analítica Sartorius® BP210s (para medir la masa de reactivos sólidos).

4.3.2 Materiales para la construcción de equipo para microanálisis electroquímico

- ✿ Celda de plástico.
- ✿ Punta de carbón para lápiz de dibujo de 12 · 2 mm HB de la marca STAEDTLER Mars®carbon, que hará el papel de electrodo auxiliar (EA).

- ✧ Alambre de Platino ($d = 0.1$ cm, Aldrich – México, S.A.: $Pt^0 > 99.9$ %), que hará el papel de electrodo de trabajo (ET).
- ✧ Alambre de plata ($d = 0.5$ mm, Aldrich – México, S.A.: $Ag^0 > 99.999$ %), que hará el papel de electrodo de referencia (ER).
- ✧ Barra de agitación magnética de $5 \cdot 2$ mm de la marca Spinbar®.
- ✧ Caimanes eléctricos.
- ✧ Eliminador de 9 V de la marca Steren®.
- ✧ Microagitador – LC.
- ✧ Circuito MIMP, para llevar a cabo el programa de perturbación.
- ✧ Dos multímetros de la marca Steren®.

4.3.3 Equipamiento

La figura 4.1 muestra la microcelda electroquímica de tres electrodos empleada para la aplicación directa del programa de perturbación sobre los analitos:

A)



B)



Figura 4.1 A) microcelda celda empleada con el montaje de los electrodos. B) ídem con el montaje del microagitador – LC.

Por su parte, la figura 4.2 muestra el potenciostato desarrollado (MIMP) para llevar a cabo el programa de perturbación:

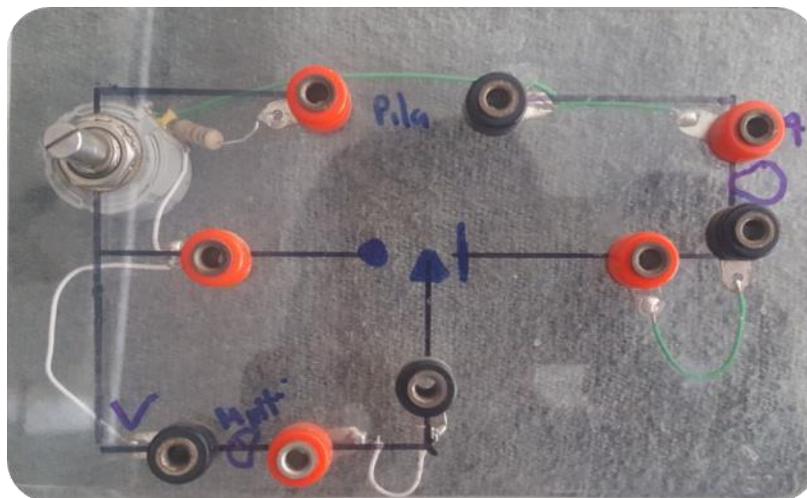


Figura 4.2 MicroPolarógrafo de Mínima Instrumentalización. Ambos circuitos están montados en una placa de acrílico de 15x15 cm.

4.3.4 Metodología analítica

4.3.4.1 Calibrado del MIMP mediante celda ficticia

Para comprobar que la diferencia de potencial aplicada por el potenciostato y la intensidad de corriente de salida obedecen la Ley de Ohm, se construyó una celda ficticia empleando dos resistencias, la cual simulará un sistema de tres electrodos (figura 4.3). El MIMP, ya acoplado a la celda ficticia, fue conectado a un eliminador de 9 V, imponiendo una diferencia de potencial constante de 3 V. Finalmente, se aplicó un barrido de potencial de -53 a 66 mV. Éste se comenzó desde 0 volts a potenciales negativos y posteriormente se barrió desde 0 volts a potenciales positivos.

4.3.4.2 Dominios de electroactividad de los electrolitos soporte

Primero se agregó a la microcelda electroquímica 1.5 mL de disolución electrolítica. El MIMP, ya acoplado a la celda de trabajo, fue conectado a un eliminador de 9 V, imponiendo una diferencia de potencial constante de 3 V. De igual manera, se comenzó el barrido desde 0 volts a potenciales negativos en incrementos de 10 mV por pulso. De esta forma se obtuvo el dominio catódico y se promovió la reducción de la solución. De manera análoga, se barrió desde cero volts a potenciales positivos para obtener el dominio anódico.

4.3.4.2 Determinación del comportamiento electroquímico del yodo en la disolución Karl Fischer

I) KFS diluida

Se adicionó a la microcelda electroquímica: 0.5 mL de disolución de nitrato de amonio con una jeringa de 1.5 mL; 1.0 mL de KFS con una jeringa insulínica de 1.0 mL y dos gotas de ácido acético glacial con un gotero.

El MIMP, ya acoplado a la microcelda electroquímica, fue conectado a un eliminador de 9 V, imponiendo una diferencia de potencial constante de 3 V. Se comenzó el barrido desde 0 volts hasta potenciales negativos en incrementos de 10 mV por pulso. De manera análoga, se barrió desde 0 volts a potenciales positivos para obtener el dominio anódico. Esto último únicamente con el fin de obtener el voltamperograma completo de la sustancia en cuestión.

II) KFS concentrada

Se adicionó a la microcelda electroquímica: 1.4 mL de KFS con una jeringa de 1.5 mL; 60.6 mg de nitrato de amonio con una navecilla para pesar y dos gotas de ácido acético concentrado con un gotero. Mediante agitación se esperó a que el nitrato de amonio se disolviera en su totalidad.

El MIMP, ya acoplado a la microcelda electroquímica, fue conectado a un eliminador de 9 V, imponiendo una diferencia de potencial constante de 3 V. Se comenzó el barrido desde 0 volts hasta potenciales negativos en incrementos de 10 mV por pulso. De manera análoga, se barrió desde 0 volts a potenciales positivos para obtener el dominio anódico. Esto último únicamente con el fin de obtener el voltamperograma completo de la sustancia en cuestión.

III) KFS neutralizado

Una vez obtenido el voltamperograma del experimento anterior y sin vaciar el contenido de la celda, se adicionó 1.8 mL de estándar de agua. El MIMP, ya acoplado a la microcelda electroquímica, fue conectado a un eliminador de 9 V, imponiendo una diferencia de potencial constante de 3 V. Asimismo, se comenzó el barrido desde 0 volts a potenciales negativos en incrementos de 10 mV por pulso. De manera análoga, se barrió desde 0 volts a potenciales positivos para obtener el dominio anódico.

4.4 Resultados experimentales

A) Calibrado del MIMP

A continuación, se muestra en la figura 4.3 la correlación de los 68 datos de intensidad de corriente y de diferencia de potencial registrados:

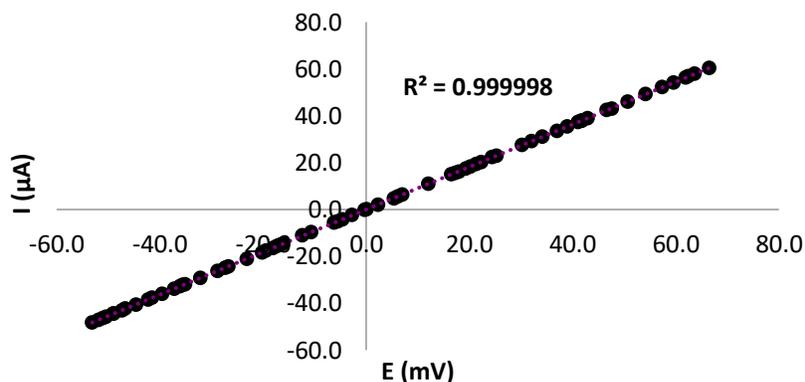


Figura 4.3 Curva de calibración intensidad de corriente – diferencia de potencial empleando la celda ficticia.

B) Dominios de electroactividad de los electrolitos soporte

En la figura 4.4 se muestran los voltamperogramas de los dominios de electroactividad de los electrolitos soporte:

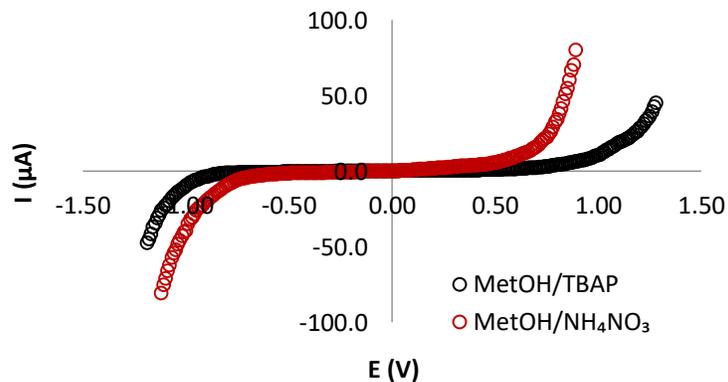


Figura 4.4 Dominios de electroactividad de los electrolitos soporte.

C) Determinación de la onda de reducción del yodo en la disolución Karl Fischer

Por último, en la figura 4.5 se muestran los voltamperogramas completos del comportamiento electroquímico del yodo mediante los dos métodos realizados:

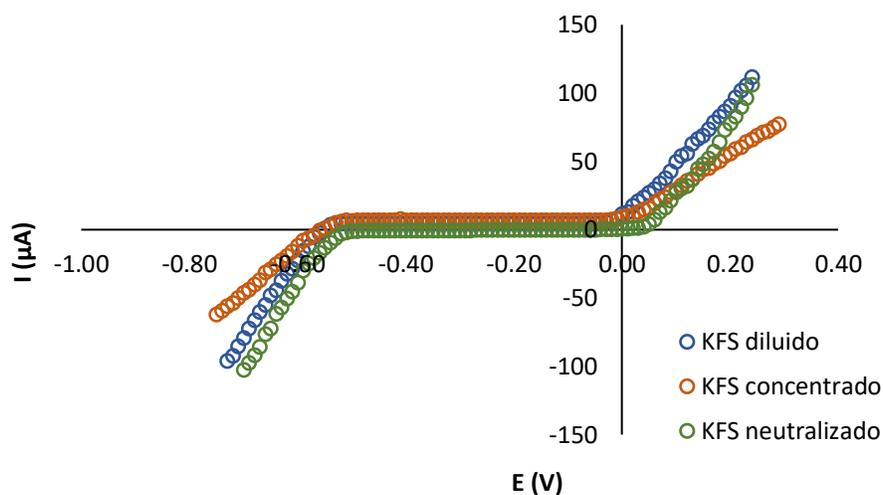


Figura 4.5 Voltamperogramas de barrido lineal del comportamiento electroquímico yodo en la disolución Karl Fischer.

4.5 Discusión de resultados

A) Calibrado del MIMP

Se observa que el MIMP presenta un comportamiento lineal. La relación entre la diferencia de potencial impuesta y la intensidad de corriente que circula por la celda se describe perfectamente por la ley de Ohm, debido a que el coeficiente de determinación fue prácticamente 1.

