

Potenciometría de oxidorreducción a microescala en docencia

Fecha de recepción: 03/07/2010

Fecha de aceptación: 27/09/2010

José de Jesús Pérez Saavedra¹

Sonia Rincón Arce²

César Hernández Cruz³

Graciela Romero Coronel⁴

Palabras clave

Microescala, potenciometría, educación, redox.

Resumen

En el presente trabajo, mostramos los resultados experimentales para una titulación de oxidorreducción. Sulfato Ferroso Amoniaco (SFA), es titulado con Sulfato Cérico Amoniaco 0.01 N por cuatro equipos de estudiantes del tercer semestre de la carrera de Ingeniería Química. Tres de los equipos titularon 1 mL del SFA, el equipo restante tituló 10 mL de la solución. Los resultados finales se comparan estadísticamente para analizar las ventajas y desventajas de ambos métodos.

Key words

Microscale, potentiometric, education, redox.

Abstract

In this work, we show a microscale potentiometric experiment for redox titration. Ammoniacal Ferrous Sulfate, AFS, is titrated with Ammoniacal Cerium Sulfate 0.01N by four teams of students of the third level of the Chemical Engineering Program. Three of these teams titrate 1 mL of AFS, the other titrates 10 mL instead. The final results are compared in order to analyze the advantages and disadvantages of both techniques.

Introducción

Las carreras del área de química tienen un fuerte componente experimental, dicho componente, además de ser el lugar donde los estudiantes refrendan su vocación, es en donde adquieren las herramientas necesarias para el desarrollo de su profesión. Por estas razones, es allí donde se les debe de enseñar a trabajar con

1. Maestro en ciencias. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. Sección de Química Analítica. Edo. de México C.P. 54760. México. Correo electrónico: quimicaa@correo.unam.mx
2. Ingeniera química. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. Sección de Química Analítica. Edo. de México C.P. 54760. México. Correo electrónico: rincon@unam.mx
3. Ingeniero químico. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. Sección de Química Analítica. Edo. de México C.P. 54760. México. Correo electrónico: pesaaje@yahoo.com.mx
4. Maestra en ciencias. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, I.P.N. Departamento de Química Inorgánica. Carpio y Plan de Ayala Col. Casco de Sto.Tomas C.P. 11340. México. Correo electrónico: gcoronel@hotmail.com.mx

seguridad (Garritz, 2009), sin contaminar, o en su caso contaminando lo menos posible (Espinosa, 2000) (Ibáñez, 2000), considerando los costos económicos (Pike, 1999) y medioambientales (De la Hoz, 2009), propiciando con este tipo de enseñanza, al mismo tiempo que un desarrollo de sus habilidades manuales, un espíritu crítico en relación con las antiguas metodologías, que pasan por alto los problemas de la sociedad actual. En la sección de química analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, de la Universidad Nacional Autónoma de México, una de las técnicas analíticas básicas de la enseñanza experimental es la potenciometría a intensidad nula.

Considerando que se atiende anualmente a un promedio de 1400 estudiantes, es justificable (Doria, 2009) crear metodologías potenciométricas de bajo riesgo, que abatan costos minimizando el uso de reactivos y productos contaminantes. Con estos argumentos y en seguimiento del trabajo desarrollado en artículos de Química analítica (Rincón, 2002), (Valencia, 2010), Química Orgánica (Miranda, 2009), Química inorgánica y Organometálica (Arnaiz, 2005), Fotoquímica (Tausch, 2005), producción de gases (Matsson, 2000) y para la cuantificación de bebidas alcohólicas (Villar, 2001), se presentan los resultados de hacer uso de la microescala en docencia, al llevar a cabo valoraciones titulométricas con monitoreo potenciométrico de 1 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA) 0.01 N con Sulfato Cérico Amoniacal (SCA) 0.01 N y comparar los resultados con los obtenidos con una metodología tradicional de 10 mL (SFA) 0.01 N con (SCA) 0.01 N en un grupo de ocho estudiantes del quinto semestre de la carrera de ingeniería química.

Objetivos

1. Establecer una metodología de valoraciones titulométricas con

monitoreo potenciométrico, que permita titular volúmenes de 1 mL.

