

# Titulador potenciométrico digital automático para experimentos de equilibrios en disolución

## Digital automatic potentiometric titrators for experiments of balances in dissolution

Goncalves, Yul<sup>1\*</sup>; Pérez, Jesús<sup>1</sup>; Dunia, Emery<sup>1</sup>; Brito, Felipe<sup>2</sup>; Oliveri, Vito<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Postgrado en Instrumentación. Facultad de Ciencias. UCV

<sup>2</sup>Centro de Equilibrios en Solución (CES). Facultad de Ciencias. UCV

Caracas, 1021, Venezuela

\*yulaldebran9@hotmail.com

Alfonsi, Alfonso

Grupo de Arquitecturas de Sistemas de Control (GASC). UDO. Núcleo de Anzoátegui

Barcelona, 6001, Venezuela

### Resumen

*En este trabajo se desarrolla un titulador potenciométrico digital automático con principios de instrumentación inteligente capaz de adquirir medidas de los pH-metros digitales y actuar en una bureta electrónica para agregar solución titulante al reactor donde se encuentra la solución a titular. El equipo cuenta con una electroválvula para recrear la atmósfera inerte en el reactor que mantiene una temperatura controlada, de 25 °C, con el fin de realizar experimentos de equilibrio químico y registrar toda la data para un posterior análisis. La metodología estructurada y técnica de diseño modular es utilizada para el desarrollo del titulador. Ofrece los datos de la experiencia en un archivo plano y muestra las gráficas de cambio de potencial por adición de volumen ( $mV/cm^3$ ) y número medio de protones asociados o disociados en el metal o en el ligando en función del pH ( $\phi_b/pH$ ,  $\phi_c/pH$ ), con las cuales se deduce las constantes de ionización en estudio. Se describe, además, una experiencia para el ácido dipicolínico con la finalidad de obtener las constantes de ionización del ligando en el medio iónico, con resultados comparables con ensayos obtenidos en otras investigaciones.*

**Palabras clave:** Equilibrio químico, instrumento inteligente, microcontrolador, pH, titulador potenciométrico.

### Abstract

*This paper describes the development of a digital automatic potentiometric titrator with principles of intelligent instrumentation able to acquire measurements of digital pH meters and act in an electronic buret for adding titrant solution into the reactor where the solution to title was poured. In order to conduct experiments for chemical equilibrium and record all data for subsequent analysis the equipment has a solenoid to recreate the inert atmosphere in the reactor, maintaining a controlled temperature of 25 °C. The structured methodology and modular design technique is used for the implementation of equipment, offering the data of experience into a flat file displays charts of potential change as a function of added volume ( $mV/cm^3$ ) and average number of protons associated or dissociated in the metal or ligand function of pH ( $\phi_b/pH$ ,  $\phi_c/pH$ ), which follows the ionization constants under study. It is presented results for dipicolinic acid in order to obtain the constants of ionization of the ligand in the ionic environment, with very good results compared with trials of other researchers.*

**Key words:** Chemical balance, intelligent instrument, microcontroller, pH, potentiometric titrator.

### 1 Introducción

En el Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Facultad de Ciencias de la UCV los estudiantes de pregrado y

postgrado realizan prácticas, que los familiarizan, con el análisis de titulación o valoración en soluciones en medios iónicos, utilizando equipos de instrumentación analítica llamados tituladores potenciométricos. Se realizan con gran exactitud en

reacciones ácido-base, mediante medidas de fuerzas electromotrices,  $emf$  (H) de una pila galvánica.

$$REF // S / EV \quad (1)$$

donde  $REF$  es una semipila de referencia,  $S$  representa una disolución en equilibrio y  $EV$  un electrodo reversible a iones  $H^+$  (Néher, 2009).

Los experimentos se llevan a cabo colocando en una celda de reacción a temperatura constante, un volumen de la disolución  $S$ , la cual se va valorando por adiciones sucesivas de otra disolución, con el fin de lograr cambios de potencial de la pila en un amplio intervalo de pH. El análisis de los datos permite la determinación de la estequiometría y las constantes de equilibrio de las especies más abundantes en el sistema por medio de métodos gráficos y de computación digital (Izutu, 2009; Néher, 2009).