B) Dominios de electroactividad de los electrolitos soporte

La figura 4.6 muestra las magnitudes físicas asociadas a un voltamperograma de barrido lineal:

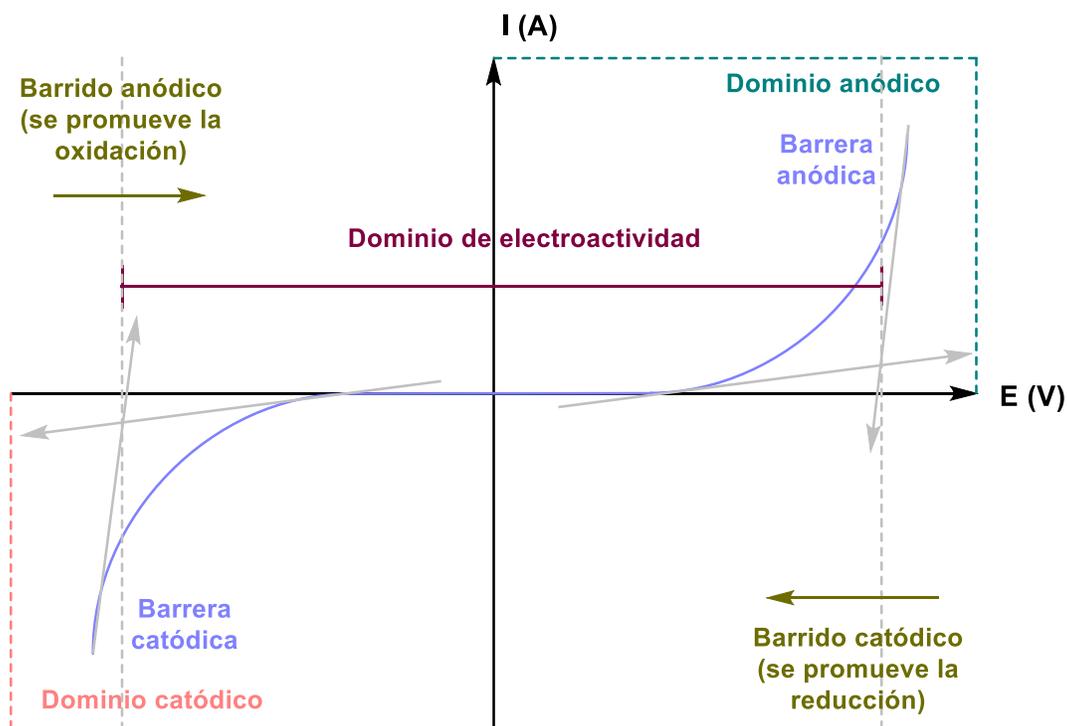


Figura 4.6 Magnitudes de un voltamperograma de barrido lineal.

La amplitud del dominio de electroactividad (ventana de trabajo) es una medida de la estabilidad electroquímica de los procesos de oxidación y reducción al electrodo. Aunque ésta se encuentra en principio limitada por la electrolisis del disolvente, la adición de un electrolito soporte puede reducir el dominio de electroactividad, puesto que alguno de estos iones puede tener un potencial de oxidación menor al del disolvente o un potencial de reducción mayor al del disolvente.

Se puede también observar que para el sistema $\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ la ventana de trabajo se ve reducida. La barrera de electroactividad catódica es prácticamente la misma para ambos

electrolitos, no obstante, la barrera de electroactividad anódica es la que presenta un corrimiento significativo. De aquí, se deduce que el ion amonio posee un potencial de oxidación menor que el del metanol. Esto garantiza que al llevar a cabo la electrólisis en un medio metanólico de amonios, la reacción en el ánodo será, exclusivamente, la oxidación del amonio sin oxidar metanol, teniendo una eficiencia faradaica cercana al 100 %.

C) Determinación de la onda de reducción del yodo en la disolución Karl Fischer

Los primeros dos experimentos tenían como objetivo mostrar la onda de reducción del yodo, la cual nunca se visualizó (tal como se puede observar en la figura 4.5). El segundo experimento, en ese sentido, surgió debido a los resultados del primer experimento. Por su parte, el último experimento tenía como objetivo mostrar la onda de oxidación del yoduro en el medio neutralizado, que de igual forma nunca se visualizó.

Así, los resultados de los tres experimentos se atribuyen a la presencia del ácido acético, ya que es bien sabido que éste reacciona con el metanol y da lugar a una esterificación (Bruttel y Schlink, 2003, p. 20) —reacción que, a su vez, se ve catalizada en medio ácido—. La formación del éster promueve, entonces, un medio con una elevada resistividad.



En el medio KFS neutralizado sólo se presentaron las sales descritas en la ecuación 1.16, las cuales, junto con el electrolito soporte, contribuyeron en principio a la conductividad del primero. En cambio, éste seguía presentando una elevada resistividad, por ello nunca se pudo visualizar onda de oxidación alguna o reducción en ninguno de los tres experimentos, además de que los tres voltamperogramas obtenidos fueron prácticamente equivalentes.

Bajo el supuesto de que cada gota de ácido acético fue de 1/20 de mL y teniendo en cuenta que la capacidad máxima de la microcelda es de 2.5 mL, se obtuvo un medio ácido de por lo menos 0.7 mol/L, concentración considerada suficiente para avalar la esterificación. Aunque es bien sabido que la KFS se encuentra amortiguada, esta capacidad buffer deja de ser efectiva en medios muy ácidos o muy alcalinos. Para muestras ácidas (por ejemplo, ácido acético o ácido fórmico), se reporta que es necesario tamponar la mezcla de reacción mediante la adición de imidazol, de este modo no se produce la esterificación, incluso con ácidos minerales —por ejemplo, H_2SO_4 o HNO_3 — (Mettler-Toledo, 2011, p. 93).

4.6 Conclusiones particulares

- Se construyó una instrumentación voltamperométrica de bajo costo con una respuesta que obedece a los fines analíticos de medición para los que fue creado.
- El uso de ácido acético concentrado, aún en mínimas cantidades, resulta contraproducente para este tipo de experimentos. Mostrando que la metodología desarrollada no es apta para llevar a cabo la valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer.
- El nitrato de amonio resulta ser una mejor opción que el perclorato de tetrabutilamonio para optimizar la conductividad del medio.

**Capítulo 5. Microcoulombimetría Karl Fischer con detección
amperométrica y captura de video**

«Pero en mi dominio, donde sólo la noche reina, tendrás el consuelo, porque no tendrás la esperanza; tendrás el olvido, porque no tendrás el deseo; tendrás el reposo, porque no tendrás la vida.»

Y me mostró cuán estéril era la esperanza de mejores días, cuando no se ha nacido con alma, en que los días mejores se pueden conseguir. Me mostró cómo el sueño no consuela, pues la vida duele más al despertar.

Fernando Pessoa, El libro del desasosiego

5.1 Objetivos particulares

1. Construir un microcoulombímetro de mínima instrumentación y bajo costo para realizar la valoración coulombimétrica de Karl Fischer.
2. Llevar a cabo la titulación microcoulombimétrica de una disolución estándar de agua mediante la evaluación de microvolúmenes con detección amperométrica y captura de video.
3. Llevar a cabo el análisis en tiempos cortos de un minuto.
4. Filmar con un teléfono móvil la evolución del potencial en la valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer para, posteriormente, procesar los datos grabados de potencial en función del tiempo en hojas de cálculo convenientes.
5. Comprobar la validez de la técnica microtitulométrica mediante la obtención de una curva de calibración ponderada $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$, para $N = 10$.
6. Ensayar la valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer con detección amperométrica y captura de video.

5.2 Hipótesis

En la valoración coulombimétrica de Karl Fischer se reporta que la KFS se encuentra tamponada a $4 < \text{pH} < 8$, por ello puede emplearse un ácido (a bajas concentraciones y con un valor de pK_a que caiga en este intervalo) como par redox para promover la electrooxidación del yoduro.

5.3 Diseño experimental

5.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos

- ✿ Reactivo coulombimétrico Karl Fischer (KFS, Aquastar® Reagent, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Disolución de agua destilada al 4 % v/v, como estándar de agua para titular la KFS.
- ✿ Disolución de nitrato de amonio con ácido oxálico⁶ (EBS), $F_{\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1 \text{ mol/L}$, como electrolito soporte y par redox (ACS reagent, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \geq 98 \%$, Aldrich-México, S.A.; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ anhidro, $\geq 99.0 \%$ (RT), Aldrich – México, S.A.).
- ✿ Metanol, anhidro, 99.8 %, para la preparación de las disoluciones de trabajo (Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Tubos Eppendorf.
- ✿ Jeringas plásticas de 1.0 mL.
- ✿ Jeringa plástica de 3.0 mL.
- ✿ Jeringas insulínicas plásticas de 1.0 mL.
- ✿ Balanza analítica Mettler® H6 de 4 decimales (para medir la masa de reactivos sólidos).

⁶ En metanol, el pKa del ácido acético es 9.72 (Cox, 2013, p. 67), para el ácido oxálico $\text{pKa}_2 = 6.10$ y $\text{pKa}_1 = 10.7$ (p. 63). El ácido oxálico sólo esterifica con metanol a reflujo de unas horas (Sawada y Murakami, 2000, p. 3).

5.3.2 Materiales para la construcción del microcoulombímetro

- ✂ Tubo de vidrio de 7.7 cm de largo y 3 mm de diámetro, que hará el papel de la celda electrolítica.
- ✂ Caimanes eléctricos.
- ✂ Alambres de Platino ($d = 0.1$ cm, Aldrich – México, S.A.: $Pt^0 > 99.9$ %), que harán el papel de electrodo de trabajo y electrodo auxiliar.
- ✂ Cronómetro (teléfono celular).
- ✂ Multímetro de la marca Steren®, para llevar a cabo la detección amperométrica.
- ✂ Fuente de poder, de la marca Steren®, 0 a 15 V / 6, 10 ó 30 A.

5.3.3 Equipamiento

En la figura 5.1 se muestra el diseño instrumental del microcoulombímetro terminado:

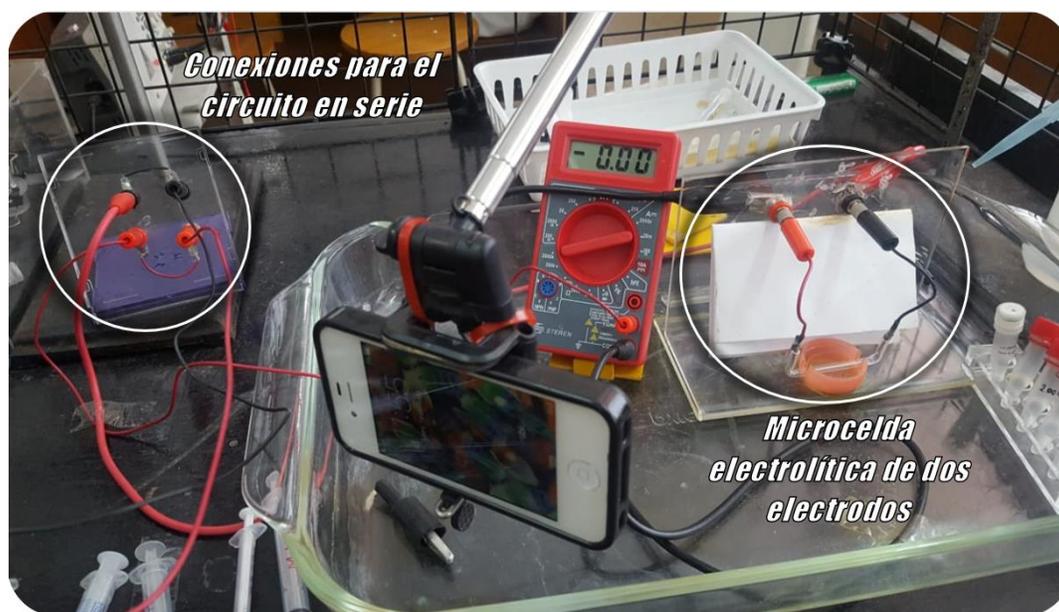


Figura 5.1 Equipo de mínima instrumentación para realizar la microcoulombimetría Karl Fischer con detección amperométrica. El circuito para las conexiones de los electrodos se encuentra montado en una placa de acrílico de 15x15 cm.

Por su parte, la figura 5.2 muestra la microcelda electrolítica con el montaje de los electrodos, mientras que la figura 5.3 muestra un diagrama esquemático del microcoulombímetro:



Figura 5.2 Microcelda electrolítica.