2. Probar que esta metodología puede ser realizada por estudiantes de una carrera profesional de química, de la misma manera como lo hacen con las metodologías convencionales.
3. Probar que se pueden reducir los costos y riesgos de las valoraciones potenciométricas sin perder información.
4. Modificar la visión de los estudiantes con respecto al uso de las metodologías experimentales de los laboratorios de química, motivándolos a cuestionarlas, con la idea de mejorarlas.

Experimentación

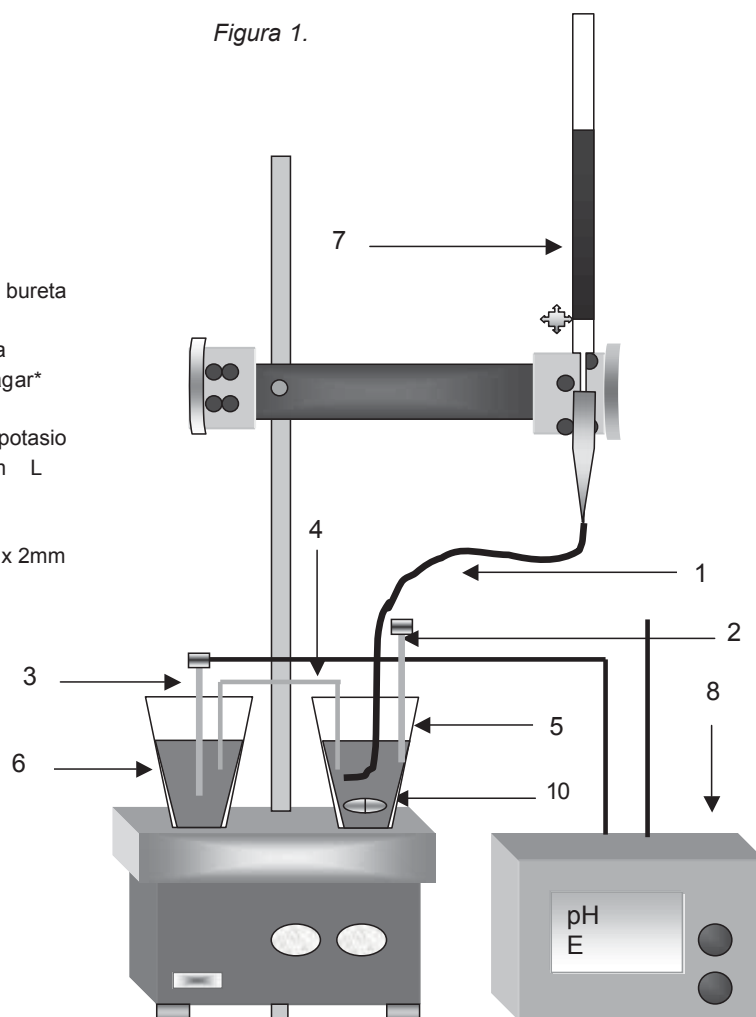
Los reactivos utilizados fueron grado analítico, estandarizados de acuerdo con USP XX (1980). Como electrodo indicador se utilizó un alambre de platino calibre 24 y 3,5 cm de largo como electrodo de referencia un electrodo de plata / cloruro de plata marca Corning y un potenciómetro marca Oakton modelo RS 232.

Con ocho estudiantes se formaron cuatro equipos de trabajo, de dos estudiantes por equipo, uno de estos (equipo A) realizó cinco titulaciones de manera convencional, 10 mL de SFA 0.01 N titulados con SCA 0.01 N preparado en H_2SO_4 al 5%* (para la titulación se utilizó una bureta de 10 mL clase A, con una graduación mínima de 0.1 mL y una tolerancia de ± 0.01 mL (Harris, 1991)), el resto de los equipos (equipos B, C y D) realizó cinco titulaciones cada uno, de 1 mL de SFA 0.01 N titulados con SCA 0.01 N preparado en H_2SO_4 al 5%*.

En este caso, el aforo de la bureta (bureta con capacidad de 5 mL clase A con una graduación mínima de 0.01 mL. y una tolerancia de ± 0.01 mL) no se hizo de la manera convencional, se conectó la bureta a un catéter para inyección de insulina, Accu-Chek, Ultraflex, Infusion Set,

Figura 1.