Una alternativa que ha estado presente en el CES es requerir del diseño y construcción de tituladores potenciométricos automáticos y evitar la adquisición de sistemas comerciales. La primera versión fue bajo un proyecto de investigación N° S1-029 (Brito, 1970), donde se desarrolló un sistema de adquisición de datos potenciométricos basado en un minicomputador HP2116C. Más tarde, en 1986, se entrega un sistema que controla la secuencia de operaciones que involucra la titulación, y almacena los datos de la experiencia, sostenidos por los microcomputadores HP85 y 86 (Serio, 1986). Desde 1996 el CES utiliza el Sistema Automático de Medidas (SAM) (Sánchez, 1996).

El presente trabajo describe el desarrollo de un titulador potenciométrico digital automático, con principios de instrumentación inteligente capaz de adquirir medidas de los equipos de medición pH digitales y actuar en una bureta electrónica con el fin de realizar experimentos de titulación o de equilibrios químicos, y registrar su dinámica de principio a fin, para un posterior análisis. Quien controla todas las operaciones que involucra la titulación lo realiza un microcontrolador.

La utilización de los fundamentos de instrumentación inteligente apunta a la integración del elemento sensor, el procesador, los circuitos electrónicos y funciones para el tratamiento

y procesado de la señal, la comunicación de los datos medidos, el estado de los instrumentos y las operaciones que involucra un proceso. (Blanco, 2010).

El artículo está organizado de la forma siguiente. En la sección dos se desarrolla el sistema de microprocesamiento. Una experiencia manipulada con el sistema se presenta la sección tres. La sección cuatro muestra los resultados obtenidos de la experiencia, para luego presentar la discusión en la sección cinco. Finalizando con las conclusiones y las respectivas referencias.

## 2 Metodología

Las partes del sistema se realizaron en forma sistemática, adaptando lo sugerido en (Campos *et al.* 2003). Subsistema Hardware, formado por el módulo de microprocesamiento, comunicación con los pH-metros, comunicación bureta electrónica, manejo de electroválvula. Subsistema Software, programa Control Automático de Datos Potenciométricos (CAD\_Po) (Ekendal, 2009).

### 2.1 Subsistema Hardware

#### Módulo de microprocesamiento

El módulo de microprocesamiento tiene una arquitectura maestro-esclavo. Formado por el microcontrolador PIC16F870-maestro, PIC16F84-esclavo y circuitos comunicaciones MAX232. El maestro y el esclavo, se sincronizan por los pines del puerto B, una vez sincronizados se transfieren datos serialmente. Maneja una bureta electrónica CRISON modelo microBUR 2031, pH-metros Orion Benchtop (modelos 520A/525A/720A/920A), Radiometer PHM-85/240/250, Horibas F-23/F-24 y Orion Benchtop 420A, y una electroválvula. Posee una comunican serial para un computador. En la Fig. 1 se muestra el diagrama circuital. Referencias sobre los microcontroladores en (Lechmann 2008 y Penagos, 2010).

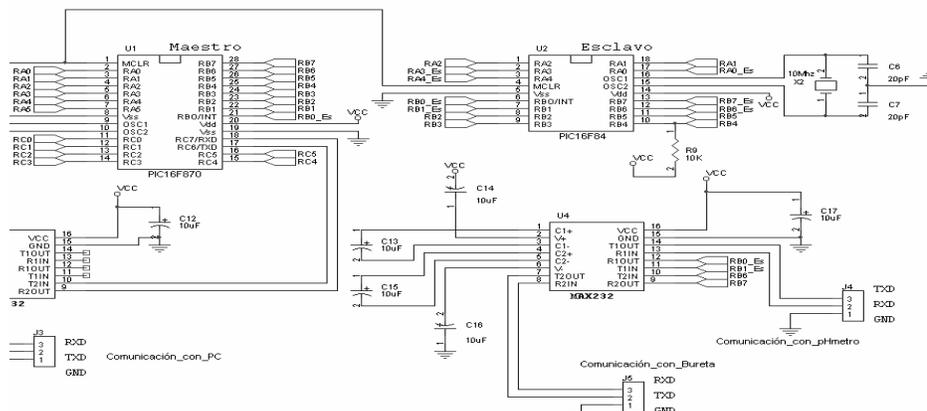


Fig. 1. Diagrama circuital

Comunicación con los pH-metros

Los pH-metros son utilizados para medir la relación entre el potencial medido por el electrodo y la actividad del ion, el cual es sensible al electrodo. Los pH-metros disponibles se comunican vía serial a diferentes configuraciones, dada en la Tabla 1.