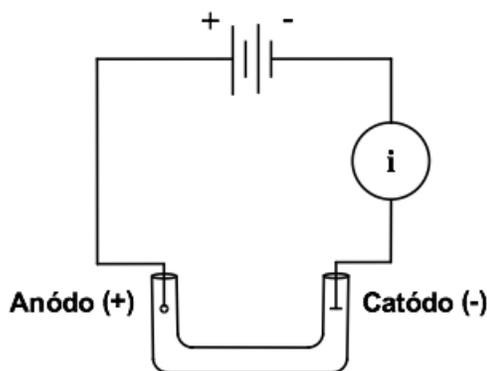


Figura 5.3 Diagrama esquemático del microcoulombímetro con monitoreo amperométrico.

5.3.4 Metodología analítica

5.3.4.1 Microcoulombimetría Karl Fischer con detección amperométrica empleando EBS

Se prepararon 25.0 mL de EBS. Se prepararon también 25.0 mL de estándar de agua y se adicionaron 100 μL de agua destilada a un matraz volumétrico de 25.0 mL⁷, así como metanol c.b.p. 25 mL.

Se adicionó a 6 tubos Eppendorf previamente secados y lavados con metanol: 1 mL de EBS con una jeringa de 1.0 mL y 80 μL de KFS con una jeringa insulínica de 1.0 mL.

⁷ Se utilizó una jeringa insulínica, la cual se pesó antes y después de la adición del volumen de agua destilada mencionado.

Posteriormente, se agregaron alícuotas crecientes desde 100 hasta 500 μL de disolución estándar de agua, del tubo 2 al tubo 6, con una jeringa insulínica de 1.0 mL y se homogeneizaron.

Con una jeringa de 3.0 mL, se adicionó a la microcelda electrolítica cada uno de los reactivos, evitando la formación de burbujas de aire y llenando la celda en su totalidad. De manera posterior, se conectó el circuito con el amperímetro en serie y se comenzó a grabar a este último. Se encendió la fuente de poder de 15 V y se continuó grabando el amperímetro durante un minuto (tiempo de electrólisis). Esto se repitió hasta tener grabadas las seis electrólisis de los seis reactivos.

5.3.4.1 Microcoulombimétrie Karl Fischer con detección amperométrica empleando EBS neutralizado

Se prepararon 25.0 mL de EBS junto con 1 mL de KFS (EBSK). Se prepararon también 25.0 mL de estándar de agua de la misma forma descrita en el método anterior. Después, se adicionó a 6 tubos Eppendorf, previamente secados y lavados con metanol: 1 mL de EBSK con una jeringa de 1.0 mL y alícuotas crecientes desde 100 hasta 500 μL de disolución estándar de agua, del tubo 2 al tubo 6, con una jeringa insulínica de 1.0 mL y, posteriormente, se homogeneizaron.

Asimismo, con una jeringa de 3.0 mL, se adicionó a la microcelda electrolítica cada uno de los reactivos, evitando la formación de burbujas de aire y llenando la celda en su totalidad. Luego se realizó el registro amperométrico con captura de video como se describió en el último párrafo del método anterior.

5.4 Resultados experimentales y discusión

Microcoulombimetría Karl Fischer con detección amperométrica empleando EBS

La figura 5.4 muestra el gráfico correspondiente a los datos de intensidad de corriente en función del tiempo de electrólisis de cada uno de los reactivos, mientras que la figura 5.5 muestra la curva de calibración $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$, ya que se corrigieron por blanco los valores de I_{Prom} de las electrólisis de los reactivos 2 al 6. El valor de la masa de agua empleado para la preparación de la disolución estándar de agua fue 54 mg.

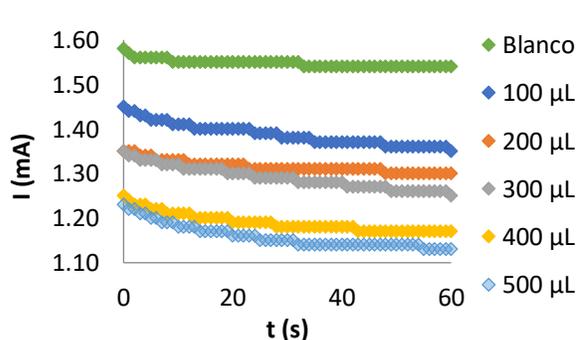


Figura 5.4 Cronoamperogramas correspondientes a la electrólisis de cada uno de los reactivos.

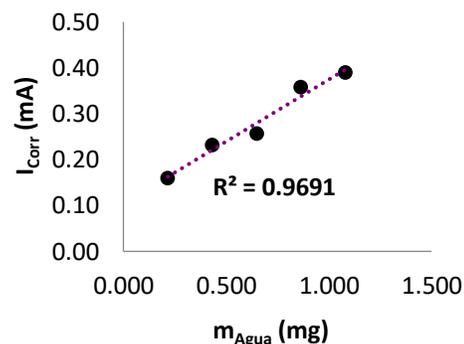


Figura 5.5 Curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

Microcoulombimetría Karl Fischer con detección amperométrica empleando EBS neutralizado

En la figura 5.6 se muestra el gráfico correspondiente a los datos de intensidad de corriente en función del tiempo de electrólisis de cada uno de los reactivos. Por otro lado, la figura 5.7 muestra la curva de calibración $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$, ya que se corrigieron por blanco los valores de I_{Prom} de las electrólisis de los reactivos 2 al 6. El valor de la masa de agua empleado para la preparación de la disolución estándar de agua fue 54 mg.

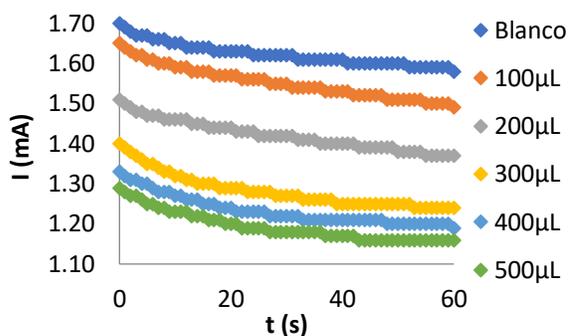


Figura 5.6 Cronoamperogramas correspondientes a la electrólisis de cada uno de los reactivos.

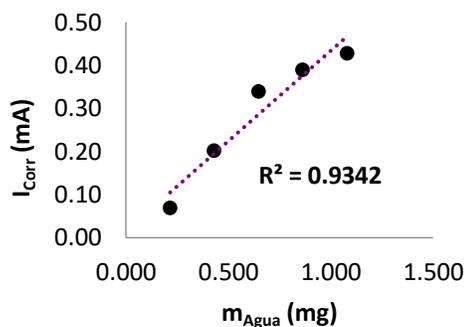


Figura 5.7 Curva de calibración microcoulombimétrica
I_{corr} = f (m_{Agua}).

Cabe decir que el primer método mostró mejores resultados, por lo tanto, fue seleccionado como método a seguir. Este experimento se realizó nueve veces más, a continuación se muestran los resultados:

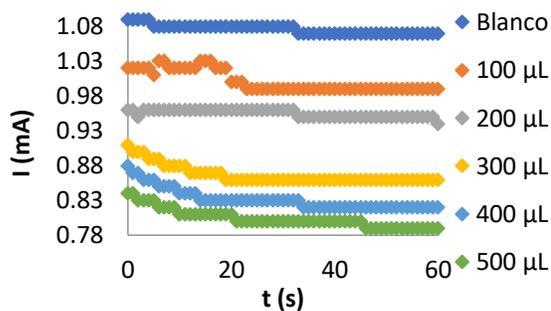


Figura 5.8 Cronoamperogramas correspondientes a la segunda electrólisis.

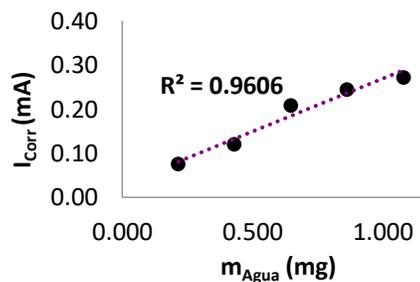


Figura 5.9 Segunda curva de calibración microcoulombimétrica
I_{corr} = f (m_{Agua}).

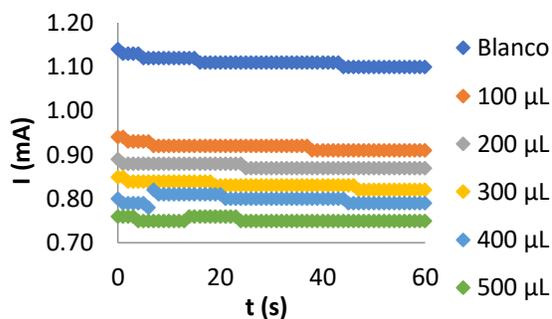


Figura 5.10 Cronoamperogramas correspondientes a la tercera electrólisis.

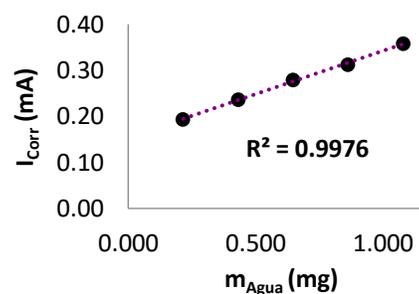


Figura 5.11 Tercera curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

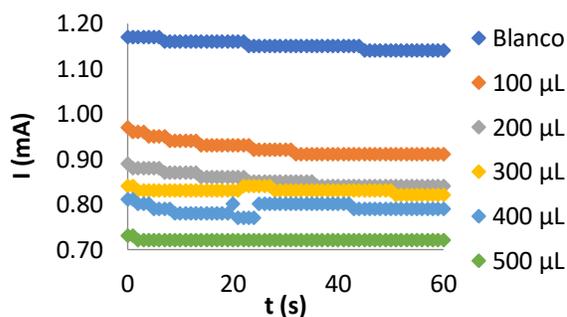


Figura 5.12 Cronoamperogramas correspondientes a la cuarta electrólisis.

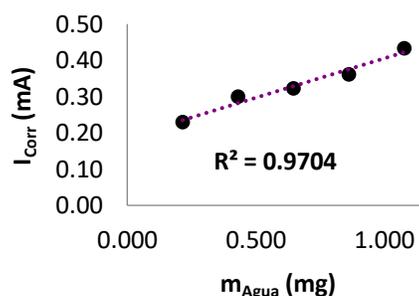


Figura 5.13 Cuarta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

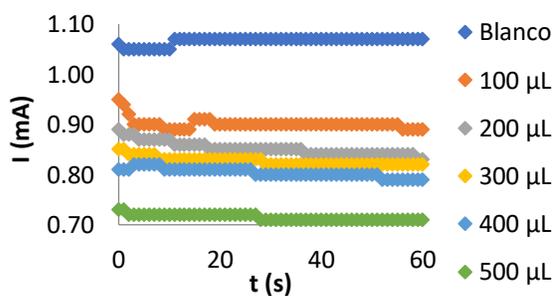


Figura 5.14 Cronoamperogramas correspondientes a la quinta electrólisis.

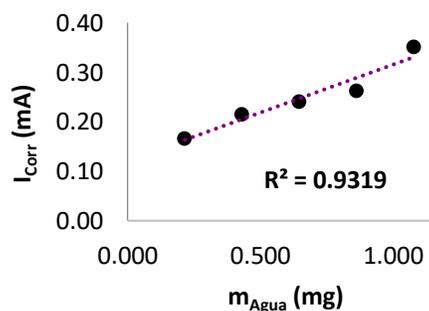


Figura 5.15 Quinta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

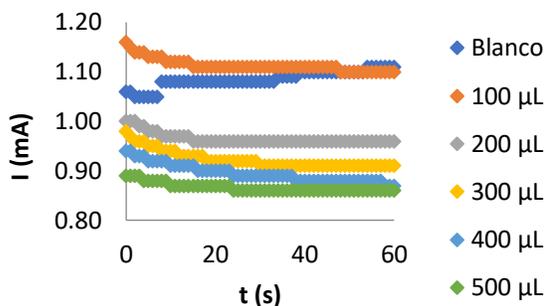


Figura 5.16 Cronoamperogramas correspondientes a la sexta electrólisis.