1. Catéter conectado a la bureta
2. Electrodo de platino
3. Electrodo de referencia
4. Puente salino agar – agar*
5. Tubo de 5.5 x 1cm.
6. Solución de nitrato de potasio
7. Bureta de vidrio de 5 m L
8. Potenciómetro Oakton
9. Agitador magnético
10. Barra magnética de 8 x 2mm



*El electrodo de referencia convencional tiene un diámetro mayor (1.3cm) que el recipiente contenedor de la solución por valorar (1 cm.), esto hace necesario separarlo en un segundo recipiente que contiene nitrato de potasio 0.1 M. Se cierra el circuito con un puente de agar-agar, que se preparó poniendo a ebullición, en un vaso precipitado de 100 mL, 25 mL de nitrato de potasio 0.1 M y agregando 0.25 g de agar-agar, luego un tubo en U y se llena con la solución antes de que esta se enfríe. Cuando el agar-agar se solidifica, se utiliza el tubo como puente salino.

60 cm. ref. 04631374001 Roche, el aforo es hasta la punta de salida del catéter que se sumerge dentro del seno de la solución. (En experimento previo se comprobó que no existiera difusión de la solución valorante a través del catéter, ver anexo 1).

El esquema del equipo experimental utilizado se presenta en la figura 1, en la cual se justifica el uso del puente

salino. Los datos obtenidos se procesaron matemáticamente usando un programa de hoja electrónica (Excel), así se obtuvieron las gráficas correspondientes de potencial contra volumen agregado de titulante. Así mismo, se procesó la información para obtener los datos y las gráficas correspondientes a la primera derivada, dE/dV contra el volumen ajustado, lo cual permitió determinar el volumen

Cuadro 1. Resultados de los Volúmenes del Equivalencia Experimental (VEE) promedio, coeficiente de variación y t calculada (con un nivel de significancia del 95%) de las cinco titulaciones de 10 y 1 mL respectivamente de SFA 0.01 N con SCA 0.01 N de cada equipo de estudiantes.

Equipo	VEE (mL)	Desviación estándar	Coeficiente de variación	t calculada
A	$9.94 \pm 8.2 * 10^{-3}$	0.0224	0.22	
B	$1.01 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.0082	0.81	A=B 0.375
C	$1.01 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.011	1.14	A=C 0.32
D	$1.00 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.011	1.08	A=D 0.124

Cuadro 2. Resultados de los miligramos recuperados de las titulaciones de 10 y 1 mL respectivamente de SFA 0.01 N con SCA 0.01 N de cada equipo de estudiantes contra los miligramos esperados y su error porcentual.

		1	2	3	4	5	6	7	8
	VEE (mL)	Normalidad experimental obtenida $N_1V_1=N_2V_2$	Volumen titulado (mL)	Milimoles experimentales obtenidos (1 X 2)	Milimoles teóricos (0.01 X 10) y (0.01 X 1)	Peso molecular De SFA	Miligramos esperados (4 X 5)	Miligramos obtenidos (3 X 5)	Error porcentual
A	$9.94 \pm 8.2 * 10^{-3}$	0.0099 ± 0.002	$10 \pm 8.2 * 10^{-3}$	0.099 ± 0.002	0.1	392.14	39.214	38.98 ± 0.002	0.6
B	$1.01 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.010 ± 0.005	$1.0 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.01 ± 0.005	0.01	392.14	3.9214	3.96 ± 0.005	0.99
C	$1.01 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.010 ± 0.005	$1.0 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.01 ± 0.005	0.01	392.14	3.9214	3.96 ± 0.005	0.99
D	$1.00 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.010 ± 0.005	$1.0 \pm 4.1 * 10^{-4}$	0.01 ± 0.005	0.01	392.14	3.9214	3.92 ± 0.005	0.0

de equivalencia experimental para cada titulación de SCA.