Tabla 1. pH-metros disponibles para el instrumento

Radiometer/Copenhagen PHM85	Radiometer/Copenhagen PHM240 y PHM250	ORION Benchtop modelos 520A/525 A/ 720A y 920A	ORION Benchtop modelo 420A+	HORIBA F-23 y F-24
2.400 baudios	9.600 baudios	1.200 baudios	1.200 baudios	Distintas velocidades configurables
7 bits de datos	8 bits de datos	8 bits de datos	8 bits de datos	
paridad par	sin paridad	sin paridad	sin paridad	
1 bit de parada	1 bit de parada	1 bit de parada	1 bit de parada	

Protocolo entre el computador y el maestro para interactuar con los pH-metros: Códigos que el computador envía al maestro para pedir datos o seleccionar al pH-metro con el cual desea trabajar. Este se selecciona codificándose en la trama, el campo PHM, según la Tabla 2.

Tabla 2. Campo PHM para seleccionar el pH-metro

Tipo pH-metro	PHM
pH Metro Radiometer-PHM85	00
pH Metro Radiometer-PHM240/250	01
pH Metro HORIBA-MODELO F-23/F-24 y F-23C/F-24C, CANAL 1	02
pH Metro HORIBA-MODELO F-23/F-24 y F-23C/F-24C, CANAL 2	03
pH Metro HORIBA-MODELO F-23/F-24 y F-23C/F-24C, OFF_LINE	04
pH Metro Benchtop-MODELO 520A/525A/720A y 920A	05
pH Metro Benchtop-MODELO 420 <sup>a</sup>	06

La trama, en ASCII, es donde viaja la magnitud medida de los diferentes instrumentos involucrados, siendo la siguiente:

- - 1er byte: signo, código ASCII del (-) o del espacio (32) para el (+).
- - 6 bytes restantes incluyen al punto decimal en código, La precisión máxima es de 0,1 mV.
- El esclavo, microcontrolador PIC16F84, coordinar la lectura de algún pH-metro, es por ello que comanda una comunicación serial con los pH-metros, haciéndolo con sus pines RB0\_Es y enviando datos seriales con el pin RB1\_Es (Fig. 1).

Comunicación bureta electrónica

La bureta CRISON microBUR 2031 está constituida por un motor paso a paso, que al girar mueve un tornillo sin fin, con el propósito de proporcionar la fuerza para mover el vástago de la jeringa y provocar el movimiento preciso de inyección. El motor es manejado por una tarjeta electrónica propia, vía RS-232 (2.400 baudios, 7 bits de datos, paridad par y 2 bits de parada). El maestro se comunica con la Bureta, usando los pines RB7 (entrada) y enviando datos seriales por RB6 hacia el MAX232.

Manejo de la Electro-Válvula

Recrea la atmósfera inerte en el reactor. Para activar y desactivar la electroválvula se utilizan el contacto normalmente abierto de un relé de 12 V. El relé es activado con el pin RC5 del PIC maestro (ver Fig. 2).

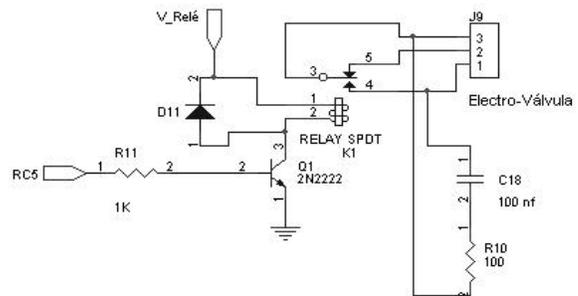


Fig. 2. Relé que maneja la Electro-Válvula

2.2 Subsistema de software

El programa Control Automático de Datos Potenciométricos (CAD\_Po) tiene un menú con todas las utilidades necesarias como, pedir un archivo nuevo, guardar, cerrar, ver gráficas y datos en tiempos de ejecución del experimento, entre otras. Se desarrolló en Visual Basic (Singh, 2007), bajo el sistema operativo Windows. La Fig. 3 muestra el aspecto de la pantalla principal.