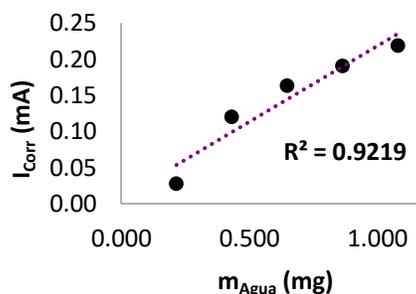


Figura 5.17 Sexta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

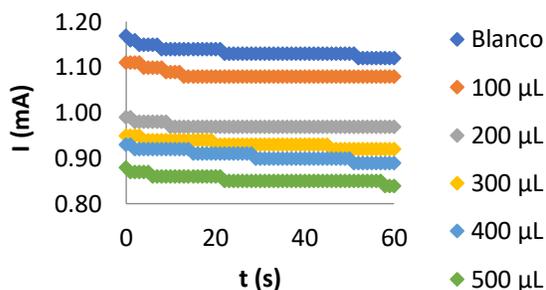


Figura 5.18 Cronoamperogramas correspondientes a la séptima electrólisis.

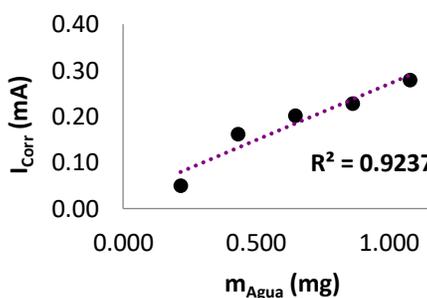


Figura 5.19 Séptima curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

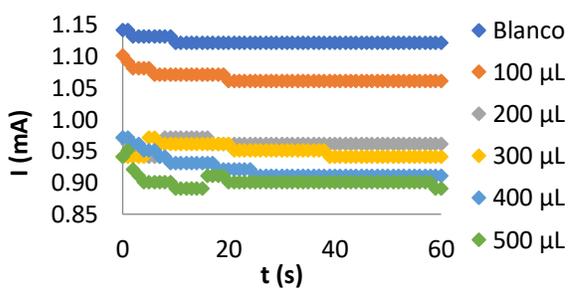


Figura 5.20 Cronoamperogramas correspondientes a la octava electrólisis.

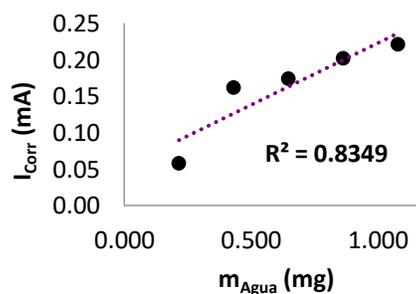


Figura 5.21 Octava curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

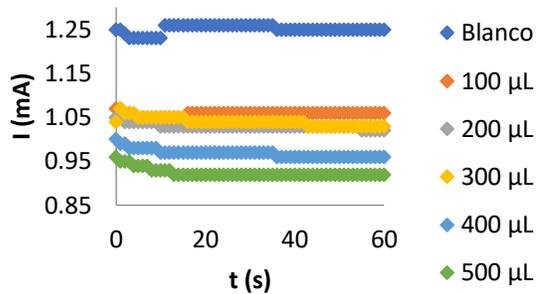


Figura 5.22 Cronoamperogramas correspondientes a la novena electrólisis.

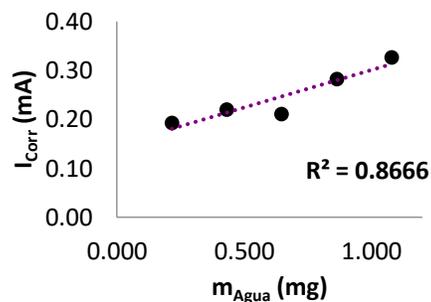


Figura 5.23 Novena curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

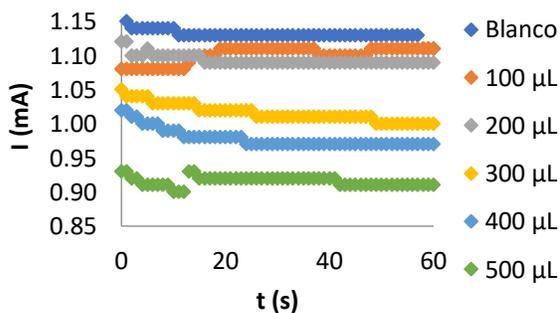


Figura 5.8 Cronoamperogramas correspondientes a la decima electrólisis.

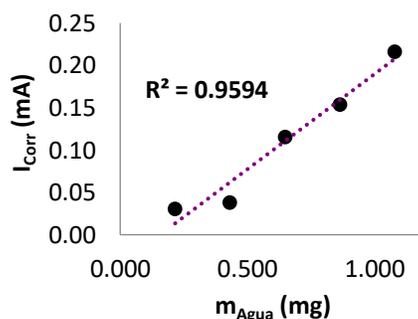


Figura 5.9 Décima curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

Finalmente, la figura 5.25 muestra la curva de calibración ponderada $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$ para los diez ensayos realizados (N = 10):

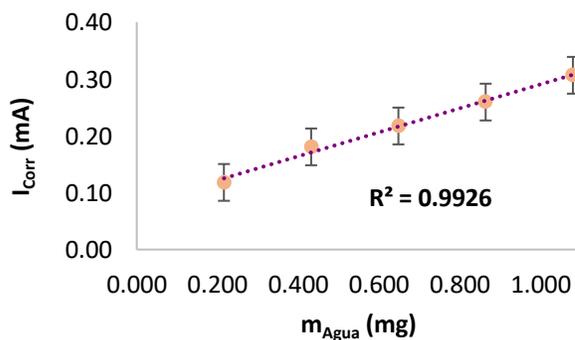


Figura 3.16 Curva de calibración microcoulombimétrica, con detección amperométrica, $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$, N = 10.

Dicha curva de calibración ponderada muestra una gran dispersión en los datos obtenidos. De aquí se deduce que la técnica tal y como se llevó a cabo no muestra repetibilidad, mucho menos reproducibilidad. En principio, puede atribuirse esto al uso del ácido oxálico, ya que es bien sabido que tiene un comportamiento hidrofílico debido a que típicamente se presenta en forma de dihidrato: $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$. Quizá la cantidad de agua que el ácido oxálico absorbe cuando se prepara la disolución EBS sea muy pequeña, pero es importante recordar que esto se está llevando a cabo en condiciones de microescalamiento. Además, lo anterior se confirmó rápidamente al adicionar una pequeña cantidad de ácido oxálico a un pequeño volumen de KFS, pues se observará la neutralización parcial de ésta mediante su ligera decoloración.

5.5 Conclusiones particulares

- El uso de ácidos como par redox para llevar a cabo la valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer no beneficia en lo absoluto la técnica y sólo la encarece, dado que aumenta la resistividad del medio o altera las mediciones por la previa absorción de agua.
- La microcoulombimetría con detección amperométrica y captura de video permite obtener un monitoreo cronoamperométrico indirecto, por lo que abre una alternativa para realizar cronoamperometría en caso de no contar con un multímetro con interfaz USB para PC (Baeza, García, Olvera y de Santiago- Zárte, 2017, p. 1).
- Aunque la metodología fue errónea, se sienta un precedente importante para la construcción del microcoulombímetro definitivo.

- El uso de ácidos, al no mostrar ningún beneficio a la técnica, demostró que no es necesaria una fuente de protones para promover la electrogeneración del valorante. Se trata de un beneficio inesperado al microescalar esta técnica, ya que entonces basta con el potencial impuesto y los electrodos de platino.

**Capítulo 6. Microcoulombimetría redox con monitoreo
cronoamperométrico**

Lunes

Un calor longitudinal y fatigoso mece mi cuerpo sepulto en los edredones voluminosos. El sueño cae misteriosamente a mi cuerpo y lo toma suavemente. Acá, entre el cansancio y el humo, entre el miedo y las ansias inmortales, me digo: he de escribir o morir. He de llenar cuadernillos o morir.

8 y 1/2 h. Mi cuerpo no quiere levantarse, sino seguir durmiendo. Entreabro los ojos, aspirando los objetos de la habitación. Los cierro de nuevo, suspirando. ¡Cuántas cosas pierdo! ¡Cuántas sensaciones, vivencias, aprendizajes! ¡Todo por morir un poco más! ¡Todo por vivir menos, en ésta, mi dolorosa e irreal realidad!

Y esa voz que te grita vives y no te veo vivir.

Alejandra Pizarnik, Diarios

6.1 Objetivos particulares

1. Desarrollar un microcoulombímetro de mínima instrumentación y bajo costo para realizar las valoraciones microcoulombimétricas de tiosulfato de sodio y de Karl Fischer, empleando detección cronoamperométrica y electrodos económicamente más accesibles a los utilizados para llevar a cabo estas microtitulaciones anteriormente.
2. Llevar a cabo los análisis en tiempos cortos de un minuto.
3. Comprobar la validez de las metodologías desarrolladas mediante la obtención de las correspondientes curvas de calibración ponderadas para $N = 5$.
4. Ensayar la valoración titulométrica microcoulombimétrica con monitoreo cronoamperométrico.

6.2 Hipótesis

Las valoraciones microcoulombimétricas de tiosulfato de sodio y de Karl Fischer se han llevado a cabo utilizando electrodos conductores inertes muy costosos. Dadas las características de dichos electrodos, puede utilizarse carbono grafito, material conocido por su baja resistencia eléctrica, pero elevada resistencia química, para llevar a cabo estas microtitulaciones satisfactoriamente.

6.3 Diseño experimental

6.3.1 Materiales, reactivos e instrumentos

- ✿ Disolución acuosa de yodo/yodurado, $F = 0.01 \text{ mol/L}$.
- ✿ Disoluciones acuosas de yoduro de potasio, $F_{\text{KI}} = 0.01 \text{ mol/L}$ y $F_{\text{KI}} = 0.1 \text{ mol/L}$ (ACS reagent, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Disolución acuosa de tiosulfato de sodio, $F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.1 \text{ mol/L}$ (Analytical Standard, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, MW: 248.18 g/mol, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Agua destilada, para la preparación de las disoluciones de trabajo.
- ✿ Disolución metanólica de nitrato de amonio, $F_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0.1 \text{ mol/L}$, como electrolito soporte (ACS reagent, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \geq 98 \%$, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Reactivo coulombimétrico Karl Fischer (KFS, Aquastar® Reagent, Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Disolución metanólica de agua destilada al 4 % v/v, como estándar de agua para titular la KFS.
- ✿ Metanol, anhidro, 99.8 %, para la preparación de las disoluciones de trabajo (Aldrich-México, S.A.).
- ✿ Tubos Eppendorf.
- ✿ Jeringas plásticas de 1.0 mL
- ✿ Jeringas plásticas de 3.0 mL

- ✿ Jeringas insulínicas plásticas de 1.0 mL
- ✿ Balanza analítica Mettler® H6 de 4 decimales (para medir la masa de reactivos sólidos).