Resultados

En el cuadro 1 se presentan los volúmenes equivalencia experimental promedio, coeficiente de variación y t calculada (con un nivel de significancia del 95%), obtenidos, respectivamente, para las cinco

titulaciones de SFA 0.01 N con SCA 0.01 N para los cuatro equipos de trabajo. En el cuadro 2 se presentan los resultados de los miligramos recuperados de las titulaciones de 1 mL y 10 mL de SFA 0.01 N con SCA 0.01 N contra los miligramos esperados y su error porcentual. En las figuras 2, 3 y 4 se muestra cada una de las gráficas experimentales promedio obtenidas por los equipos B, C y D de cinco titulaciones de 1

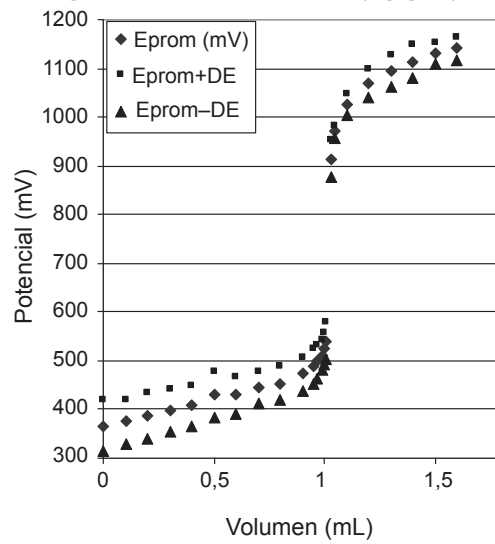


Figura 2. Curva promedio de 5 titulaciones de 1 mL de SFA 0.01N con SCA 0.01N y sus desviaciones estándar para cada volumen adicionado (equipo B).

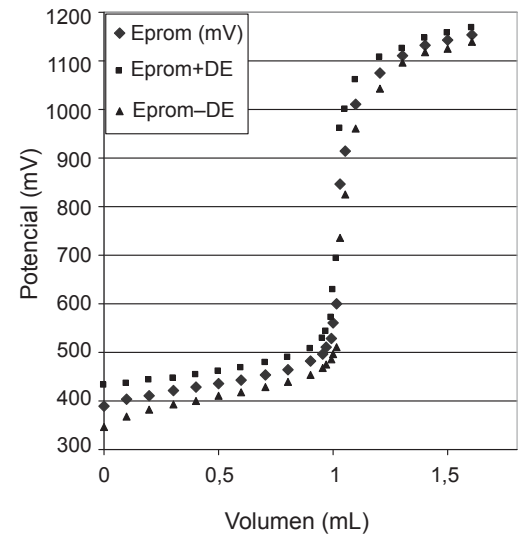


Figura 3. Curva promedio de 5 titulaciones de 1 mL de SFA 0.01N con SCA 0.01N y sus desviaciones estándar para cada volumen adicionado (equipo C).

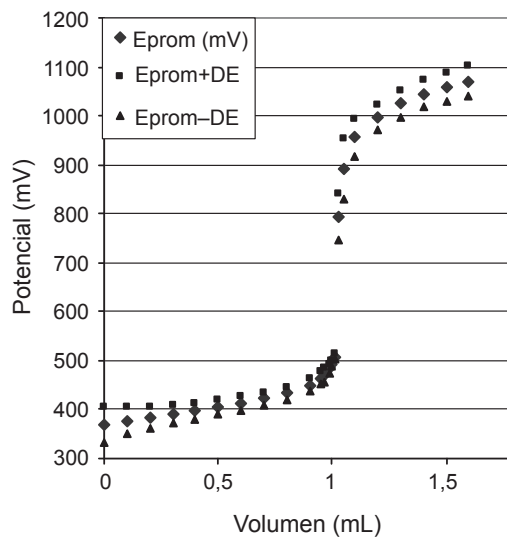


Figura 4. Curva promedio de 5 titulaciones de 1 mL de SFA 0.01N con SCA 0.01N y sus desviaciones estándar para cada volumen adicionado (equipo D).

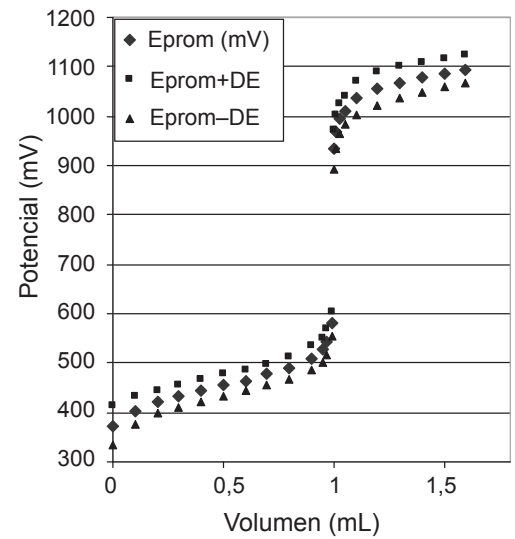


Figura 5. Curva promedio de 5 valoraciones de 10 mL de SFA 0.01N con SCA 0.01N y sus desviaciones estándar ± 20 (DE ± 20) para cada volumen adicionado (equipo A).