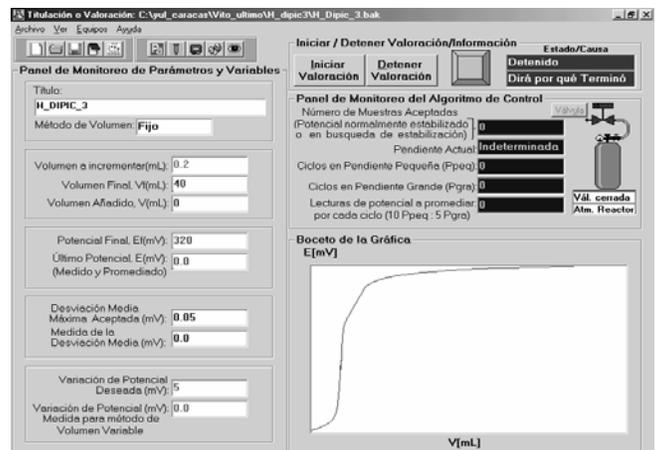


Fig. 3. Menú principal del CAD\_Po

El procedimiento utilizado en el sistema es el siguiente. Parte de la toma de muestras de potencial, procesándolas usando desviación estándar, se comparan con una desviación deseada, de tal manera que si el potencial ha alcanzado cierta estabilidad o equilibrio, es agregada más solución desde la bureta hacia el reactor, volviendo analizar las muestras hasta encontrar otro punto de equilibrio. Así sucesivamente, hasta alcanzar un potencial y/o volumen final deseado, habiendo barrido un rango de potencial o pH dentro de una zona de interés. La adición de solución se hace bajo dos opciones o metodologías, una agregando un volumen de incremento fijo y el otro método es agregar un volumen variable que es directamente proporcional a la desviación de potencial deseada e inversamente proporcional a la desviación medida o actual, es decir, si la diferencia entre dos lecturas que han alcanzado equilibrio aumenta, se agrega menos solución al reactor ya que la pendiente milivoltios por centímetro cúbico ( $mV/cm^3$ ) es alta y los cambios de potencial por adición de volumen al ser altos o bruscos conviene agregar poca solución para poder registrar la mayor cantidad de puntos de estabilidad en estas zonas de inflexión (puntos de protonación o desprotonación), propias de curvas de titulación. En la Fig. 4, se muestra una sección del algoritmo, que determina el número medio de protones asociados o disociados en el ligando o en el metal.

- $\bar{\varnothing}c$ : número medio de protones asociado o disociado (ganado o perdido) por el ligando.
- Cuando el valor de  $\bar{\varnothing}b$  o  $\bar{\varnothing}c$  pasa de 2 a 1, 1 a 0, 0 a -1, -1 a -2 por ejemplo significa que se ha perdido o disociado un protón.
- Cuando el valor de  $\bar{\varnothing}b$  o  $\bar{\varnothing}c$  pasa de -2 a -1, -1 a 0, 0 a 1, 1 a 2 por ejemplo significa que se ha ganado o asociado un protón.
- Se tabula y se grafica  $\bar{\varnothing}b$  o  $\bar{\varnothing}c$  en función del pH, y se identifican los puntos de inflexión entre los cambios enteros de  $\bar{\varnothing}b$  o  $\bar{\varnothing}c$ , por ejemplo, entre -1 a -2, y se proyecta para hallar a que pH o pK ocurren dichos puntos de inflexión.
- Recordando que  $pH = -\log([H^+])$  y  $pK = -\log(K)$ , entonces al despejar encontramos la concentración de ion hidronio  $[H^+]$  o la constante de ionización K. Así,  $[H^+] = 10^{-pH}$  o  $K = 10^{-pK}$ .

Para hallar los puntos de inflexión, la data es luego transferida al programa, LETAGROP (Meloun *et al.* 1988). Una versión del sistema se encuentra en (Goncalves, 2007).

### 3 Experiencia

Una experiencia se desarrollo usando el sistema implantado para obtener las constantes de ionización del ligando en el medio iónico para el ácido dipicolínico: 2,6 piridindicarboxílico.

En este ensayo se montaron tres experimentos semejantes y el medio iónico fue *KCl* 3 M a 25 °C. Consistieron en encontrar las dos constantes de ionización en los casos de desprotonación *Kp2* y *Kp3*. La constante *Kp1* se dio en otros experimentos y no se mostrarán aquí. En la Fig. 5 el montaje del ensayo.