6.3.2 Materiales para la construcción del microcoulombímetro

- ✿ Tubo de vidrio de 7.7 cm de largo, 3 mm de diámetro y con compartimientos electródicos de 6 mm de diámetro, que hará el papel de la celda electrolítica.
- ✿ Caimanes eléctricos.
- ✿ Puntas de carbón para lápices de dibujo de 12.2 mm HB de la marca STAEDTLER Mars®carbon, que harán el papel de electrodos.
- ✿ Dos agujas de jeringa, usados como electrodos en algún punto.
- ✿ Multímetro profesional con interfaz USB para computadora MUL – 600 de la marca Steren®, para llevar a cabo la detección cronoamperométrica mediante su conexión a una PC).
- ✿ Fuente de poder, de la marca Steren®, 0 a 15 V / 6, 10 ó 30 A.
- ✿ 2 tapas de gotero.

6.3.3 Equipamiento

La figura 6.1 muestra el diseño instrumental del microcoulombímetro terminado:



Figura 6.1 Equipo de mínima instrumentación y bajo costo para realizar las valoraciones microcoulombimétricas yodométricas con detección cronoamperométrica.

La figura 6.2 muestra la microcelda electrolítica con el montaje de los electrodos de carbono grafito:

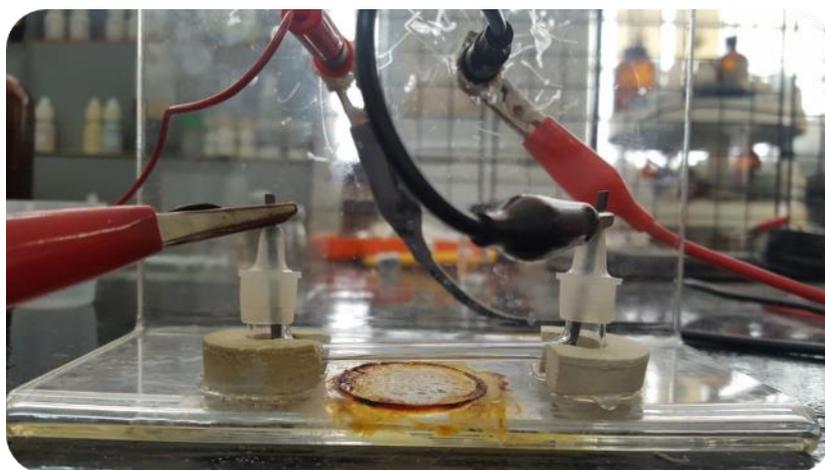


Figura 6.2 Microcelda electrolítica. El circuito para las conexiones de los electrodos se encuentra montado en una placa de acrílico de 15x15 cm. Las tapas de gotero evitan el indeseable movimiento de los electrodos durante las mediciones.

6.3.4 Metodología analítica

6.3.4.1 Electrólisis de medio acuoso yodo/yodurado

Se adicionó a 10 tubos Eppendorf, previamente secados y lavados: alícuotas crecientes desde 10 hasta 100 μL de disolución de disolución de yodo/yodurado y agua destilada c.b.p. 1000 μL . Se emplearon jeringas insulínicas de 1.0 mL.

Luego, con una jeringa de 3.0 mL, se adicionó a la microcelda electrolítica cada uno de los reactivos, evitando la formación de burbujas de aire y llenando la celda en su totalidad. Posteriormente, se conectó el circuito con el MUL-600 en serie. Una vez conectado el MUL-600 a la PC, se encendió la fuente de poder de 15 V y se comenzó a realizar la detección cronoamperométrica durante un minuto (tiempo de electrólisis). Esto se repitió hasta tener grabadas las diez electrólisis de los diez reactivos. El registro cronoamperométrico se realizó con el programa DMM View. Se realizaron cinco ensayos en los cuales se emplearon agujas de jeringa como electrodos.

6.3.4.2 Microtitulación coulombimétrica yodométrica de tiosulfato de sodio

Se adicionó a 6 tubos Eppendorf, previamente secados y lavados: alícuotas crecientes desde 0 hasta 100 μL de disolución de tiosulfato de sodio y c.b.p. 1000 μL de disolución de yoduro de potasio, $F_{\text{KI}} = 0.1 \text{ mol/L}$. Se emplearon jeringas insulínicas de 1.0 mL.

Después, con una jeringa de 3.0 mL, se adicionó a la microcelda electrolítica cada uno de los reactivos, evitando la formación de burbujas de aire y llenando la celda en su totalidad. Posteriormente, se conectó el circuito con el MUL-600 en serie. Una vez conectado el MUL-600 a la PC, se encendió la fuente de poder de 15 V y se comenzó a realizar la

detección cronoamperométrica durante un minuto (tiempo de electrólisis). Esto se repitió hasta tener grabadas las seis electrólisis de los seis reactivos. El registro cronoamperométrico se realizó con el programa DMM View. Se realizaron cinco ensayos, en los cuales se emplearon electrodos de carbono grafito.

6.3.4.3 Valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer

Se prepararon 50.0 mL de estándar de agua, adicionando 200 μL de agua destilada a un matraz volumétrico de 50.0 mL y metanol c.b.p. 50 mL⁸.

Se agregó a 6 tubos Eppendorf, previamente secados y lavados con metanol: 1 mL de disolución de nitrato de amonio con una jeringa de 1.0 mL y 80 μL de KFS con una jeringa insulínica de 1.0 mL. Posteriormente, se agregaron alícuotas crecientes desde 100 hasta 500 μL de disolución estándar de agua, del tubo 2 al tubo 6, con una jeringa insulínica de 1.0 mL y se homogeneizaron.

Con una jeringa de 3.0 mL, se adicionó a la microcelda electrolítica cada uno de los reactivos, evitando la formación de burbujas de aire y llenando la celda en su totalidad. Posteriormente, se conectó el circuito con el MUL-600 en serie. Una vez conectado el MUL-600 a la PC, se encendió la fuente de poder de 15 V y se comenzó a realizar la detección cronoamperométrica durante un minuto (tiempo de electrólisis). Esto se repitió hasta tener grabadas las seis electrólisis de los seis reactivos. El registro cronoamperométrico se realizó con el programa DMM View. Se realizaron cinco ensayos en los cuales se emplearon electrodos de carbono grafito.

⁸ Se utilizó una jeringa insulínica, la cual se pesó antes y después de la adición del volumen de agua destilada mencionado.

6.4 Resultados experimentales

Electrólisis de medio acuoso yodo/yodurado

A continuación se muestran los cronoamperogramas correspondientes a la electrólisis de cada uno de los reactivos y las curvas de calibración $I_{\text{Prom}} = f(C_{\text{I}_2/\text{I}^-})$ resultantes de los cinco ensayos realizados:

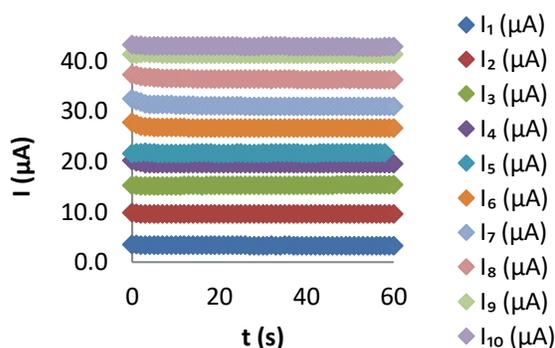


Figura 6.3.1 Cronoamperogramas correspondientes a la primera electrólisis.

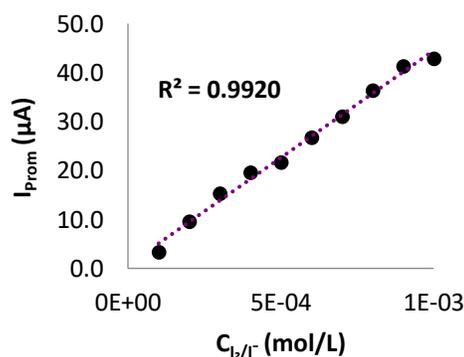


Figura 6.3.2 Primera curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Prom}} = f(C_{\text{I}_2/\text{I}^-})$.

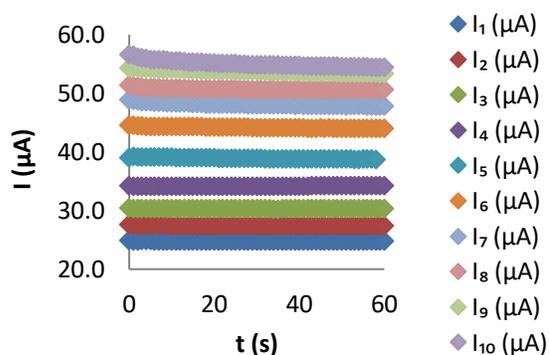


Figura 6.4.1 Cronoamperogramas correspondientes a la segunda electrólisis.

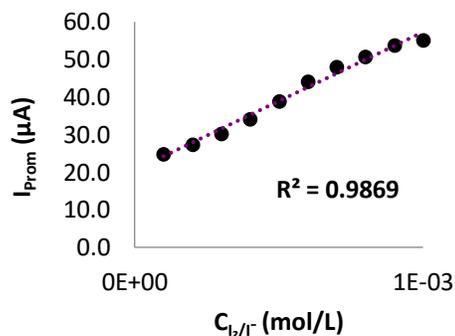


Figura 6.4.2 Segunda curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Prom}} = f(C_{\text{I}_2/\text{I}^-})$.

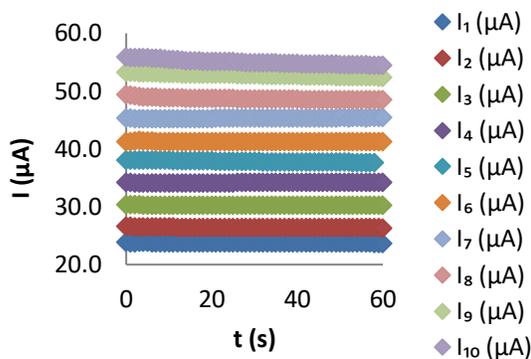


Figura 6.5.1 Cronoamperogramas correspondientes a la tercera electrólisis.

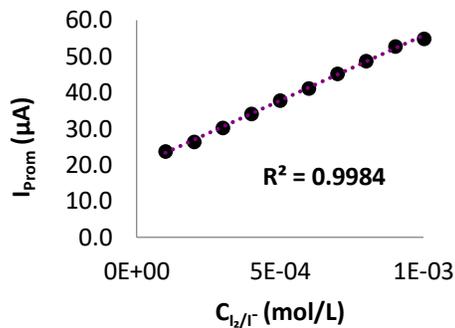


Figura 6.5.2 Tercera curva de calibración microcoulombimétrica $I_{Prom} = f(C_{L2/\Gamma^-})$.

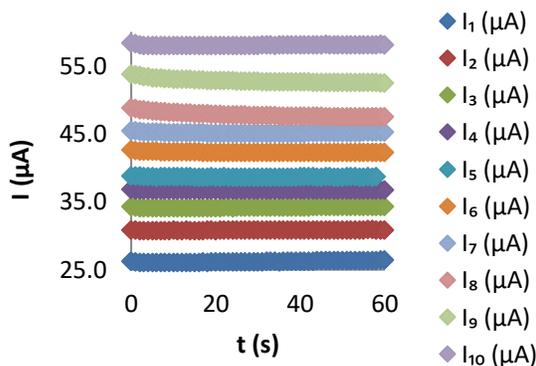


Figura 6.6.1 Cronoamperogramas correspondientes a la cuarta electrólisis.

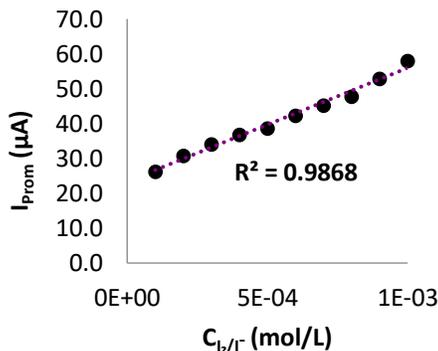


Figura 6.6.2 Cuarta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{Prom} = f(C_{L2/\Gamma^-})$.