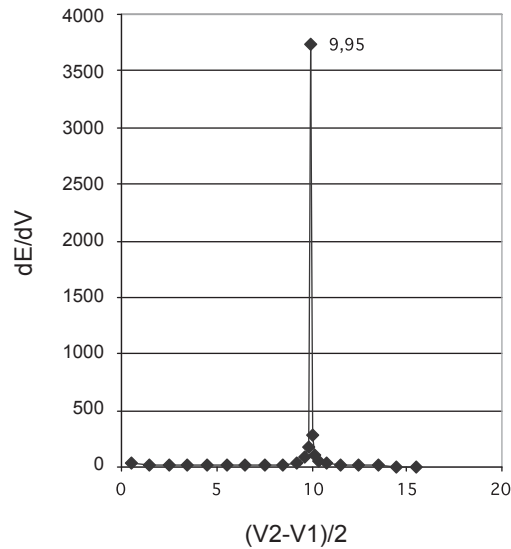


Figura 6. Primera derivada para la titulación de 10 mL de SFA 0.01N con SCA 0.01N.

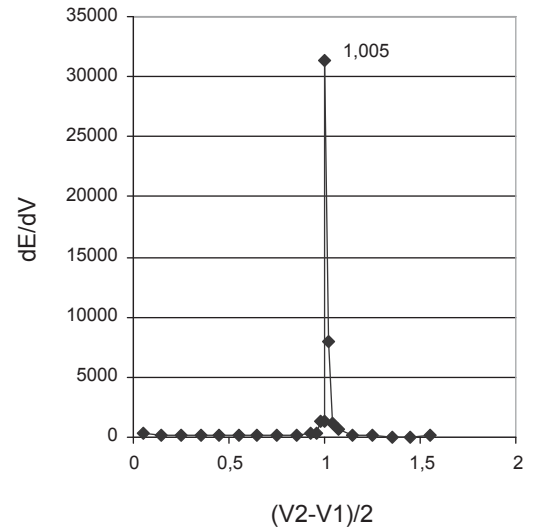


Figura 7. Primera derivada para la titulación de 1 mL de SFA 0.01N con SCA 0.01N.

mL de SFA 0.01 N con SCA 0.01 N; en la figura V se muestra la gráfica experimental promedio obtenida por el equipo A de cinco titulaciones de 10 mL de SFA 0.01 N con SCA 0.01 N. En todas las graficas se incluye el intervalo de la desviación estándar para cada volumen agregado; en el caso de la figura 5, incrementada en un factor de 20, con el fin de obtener una apreciación visual sencilla. En la figura 6 y 7 se muestra, para una serie de datos, la determinación de los volúmenes de equivalencia experimental por el método de la primera derivada para la titulación de 1 mL y 10 mL de SFA.

Conclusiones

En un trabajo anterior (Valencia, 2010) se mostró la posibilidad de llevar a cabo titulometrías con monitoreo potenciométrico de volúmenes de hasta 0.2 mL, pero presenta inconvenientes como una elevada incertidumbre en la determinación en el punto de equivalencia, y por ser volúmenes tan pequeños puede que el estudiante no visualice con detalle el seguimiento de la titulación.

Con este trabajo se establece una metodología de análisis potenciométrico, adecuada para instrumentarse en labores docentes aumentando cinco veces el volumen (de 0.2 mL a 1 mL) y disminuyendo 10 veces la concentración (de 0.1N a 0.01N), con la cual se disminuye la incertidumbre en la determinación de los volúmenes de equivalencia experimental, y la manipulación instrumental es más amigable para el estudiante, sin que se pierda el objetivo de minimizar costos y subproductos contaminantes.