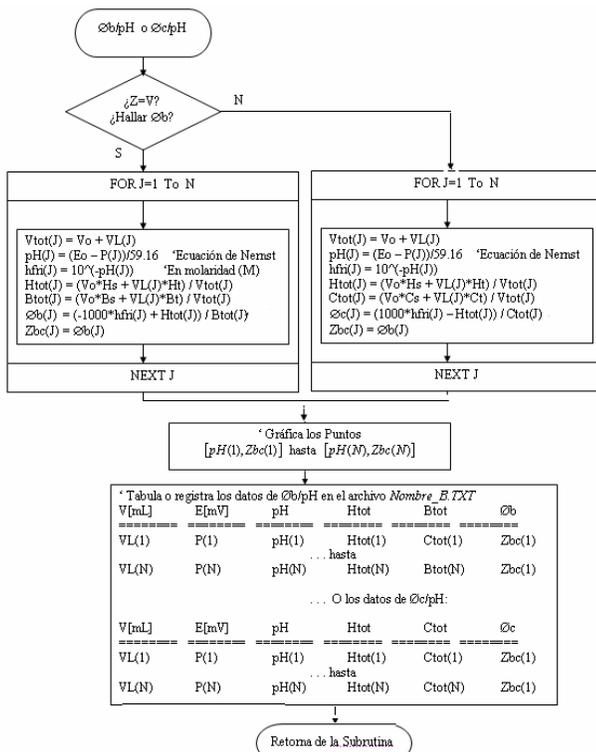


Fig 4. Diagrama de flujo general del programa CAD\_Po

Resumidas las acciones a continuación:

- $\bar{\varnothing}b$ : número medio de protones asociado o disociado (ganado o perdido) por el metal.

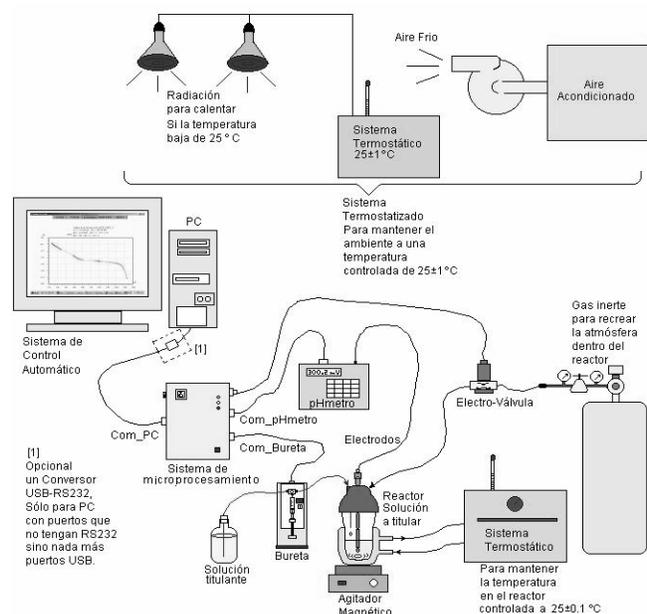


Fig. 5. Montaje del experimento

### 3.1 Preparación de las disoluciones o soluciones

- {H}  $\equiv$  HCl 0,1 M / KCl 3 M: Se toman 223,665 g de KCL<sub>(s)</sub> y se disuelve en un poco de agua tridestilada en un balón de 1000 cm<sup>3</sup> (Clase A, que son más precisos), se utilizó una ampolla Fixanal® (Riedel- de Haën) de 0,1 M para preparar en 1000 cm<sup>3</sup>, de esta manera se vierte su contenido en el mismo balón y se enraza con agua tridestilada hasta completar 1000 cm<sup>3</sup> de solución, como resultado se tendrá una solución de HCl de 0,1 M y KCl 3 M. Esta solución es ácida con pH = 1.
- {OH}  $\equiv$  KOH 0,1 M / KCl 3 M: Se toman 223,665 g de KCL<sub>(s)</sub> y se disuelve en un poco de agua tridestilada en un balón de 1000 cm<sup>3</sup> (Clase A, que son más precisos), se utilizó una ampolla Fixanal® (Riedel- de Haën) de 0,1 M para preparar en 1000 cm<sup>3</sup>, de esta manera se vierte su contenido en el mismo balón y se enraza con agua tridestilada hasta completar 1000 cm<sup>3</sup> de solución, como resultado se tendrá una solución de KOH de 0,1 M y KCl 3 mM. Esta solución es básica con pH = 13.
- {mi}  $\equiv$  Medio iónico (KCl 3 M): Se toman aparte 223,665 g de KCL<sub>(s)</sub> y se enraza con agua tridestilada hasta completar 1000 cm<sup>3</sup> de solución, como resultado se tendrá una solución de KCl con 3 M. Esta solución es neutra con pH = 7.