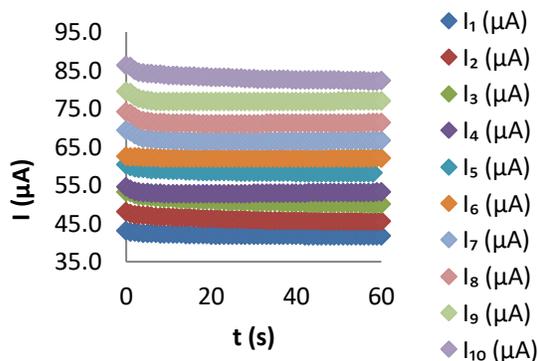


Figura 6.7.1 Cronoamperogramas correspondientes a la quinta electrólisis.

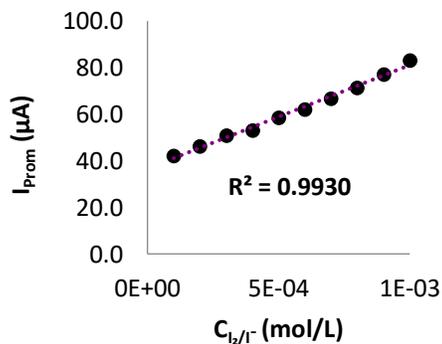


Figura 6.7.2 Quinta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{Prom} = f(C_{L2/\Gamma^-})$.

La figura 6.8, mostrada a continuación, expresa la curva de calibración ponderada

$I_{\text{Prom}} = f(C_{\text{I}_2/\text{I}^-})$ para los cinco ensayos realizados ($N = 5$):

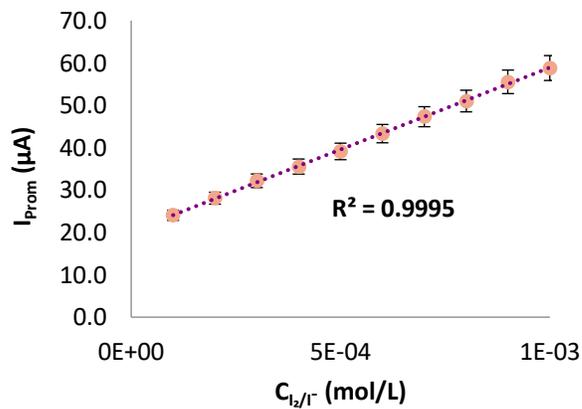


Figura 6.8 Curva de calibración microcoulombimétrica, $I_{\text{Prom}} = f(C_{\text{I}_2/\text{I}^-})$, con detección cronoamperométrica para $N = 5$.

Microtitulación coulombimétrica yodométrica de tiosulfato de sodio

A continuación se muestran los cronoamperogramas correspondientes a la electrólisis de cada uno de los reactivos y las curvas de calibración resultantes $I_{\text{Corr}} = f([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$, ya que se corrigieron por blanco los valores de I_{Prom} de las electrólisis de los reactivos 2 al 6:

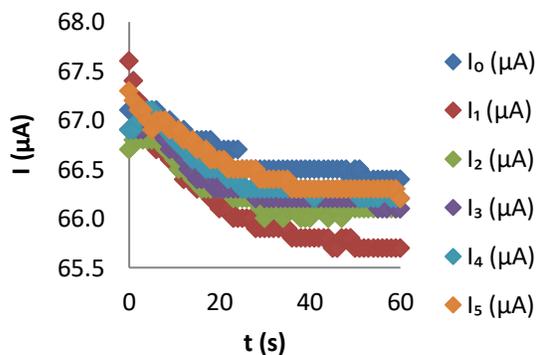


Figura 6.9.1 Cronoamperogramas correspondientes a la primera electrólisis.

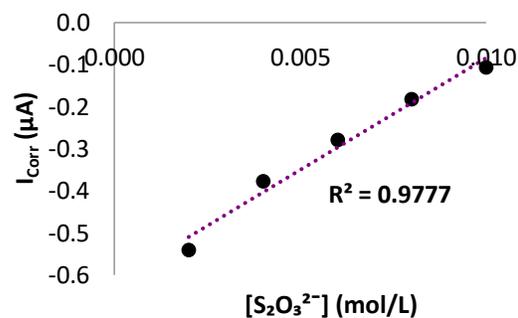


Figura 6.9.2 Primera curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$.

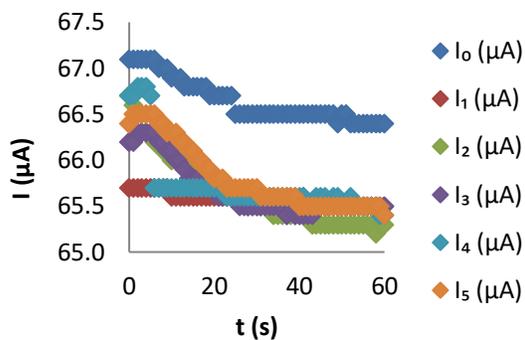


Figura 6.10.1 Cronoamperogramas correspondientes a la segunda electrólisis.

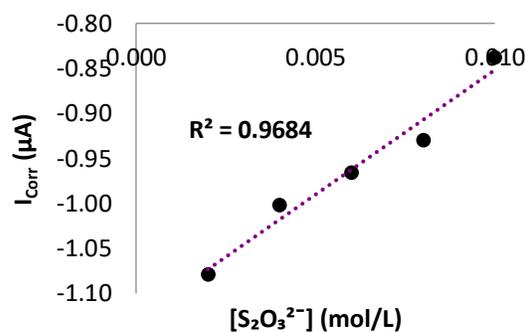


Figura 6.10.2 Segunda curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f([S_2O_3^{2-}])$.

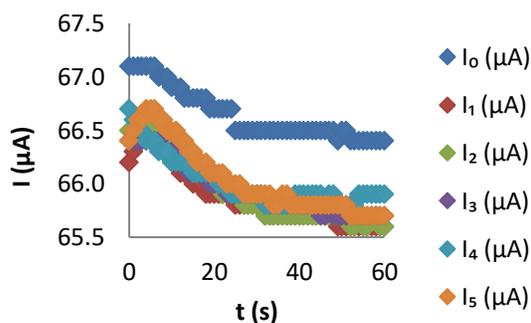


Figura 6.11.1 Cronoamperogramas correspondientes a la tercera electrólisis.

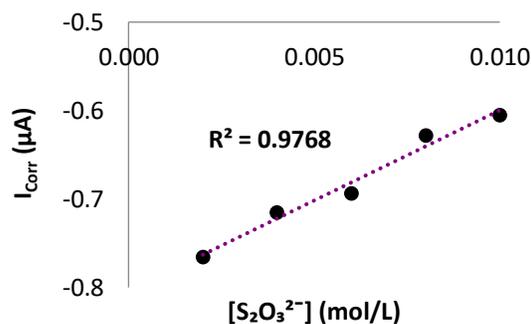


Figura 6.11.2 Tercera curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f([S_2O_3^{2-}])$.

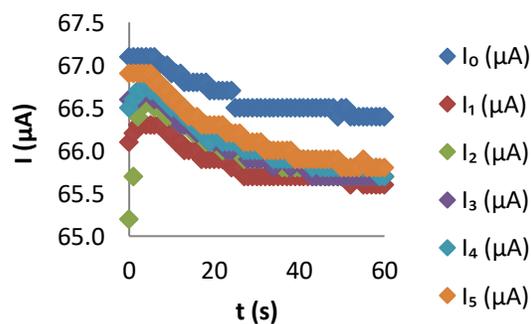


Figura 6.12.1 Cronoamperogramas correspondientes a la cuarta electrólisis.

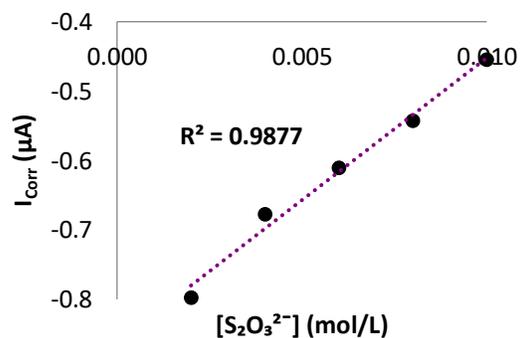


Figura 6.12.2 Cuarta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f([S_2O_3^{2-}])$.

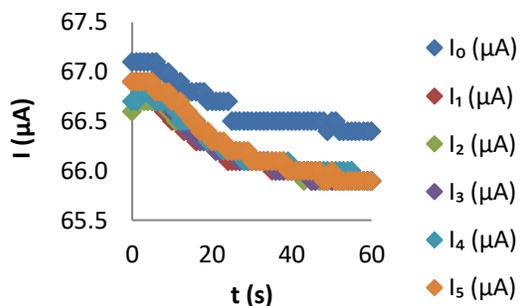


Figura 6.13.1 Cronoamperogramas correspondientes a la quinta electrólisis.

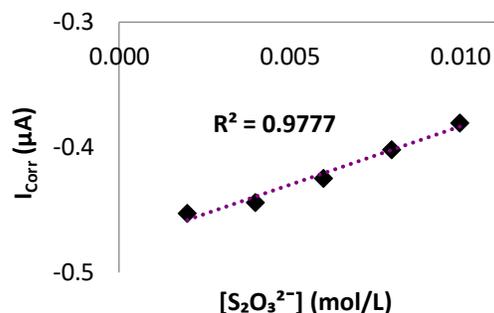


Figura 6.13.2 Quinta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$.

Valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer

Por su parte, a continuación se muestran los cronoamperogramas correspondientes a la electrólisis de cada uno de los reactivos y las curvas de calibración resultantes $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$, ya que se corrigieron por blanco los valores de I_{Prom} de las electrólisis de los reactivos 2 al 6. El valor de la masa de agua empleado para la preparación de la disolución estándar de agua fue 102 mg.

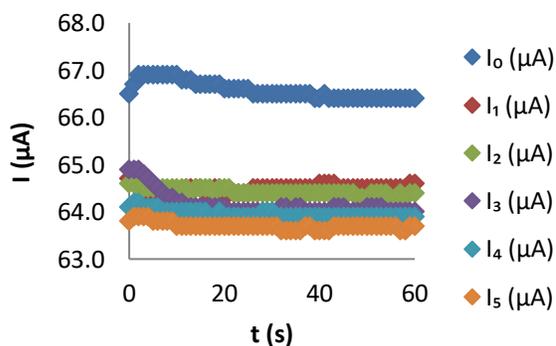


Figura 6.14.1 Cronoamperogramas correspondientes a la primera electrólisis.

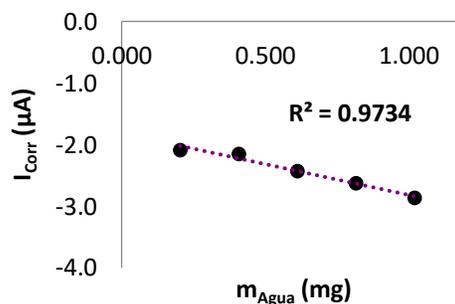


Figura 6.14.2 Primera curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

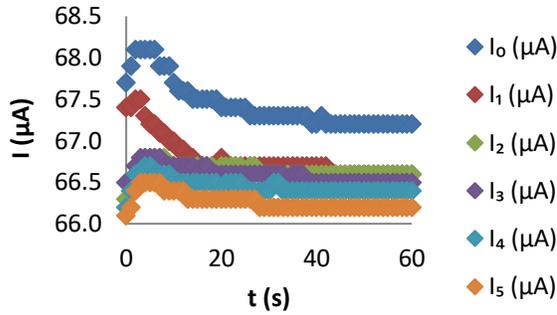


Figura 6.15.1 Cronoamperogramas correspondientes a la segunda electrólisis.