Los resultados del cuadro 1 muestran que los datos obtenidos para la determinación del volumen de equivalencia experimental mediante el método de la primera derivada presentan un Coeficiente de variación menor para el equipo A que para los equipos B, C y D, concluyéndose que hubo una dispersión de datos mayor para las microvaloraciones que para la macrovaloración, aunque el error porcentual para todos los casos siempre fue menor a un 1% (cuadro 2). Esta mayor dispersión de datos también se observó en las figuras II, III y IV

(microvaloraciones) con respecto a la figura V (macrovaloración).

Aunque la gráfica promedio es prácticamente la misma, esta dispersión en las microvaloraciones se explica mediante las observaciones hechas por los estudiantes, quienes mencionaron que el tamaño de la barra magnética de agitación era muy pequeña (8 x 2 mm) en relación con el mililitro que al principio debe de agitar, por lo cual hay que aumentar el tamaño a 10 x 2 mm.

Los resultados de la prueba de hipótesis para las titulaciones (cuadro 1) muestran que los tres equipos que realizaron microvaloraciones obtuvieron resultados equivalentes a los obtenidos por la titulación convencional, y de acuerdo con el diseño del experimento, costos, residuos y riesgos por el manejo de sustancias químicas, disminuyen 10 veces mediante las microvaloraciones. El valor de la incertidumbre (Eurachem/Citac Guide, 2000) para la titulación de 10 mL (0.002) fue menor que para la titulación de 1 mL (0.005), aunque ambos fueron muy pequeños.

En una encuesta de cinco preguntas realizada a los ocho estudiantes con una edad promedio de 20 años que desarrollaron este proyecto afirmaron que:

1. Cambiar lo que sea siempre es interesante, aunque da miedo.
2. La microescala es divertida.
3. La microescala se debe trabajar en todos los laboratorios.
3. Conociendo el trabajo potenciométrico a microescala y sus resultados, es ilógico seguir utilizando las metodologías convencionales.
4. Los resultados obtenidos motivan a cuestionar metodologías convencionales.
5. En el área de ingeniería siempre se busca hacer más eficiente un proceso y reducir sus costos, por lo que la principal aportación de esta metodología es el fin de un ingeniero.

Nos quedamos con una de las afirmaciones de los estudiantes: la microescala en potenciometría, además de todo... es divertida.

Este artículo fue elaborado dentro del programa del Doctorado en Ciencias Naturales para el Desarrollo (DOCINADE).

Reacción química efectuada



Considerando que en medio H_2SO_4 al se tienen reportados los siguientes complejos:

$$\text{Ce}(\text{SO}_4)^{2+} \beta_1 = 3.40$$

$$\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{(3-2n)} \beta_1 = 2.03, \beta_1 = 2.98$$

Reactivos de la encuesta

1. Escriba sus opiniones sobre la metodología de trabajo.
2. ¿Cuáles dificultades encontró con la metodología?
3. ¿Cuáles ventajas encontró con la metodología?
4. ¿Usted encontró alguna aportación de esta metodología a su forma de ver la carrera de Ingeniería química?
5. Escribasus observaciones y sugerencias sobre este método experimental.

Anexo 1

Para asegurar que no exista difusión de la sustancia titulante al seno de la solución por valorar, ya que el catéter se sumerge en ella, se realizó el siguiente experimento: se preparó rojo de metilo al 0.1% y pH = 4.0 (ácido acético/acetato de sodio 0.1 M, solución A), obteniéndose un color rojo en agua. Para elegir una concentración adecuada y elaborar un espectro del indicador, se hicieron diluciones de 1/10 y se midieron las absorbancias correspondientes, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 1. Se corrió

Los resultados de la prueba de hipótesis para las titulaciones (cuadro 1) muestran que los tres equipos que realizaron microvaloraciones obtuvieron resultados equivalentes a los obtenidos por la titulación convencional, y de acuerdo con el diseño del experimento, costos, residuos y riesgos por el manejo de sustancias químicas, disminuyen 10 veces mediante las microvaloraciones.

un espectro de absorción (espectrofotómetro Thermo spectronic Modelo genesys 20) de la dilución de 0.01% (Solución B), obteniéndose un máximo de absorbancia entre 500 y 550 nm (meseta). La bureta de 5 mL que se utiliza para añadir el valorante se afora con la solución B hasta la punta del catéter, este se sumerge en una celda de espectrofotómetro que contiene la solución A (cuya absorbancia a 500 nm es de 0.0, por utilizarse como solución blanco), se midieron las absorbancias por triplicado de la celda a los 20 minutos y 24 horas, obteniéndose los resultados mostrados en el cuadro 2.