Nota: Como se observa las soluciones 1 y 2 tienen la misma concentración respecto a KCl, y a su vez el medio iónico, solución 3, al ser de pH neutro, no afecta las reacciones iónicas.

### 3.2 Experimento fase I: valor del potencial de referencia (E<sub>o</sub>) y la constante relacionada con el potencial de la unión líquida (j)

Esta fase se lleva manualmente, su objetivo es determinar el valor del potencial de referencia o normal (E<sub>o</sub>) y otro parámetro llamado constante relacionada con el potencial de la unión líquida (j). Para ello se toma una alícuota de HCl 0,1 M / KCl 3 M, para el ejemplo que se muestra: 9,98 cm<sup>3</sup>, más 4,99 cm<sup>3</sup> de medio iónico y se llevan al reactor S, y se titula con KOH 0,1 M / KCl 3 M, hasta neutralizar y se toman los datos de volumen agregado y potencial. A 25 °C el potencial de la pila viene dado por la ecuación de Nernst (2), siendo E<sub>o</sub> el potencial normal y j una constante relacionada con el potencial de la unión líquida.

$$E = E_o + jh + 59,16 \log h \quad (2)$$

En disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H<sup>+</sup>, donde K<sub>w</sub> es el producto iónico del agua, dado por

$$h = H + K_w h^{-1} \quad (3)$$

Pero para pH < 7 se tiene que h = H y (3) se transforma en (4), la cual se emplea para determinar los parámetros

E<sub>o</sub> y j, trazándola apropiadamente (Y vs. H), o bien, analizándola mediante LETAGROP (*vide infra*).

$$Y = (E - 59,16 \log H) = E_o + jH \quad (4)$$

Se miden consecutivamente el Volumen agregado VKOH (cm<sup>3</sup>) y el potencial de estabilización E (mV), se traza luego los datos de:

$$Y = (\text{Volumen inicial reactor} + \text{Volumen agregado}) * 10^{E(mV)/59,6} \quad (5)$$

Para luego trazar la curva Y/V corre y buscar la ecuación que más se adapte a la misma. Esta ecuación es la de una recta, se toma su pendiente (aquí 6.74150,3261) y la concentración inicial de 0,1 M para deducir E<sub>o</sub>:

$$E_o = 59,16 * \log(\text{pendiente}/0,1M) \quad (6)$$

para la determinación de j se transfieren los datos al LETAGROP (Meloun *et al.* 1988).

### 3.3 Experimento fase II: obtener los datos y posteriormente las constantes de ionización.

1) Se agrega la cantidad de ligando según nuestro interés, en este experimento 0,0274 g de ácido dipicolínico. Esto daría una concentración de ligando C<sub>s</sub> al final igual, tomando en cuenta el volumen total con que quedará el reactor (7).

$$C_s = \frac{m(g)}{Pm(g/mol) \cdot V(L)} \quad (7)$$

2) Se espera un tiempo de estabilización, y el valor del pH, que en este caso sería algo ácido. Para esta experiencia se adicionó 6,99 cm<sup>3</sup> de medio básico al reactor, hasta desplazarnos a un pH suficientemente básico (pH = 12,17) para titular con medio ácido.

## 4 Resultados de la experiencia

La Fig. 6 y la Tabla 3, recogen la experiencia de la Fase I, note las ecuaciones llevadas a cabo en las celdas. Resaltan el volumen corregido V<sub>corre</sub> (cm<sup>3</sup>), la cual es una ecuación deducida experimentalmente aparte, y depende de otros datos recogidos por el experimentador al analizar el volumen leído y el que realmente se ha vertido. Igualmente se nota, como se llega a verter aproximadamente 10 cm<sup>3</sup> de KOH 0,1 mM / KCl 3 M para neutralizar la disolución del reactor S. Esta ecuación es la de una recta, se toma su pendiente (aquí 6.74150,3261) y la concentración inicial de 0,1 M.