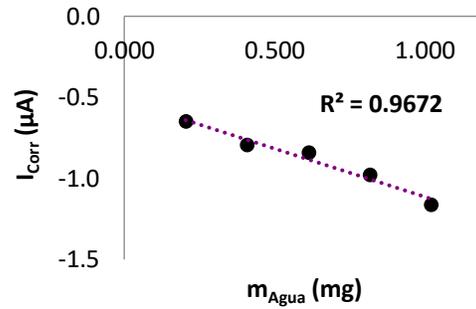


Figura 6.15.2 Segunda curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

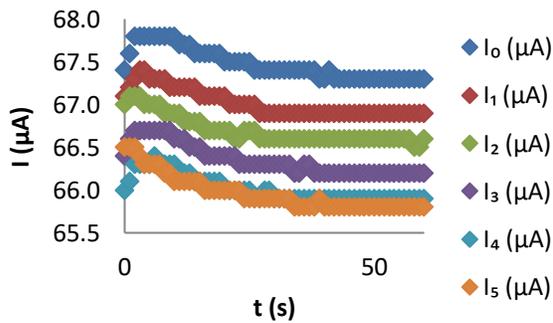


Figura 6.16.1 Cronoamperogramas correspondientes a la tercera electrólisis.

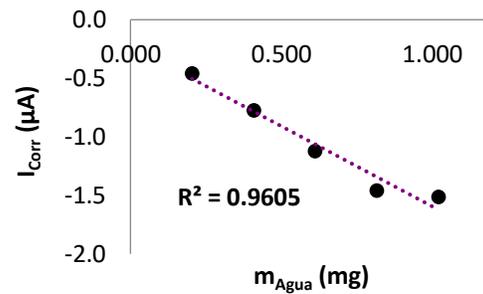


Figura 6.16.2 Tercera curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

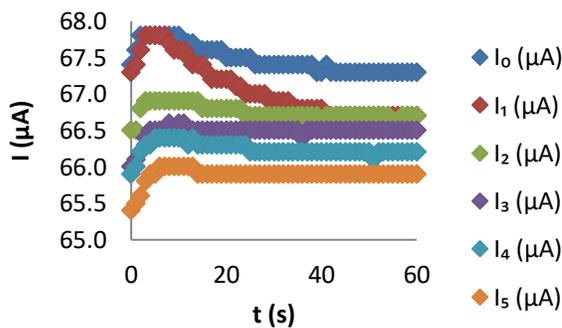


Figura 6.17.1 Cronoamperogramas correspondientes a la cuarta electrólisis.

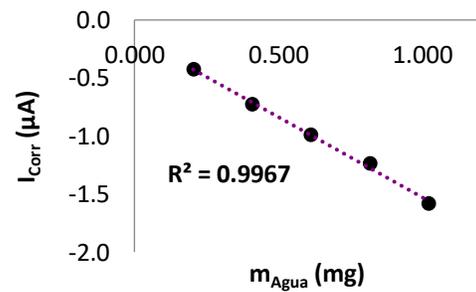


Figura 6.17.2 Cuarta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

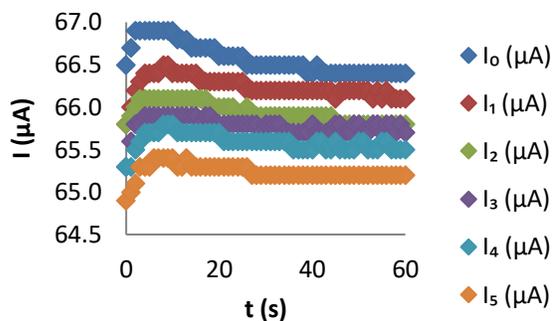


Figura 6.18.1 Cronoamperogramas correspondientes a la quinta electrólisis.

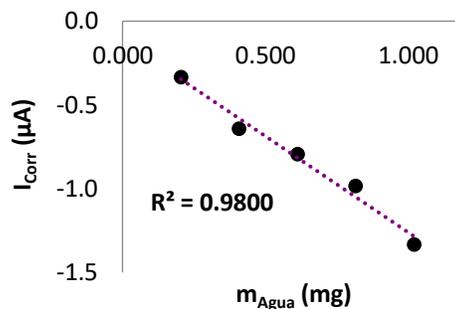


Figura 6.18.2 Quinta curva de calibración microcoulombimétrica $I_{\text{Corr}} = f(m_{\text{Agua}})$.

6.5 Discusión de resultados

La electrólisis de medio acuoso yodo/yodurado tenía como finalidad evaluar la respuesta del microcoulombímetro en medio yodurado, por ello se usaron agujas de jeringa como electrodos. Como se observa en la figura 6.8, la curva de calibración ponderada muestra un excelente coeficiente de determinación, dado el material de bajo costo que se utilizó para la construcción del equipo. No obstante, únicamente dicho experimento debutó, ya que en los otros dos experimentos los electrodos de carbono grafito representaron un problema.

Asimismo, se puede observar en los cronoamperogramas de las microtitulaciones coulombimétricas yodométricas de tiosulfato de sodio, que la electrólisis de los reactivos aconteció de forma insatisfactoria, las respuestas se traslaparon completamente y los datos arrojados no mostraron repetibilidad alguna, por ello no se muestra la curva ponderada. De igual manera, en la valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer los datos mostraron una gran dispersión y los cronoamperogramas obtenidos ni si quiera arrojaron el perfil de la función $t^{-1/2}$ que describe la ecuación de Cottrell.

Como ya se mencionó, esto se debe a los electrodos de carbono grafito. Durante las sesiones experimentales se observó que las barras de grafito no resistían las condiciones de operación, una vez iniciada la electrólisis éstas comenzaban a desmoronarse paulatinamente, por lo que los cronoamperogramas obtenidos muestran un perfil tan peculiar. El área de los electrodos bajo estas condiciones no es constante en lo absoluto y, por ende, la intensidad de corriente registrada tampoco.

6.6 Conclusiones particulares

- Los electrodos de carbono grafito no son aptos para ser utilizados en valoraciones microcoulombimétricas yodométricas.
- Aunque la metodología fue errónea, el microcoulombímetro desarrollado y el monitoreo cronoamperométrico muestran su potencial uso en las valoraciones microcoulombimétricas llevadas a cabo. Éstas sólo deben ser llevadas a cabo con los electrodos correctos.
- La microtitulación coulombimétrica yodométrica de tiosulfato de sodio puede llevarse a cabo en el microcoulombímetro desarrollado y con la metodología desarrollada, pero deben emplearse electrodos de disco de carbón vítreo pulido, como ya se había hecho anteriormente.
- La valoración microcoulombimétrica de Karl Fischer puede llevarse a cabo en el microcoulombímetro desarrollado y con la metodología desarrollada, pero deben emplearse electrodos de platino, como ya se había hecho anteriormente.

- El microcoulombímetro desarrollado es el microcoulombímetro definitivo, ya que, al emplear los electrodos correctos, demuestra su potencial en la cuantificación de diversos analitos de naturaleza oxido-reducción, debido a que la distancia de separación entre los compartimientos electródicos evita que ocurran interferencias por las especies electrogeneradas en los electrodos (esto sin emplear un puente salino o algún tipo de membrana).

Capítulo 7. Conclusiones

“Quisiera hablar de la vida.

Pues esto es la vida,
Este aullido, este clavarse las uñas
en el pecho, este arrancarse
la cabellera a puñados, este escupirse
a los propios ojos, sólo por decir,
sólo por ver si se puede decir:
«¿es que yo soy? ¿verdad que sí?
¿no es verdad que yo existo
y no soy la pesadilla de una bestia?»”.

Alejandra Pizarnik, Mucho más allá (fragmento)

Para concluir, se puede decir que el trabajo hasta aquí realizado permite demostrar que es posible realizar titulaciones coulombimétricas con instrumentación de bajo costo, en condiciones de microescala total y con un gasto mínimo de reactivos y disolventes, por lo que se pueden obtener buenos resultados con una precisión aceptable. La instrumentación desarrollada, además, hace viable la enseñanza experimental de las Leyes de Faraday y de los métodos coulombimétricos de análisis, ya que los riesgos de operación se ven aminorados y en caso de necesitar reparaciones, éstas pueden efectuarse rápidamente y con un mínimo de capital.

La instrumentación desarrollada también permite que los estudiantes aprendan el funcionamiento de los equipos convencionales mediante el diseño de un instrumento construido con sus propias manos, para posteriormente trabajar con los de manufactura de manera más eficiente y segura. Lo anterior se debe a que la QAMT no sustituye el aprendizaje con la instrumentación profesional convencional, por el contrario, lo complementa.

El beneficio adicional de dicha instrumentación es que las características de bajo costo y bajo mantenimiento permiten el desarrollo de múltiples unidades. Éstas son fáciles de manipular y todos los experimentos reportados aquí se pueden realizar cómodamente en una sesión de laboratorio de 4 h.

Finalmente —y a modo de síntesis— las ideas más importantes que pueden extraerse de la presente tesis se enlistan a continuación:

- ❖ Los sistemas microelectroanalíticos desarrollados en condiciones de laboratorio permiten obtener una respuesta que obedece a los fines analíticos para los que fueron creados.

- ❖ La instrumentación aquí desarrollada abre una alternativa para realizar titulaciones coulombimétricas (en particular yodométricas) en caso de no contar o no poder acceder a la instrumentación convencional comercial.
- ❖ Las metodologías aquí propuestas son experimentalmente accesibles dentro de los cursos estándar de laboratorio de Química, sobre todo en la enseñanza de los principios fundamentales del electroanálisis, ya que permiten hacer hincapié en la innovación tecnológica por parte del joven universitario, puesto que apelan a su creatividad y a su capacidad para resolver problemas en el laboratorio.
- ❖ Este trabajo muestra que las técnicas de miniaturización y el microescalamiento permiten obtener buenos resultados a un costo prácticamente risible.

Por último, hay que señalar que se sienta así un precedente para introducir la valoración coulombimétrica de Karl Fischer dentro de los cursos estándar de laboratorio de Química. La QAMT permite llevar a cabo una valoración compleja, tanto experimental como teórica, con un mínimo de instrumentación, montaje experimental y tiempos de operación, además de utilizar un mínimo de KFS, ya que su aroma no es para cualquiera.

Sin más, reafirmo aquello que fue escrito en la introducción de este trabajo de grado: se trata sólo del comienzo, la QAMT es un campo indudablemente vasto e impresionante, que, dadas sus características y potenciales, debe y puede ser explotado con urgencia, pues: “¿Qué es la felicidad? El sentimiento de que la potencia crece —de que un obstáculo está a punto de ser superado” (Invisible, 2015, p. 249).