Tabla 1.

Solución	Conc. (%m/v)	Abs (590nm)
A	0.1	2.401
B	0.01	0.564
C	0.001	0.068
D	0.0001	0.009
E	0.00001	-0.01

Tabla 2.

Prueba	Tiempo (min.)	Abs (T=0)	Abs
1	20	0	0.002
2	20	0	0.001
3	20	0	0.000
4	1440	0	0.003

Como se puede observar en la tabla 2, a las 24 horas de contacto del catéter con la solución, la absorbancia es 0.003, valor que cae dentro de la incertidumbre de

lectura del equipo (exactitud fotométrica 0.003 A, "Manual del Operador Genesys™ 20 spectrophotometer").

Reconocimiento

A nuestros estudiantes, por su entusiasta y comprometida participación en este trabajo.

Mariel A. Escudero Espinoza.

Ernesto Hernández Morales.

Diana J. Hernández Vélez

Jennifer Orozco Maldonado.

Abigaíl Pérez Ortiz.

Juan F. Sandoval Vázquez.

Humberto Tenorio Mora.

César Hernández Cruz

Bibliografía

Arnaiz, F. J. (2005). *Química en Microescala en los Laboratorios de Química Inorgánica y Organometálica*. Educación Química, 16(4), 504-508.

De la Hoz A. A. (2009). *Los Estudios de Posgrado en Química Sostenible en España*. Educación Química, 20(4), 405-411.

Doria, S. M del C. (2009). *Química Verde: un Nuevo Enfoque Para el Cuidado del Medio Ambiente*. Educación Química, 20(4), 412-419, 2009.

Espinosa, E.T., & Castellón, J.P. (2000) *Minimización del Impacto Ecológico Empleando Microescala en los Laboratorios de Enseñanza Química*. Educación Química, 11(2), 262-265, 2000.

Eurachem/Citac Guide (2000). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Editors S L R Ellison., A Williams., M Rosslein. English edition, Second edition.

Garriz, R.A. (2000). *Química Verde y Reducción de Riesgos*. Educación Química, 20(4), 394-397.

Ibáñez, J. G. (2000). *La Química en Microescala en México: Hacia una Panorámica General*. Educación Química, 11(1), 168-171.

- Manejo de residuos, en la URL <http://www.itson.mx/laboratorios/manejoderesiduosseguridad.htm>, visitada por última vez el 3 de enero del 2010.
- Matsson, B. (2005). *Microscale Gas Chemistry*. Educación Química, 16(4), 514-528.
- Miranda, R.; Noguez O.; Velasco B.; Arroyo G.; Penieres G.; Martínez J.O. & Delgado F. (2009). *Irradiación Infrarroja: Una Alternativa Para la Activación de Reacciones y su Contribución a la Química Verde*. Educación Química, 20(4), 421-425.
- Pérez, S. J. J; Rincón A. S. & Valencia A.Y.I. (2010). *Ultramicrovaloración Potenciométrica de Sulfato Ferroso Amoniacal Con Tres Diferentes Oxidantes*. Educación Química, 21(1), 70-77.
- Pike, R. M.; Szafran, Z.; Mono M. & Mayo D. W. (1999). A Major Revolution in the Chemistry Laboratory, *Educación Química*, 10(2), 102-106.
- Rincón, A. S. & Pérez S. J. J. (2003). *Potenciometría con volúmenes a nivel de microescala en educación*. Educación Química, 14(3),148-151.
- Tausch M,W. (2005). *Teaching Photochemistry with Microscale Experiments*. Educación Química, 16(4), 529-533.
- USP XX (1980). *The Pharmacopeia of the United States of America*. By Authority of the United States Pharmacopeial Convention, Inc., Meeting.Washington,D.C, March 22, 1975.
- Villar, M.C.; Rodríguez M. & Mirabal, L. (2001). *Adaptación de Métodos de Análisis a Microescala Para Bebidas Alcohólicas*. Educación Química, 12(2), 113-115.