Esto daría una concentración de ligando C<sub>s</sub> = 5,13 mM dado por (7) de la fase dos. En resumen se tendrá lo mostrado en la Tabla 3, con valores y sus explicaciones.

El panel de inicio para el ajuste de los parámetros en la experiencia se muestra en la Fig. 7. Las distintas partes de esta ventana:

Con relación al volumen:

- Se utilizó una bureta de 5 cm<sup>3</sup> dando una precisión de 5 cm<sup>3</sup> / 2.500 pasos = 0,002 cm<sup>3</sup>.
- Se usó el método de Volumen Variable.
- Volumen de incremento para el método fijo o como referencia para el variable: 0,2 cm<sup>3</sup>
- Para método Variable:
  - Volumen mínimo de incremento: 0,05 cm<sup>3</sup>
  - Volumen máximo de incremento: 2 cm<sup>3</sup>
  - Volumen ya añadido: 0 cm<sup>3</sup>
  - Volumen final de la valoración: 40 cm<sup>3</sup>, esto es debido a que si recordamos el reactor comienza con un volumen Vo = 31.935 cm<sup>3</sup> y para poder barrer se necesita agregar en teoría un volumen valorante mayor o igual, por lo tanto por seguridad se fijó este parámetro mayor a Vol.

Los tiempos mostrados son típicos y se pueden tomar como referencia, aunque según la experiencia del experimentador puede jugar con ellos.

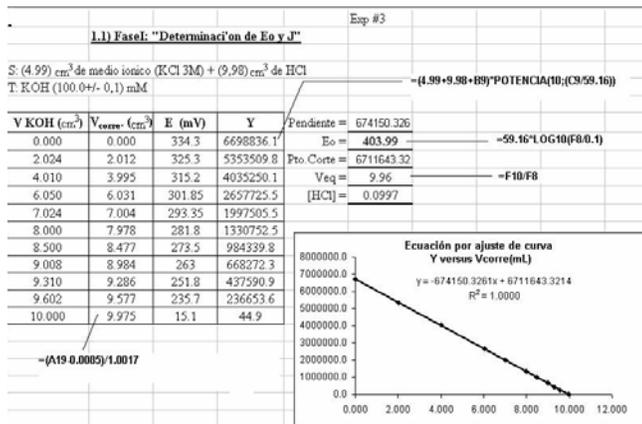


Fig. 6. Hoja de cálculo experimento N° 3 Fase I. Determinar Eo

Con relación al potencial

- Potencial final de valoración: 320 mV, este parámetro se puede ajustar siguiendo la siguiente idea. Las magnitudes del Eo (403,93 mV), valor de potencial inicial, y por ende el pH inicial, se conocen, ya que se leen directamente del pH-metro, en este ejemplo se tenía en: E = - 316,1 mV con pH = 12,1708925, y recordando la ecuación del electrodo: E=E<sub>0</sub>-59,16pH y como a su vez vamos a titular con ácido, nuestro pH irá disminuyendo volviéndose más ácido el medio, por lo que si se asume que llega a barrer un buen tramo hasta llegar a un pH = 1, ello nos daría un potencial final de: Ef=E= 344,93 mV, de allí que se fijara en 320 mV, lo cual se consideró suficiente ya que con este valor garantizamos que el pH se habrá desplazado hasta 1,4186.
- Variación de potencial deseada: 5 mV
- Desviación media máxima de potencial aceptada: 0,05 mV.

- Tiempo de espera entre dos lecturas de potencial: 3 s.

Los tres valores anteriores son también típicos según la experiencia acumulada en este tipo de experimentos para así lograr un reducido margen de error.

Tabla 3. Parámetros del sistema

		Vol (cm <sup>3</sup> )	(mol/ cm <sup>3</sup> )	mmol
HCL (0,1 M/KCl 3 mM)	{H} =	9,98	0,1	0,998
KOH (0,1 M/KCl 3 M)	{OH} =	9,975	-0,1	-0,9975
KCl (3 M)	{mi} =	4,99	0	0
KOH (0,1 M/KCl 3 M)	{OHad} =	6,99	-0,1	-0,699
	Hs =		-	Valor negativo porque hay exceso de base
			0,02187255	
Ligando: Acido Dipicolínico	Gdip	m(g)	PM(g/mol)	
		0,0274	167,12	
Volumen total del reactor e inicial de la Fase II	Vo (cm <sup>3</sup> )	31,935		
	Cs (mM) =	5,13		
	Ht (mM) =	100,00		Titulamos con HCl como se preparó en el balón {H}
	Eo (mV) =	403,93		
	J =	0,02		