Referencias

- Arada, M. A., Baeza, A., Céspedes, A. y Vilasó, J. (2016) Construction and Metrological Characterization of a Minimal Instrumentation Micropolarograph. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34(5), 309-320. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/309563212_Construction_and_Metrological_Characterization_of_a_Minimal_Instrumentation_Micropolarograph
- Baeza, A. (2003a). Microbureta a microescala total para titulometría. *Revista Chilena de Educación Científica* 1(2), 4-7. Recuperado de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo:MICROBURET_A_2160.pdf
- (2003b). Titulaciones ácido-base potenciométricas a microescala total con microsensores de pH y de referencia de bajo costo. *Revista Chilena de Educación Científica*, 1(2), 16-19. Recuperado de http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/ArticuloMicroTITULACION_ACIDO_BASE_2163.pdf
- (12 de enero de 2011) *Formación de soluciones analíticas* [Material de apoyo en clase]. Se puede encontrar una versión digitalizada en http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/05/DOCUMENTO_APOYO_Concept_FORM_DISOL_2011_I_12487.pdf
- Baeza, A., Galicia, E. y de Santiago-Zárate, A. (2004). Titulaciones de halogenuros a microescala total con microsensores de Ag y de microreferencia de bajo costo sin puente salino. *Revista Chilena de Educación Científica*, 3(1), 22-25. Recuperado de http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/Documento_de_apoyo-MicroTITULACION_CLORURO_PLATA_PRECIPITADO_2164-2.pdf
- Baeza, A., Galicia, E., Martínez, M. y de Santiago-Zárate, A. (2005). Total Microscale Analytical Chemistry. *3rd International Microscale Chemistry Symposium*. Simposio llevado a cabo en Albena resort, Bulgaria. Recuperado de http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/Articulo_-MicroAnalytical_Chemistry_2161.pdf?fbclid=IwAR0Pos-MOBanr4WLAepWJ2FcakYgnjk1rMTwdoHuay_zrZU29XFWGL92BLs

- Baeza, A., García, A., Marín, A. y de Santiago-Zárate, A. (2014). Diseño, construcción y caracterización de titulaciones microcoulombimétricas ácido-base con monitoreo visual y micropotenciométrico: Aproximación metrológica. *Revista Cubana de Química*, 26(2), 126-136. Recuperado de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212014000200005
- Baeza, A., García, A., Olvera, F. y de Santiago- Zárate, A. (2017) Micropotenciometría analítica: Captura de datos con smartphones y video-apps empleando instrumentación construida con materiales de bajo costo y adquisición local. [Material de apoyo en clase]. Se puede encontrar una versión digitalizada en <http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/ALDEQ-MICROPOT-IPHONE-2017-BAEZA5UNAM-copia.pdf>
- Baeza, A., García, A., Olvera, F. y de Santiago-Zárate, A. (2018). Detección de SO₂ en vino tinto mediante titulaciones microfotocoulombimétricas en ausencia de puente salino. *Revista Cubana de Química*, 30(3), 495-504. Recuperado de <http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2018/09/RCQ-paper-SO2-2018.pdf>
- Baeza, A., García, A. y de Santiago-Zárate, A. (2018). Análisis de metales traza por redisolución anódica con monitoreo potenciométrico redox con sistema de mínima instrumentación. *Revista Cubana de Química*, 30(2), 256-264. Recuperado de <https://revistas.uo.edu.cu/index.php/cq/article/view/3680/3238>
- Baeza, A. y de Santiago-Zárate, A. (2011). Química Analítica a Microescala Total. *La Ciencia más allá del Aula*. Recuperado el 23 de marzo de 2019 de <http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/05/Radio-EDUCACION-2011.pdf>
- Bard, A. y Faulkner, L. (2001). *Electrochemical methods. Fundamentals and applications* (2nd edition). San Francisco, EEUU: John Wiley & Sons.
- Bruttel, P. y Schlink, R. (2003) *Water determination by Karl Fischer titration*. Herisau, Suiza: Metrohm.
- Cazes, J. (ed.). (2004). *Analytical instrumentation handbook*. Northwest, EEUU: CRC Press.
- Castellón, J. y Espinosa E. (2000). Minimización del Impacto Ecológico Empleando Microescala en los Laboratorios de Enseñanza Química. *Educación Química*, 11(2),

- Chohan, B., Dominguez, V., Johnson, M., Kreuter, R., McDonald, C., Schunk, D., Wigton, B. (2010). The Characterization of a Custom-Built Coulometric Karl Fischer Titration Apparatus. *Journal of Chemical Education*, 87(9), 987–991. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed9000156>
- Cornejo, O., Martínez, I., Molina, J., Sepúlveda, A. y Vilaplana, E. (2014). Química Verde: trabajo de laboratorio en la microescala. *XII Jornadas de redes de investigación en docencia universitaria. El reconocimiento docente: Innovar e investigar con criterios de calidad*. Congreso llevado a cabo en la Universidad de Alicante, España, 1051-1065. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10045/40144>
- Cox, R. (2013). Acids and Bases. Solvent Effects on Acid–Base Strength Von Brian G. Cox. *Angewandte Chemie*, 125(30), 7790-7790. Recuperado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ange.201304650>
- Deleuze, G. (2005). *Derrames entre el capitalismo y la esquizofrenia*, Buenos Aires, Argentina: Cactus.
- Díaz, P. (2004). *Determinación de Peróxido en Muestras Clínicas* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México/Facultad de Química, Ciudad de México, México.
- Ehl, R.,; Ihde, A. (1954). Faraday's Electrochemical Laws and the Determination of Equivalent Weights. *Journal of Chemical Education*, 31, 226-232. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed031p226>
- elmicrolaboratorio (2016, julio 1). Construcción de microinstrumentación potenciométrica-Agitador. En https://www.youtube.com/watch?v=3VE_2wgcwwQ
- Fischer, K. (1935). Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angewandte Chemie*, 48(26), 394–396. Recuperado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ange.19350482605>
- Fujimoto, Y., Kakuda, M., y Katoh, H.,(1992). Effects of the Cathode Current Density in the Karl Fischer Coulometric Titration Method. *Analytical Sciences*, 8(4), 575-577. Recuperado de https://www.jstage.jst.go.jp/article/analsci1985/8/4/8_4_575/_pdf

- García, A. (2009). *Influencia del nivel de acidez en la electrooxidación monoelectrónica del ferroceno y en la electrorreducción bielectrónica de la benzoquinona en un líquido iónico representativo: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México/ Facultad de Química, Ciudad de México, México.
- García, A. (2015). *Construcción de equipo para microanálisis electroquímico empleando materiales de bajo costo-MicroPolarógrafo de Mínima Instrumentación (MIMP III)* (Informe sobre estancia de Investigación). Universidad Nacional Autónoma de México/Facultad de Química, Ciudad de México, México. Recuperado de [http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/Informe T%C3%A9cnico-MIMP-III.pdf](http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/Informe-T%C3%A9cnico-MIMP-III.pdf)
- Gómez-Biedma, S., Soria, E. y Vivó, M. (2002). Análisis electroquímico. *Revista Diagnóstico Biológico*, 51(1), 18-27. Recuperado de http://scielo.isciii.es/scielo.php?pid=S0034-79732002000100005&script=sci_arttext&tlng=pt
- González, X. (2007). *Estudio de la glutation reductasa por voltamperometría de barrido triangular de potencial con formación de enlaces RS-Hg en sistemas microelectroanalíticos* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México/Facultad de Química, Ciudad de México, México.
- Hernández, C., Pérez, J., Rincón, S. y Romero, G. (2011). Potenciometría de oxidorreducción a microescala en docencia. *Tecnología en Marcha*, 24(2), 44-52. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/279340157_Potenciometria_de_oxidorreduccion_a_microescala_en_docencia
- Invisible, Comité. (2015) *A nuestros amigos*. La Rioja, España: Pepitas de calabaza/Surplus ediciones.
- Khopkar, S. (1998). *Basic Concepts Of Analytical Chemistry* (2nd edition). Dehli, India: New Age International.
- Kossakowska, A. (2016). *Water Determination by Karl Fischer Titration*. [Presentación de Power Point de la empresa Honeywell International] Se puede consultar una versión pdf en <http://www.lambda.sk/wp-content/uploads/2016/10/HYDRANAL-prezentacia-Honeywell-2016.pdf>

- Mainero, R. (1997). ¿Por qué microescala? *Educación Química*, 8(3), 166-167. Recuperado de <http://www.revistas.unam.mx/index.php/req/article/view/66614>
- Marcus, P. y Protopopoff, E. (2003). *Potential Measurements with Reference Electrodes*. ASM Handbook, 13A, 39-48. Recuperado de <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM315/Asm%20Metals%20Handbook%20Volume%2013%20-%20Corrosion%20Fundamentals,%20Testing,%20And%20Protection.pdf>
- Mettler-Toledo AG. (abril de 2011). Good Titration Practice™ in Karl Fischer Titration. [Manual Práctico], Schwerzenbach, Suiza: Mettler-Toledo. Se puede hallar una versión digitalizada en <https://www.mt.com/dam/LabDiv/Campaigns/TestingLabs2013/moisture/package/gtp-karl-fischer-EN.pdf>
- Moreno Villanueva, J. (2017). La nueva nomenclatura electroquímica y su recepción en español. *Revista de Investigación Lingüística*, 20, 97-118. Recuperado de <https://revistas.um.es/ril/article/view/316141/223161>
- Pérez J. J. y Rincón S. (2003). Potenciometría con volúmenes a nivel de microescala en educación. *Educación Química*, 14(3), 148-151. Recuperado de <http://www.revistas.unam.mx/index.php/req/article/view/66242>.
- Rubinson, J. y Rubinson, K. (2001). *Análisis Instrumental*. Madrid, España: Pearson.
- Silberman R. (2000). Using Small Scale Techniques to Assess Laboratory Learning. *Educación Química*, 11(2), 252-255. Recuperado de <http://revistas.unam.mx/index.php/req/article/download/66461/58346>
- De Santiago-Zárate, A. (2002). *Miniaturización, Diseño y Caracterización de Metodologías Electroanalíticas y Ópticas para el Área de Química Farmacéutica Biológica* (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México/Facultad de Química. Recuperado de <http://revistas.unam.mx/index.php/req/article/download/66461/58346>
- Sawada, H. y Murakami, T. (2000). Oxalic Acid. En Kirk, R. y Othmer, F (comp.) *Encyclopedia of Chemical Technology* (pp. 63.). (5th edition). San Francisco, EEUU: John Wiley & Sons.

Scholz, E. (1984). *Karl Fischer Titration: Determination of Water*. Nueva York, EEUU: Springer.

Sigma-Aldrich®. (s/f). Determination of Water Content in Acids, concentrated Using Karl Fischer Titration. En *Sigma-Aldrich/Merck*. Recuperado de <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical-applications/karl-fischer/water-determination-in-acids-concentrated.html>

Strong, F. (1961). Faraday's laws in one equation. *Journal of Chemical Education*, 38(2), 98. Recuperado de: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed038p98>

Anexos

“Mes amis
Ils sont dans moi
Et je prie
Pour effacer tous les yeux de
larmes
Pour qu’il ne reviennent pas
Cette incertitude
Cette souffrance
et nous...dansons
Et nous aimant le concert des
pilules
Et nous Ressac de la mer”

Nancy Niño Feo, Rue de Rivotril (Fragmento)

Microagitador-LC

Los agitadores convencionales están diseñados para material de capacidad superior a los 25 mL, además de que son considerablemente costos. Por ello, resulta necesario construir un microagitador magnético con material de bajo costo. Para solucionar dichas problemáticas, recomiendo ampliamente la utilización del microagitador-LC, otra de las invenciones de A. Baeza, el cual data de antes del 2000. El material necesario para construirlo es:

- ✧ Recipiente plástico de 19 mm de alto con tapa de 56 mm de diametro.
- ✧ Ventilador plástico de 2", 12 VCC, de la marca Steren®.
- ✧ Barra de agitación magnética de teflón de 25 mm de diametro por 8 mm de largo.
- ✧ Conectores hembra (jack) tipo banana.
- ✧ Resistencia de $(100 \pm 5) \Omega$.
- ✧ Eliminador de 3 a 12 VCC, 300 mA, de la marca Steren®.
- ✧ Conectores macho (plug) tipo banana.

A continuación, la figura 7 muestra un microagitador – LC recién construido:



Figura 7. Microagitador-LC elaborado por Debora Gutiérrez (elmicrolaboratorio, 2011, 11:45).