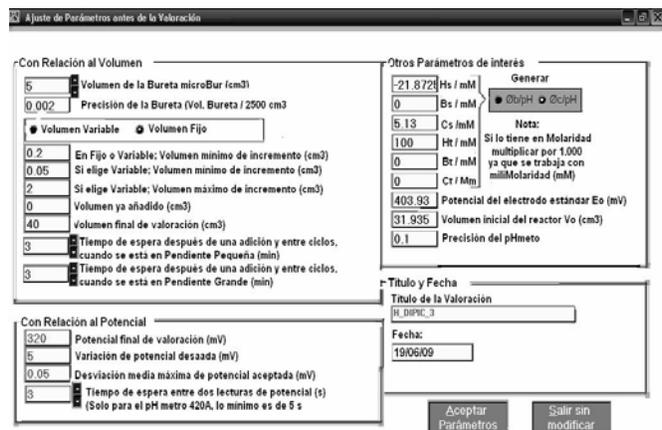


Fig. 7. Panel del programa para el ajuste de los parámetros

Otros parámetros de interés

Esta sección es muy importante, ya que si bien no se necesita para obtener la data de volumen y potencial, el programa la necesitará para hacer los cálculos del número medio de protones ganados o perdidos en el metal o el ligando, para el experimento que se está comentando se usó

ligando, ácido dipicolínico, y las concentraciones de esta sección deben ser introducidas en milimolaridad (mM), al observar los datos obtenidos al comienzo de la fase II, comentados previamente, se tienen:

- Acidez en el reactor ((+) si hay un exceso de ácido, (-) si hay un exceso de base) en milimolaridad:
- $H_s = -21,87255$  mM, hay un exceso de base.
- Concentración de metal al comienzo en el reactor
- $B_s = 0$  mM, no había metal en el reactor.
- Concentración de ligando al comienzo en el reactor
- $C_s = 5,13$  mM, por el ácido dipicolínico.
- Acidez en la bureta ((+) si hay un exceso de ácido, (-) si hay un exceso de base) en milimolaridad  $H_t = 100$  mM, ya que se titulará con la disolución ácida  $\{H\} \equiv HCl$  100 mM / KCl 3 M.
- Concentración de metal al comienzo en la bureta
- $B_t = 0$  mM, no había metal en la bureta.
- Concentración de ligando al comienzo en la bureta
- $C_t = 0$  mM, no había ligando en la bureta.
- Volumen inicial del reactor  $V_o = 31,935$  cm<sup>3</sup>, que es el volumen medido y con el cual comienza la fase II.
- Potencial del electrodo estándar  $E_o = 403,93$  mV, deducido en la fase I y reajustado por un programa de mínimos cuadrados como LETAGROP.
- Precisión del pH-metro: 0,1 mV, esto depende del equipo.
- Título de la valoración: H\_DIPIC\_3, damos el nombre que queramos referente al experimento, en este caso se trata del tercer experimento montado para el análisis del ácido dipicolínico.
- Fecha: El sistema automáticamente lee la fecha del PC y es la que asume.

La Tabla 4 muestra los resultados numéricos de estas constantes junto al complejo o especie formada, donde la nomenclatura (p, 0, 1) significa:

- Si se gana un protón  $p=1$  y si se pierde un protón  $p=-1$ , y si se pierde dos  $p=-2$ .
- 0 (en el centro), que no había metal en este experimento 1(a la derecha), que había un ligando, el ácido dipicolínico  $H^+$  - Dipicolínico en medio iónico KCl 3,0 M a 25 °C.

Tabla 4. Valores de pKa para el sistema

(p,0,1)	Complejo	pKa
(1,0,1)	$H_3C^+$	1,36(1)
(-1,0,1)	$HC^-$	2,49(1)
(-2,0,1)	$C^{2-}$	4,70(2)
$\sigma$		0,007

La experiencia con el ácido dipicolínico se realizó a través de tres (3) experimentos. Se ha comentado el tercero de ellos, y se mostrará el resultado de las gráficas de los experimento 1, 2 y 3 (ver Fig. 8).

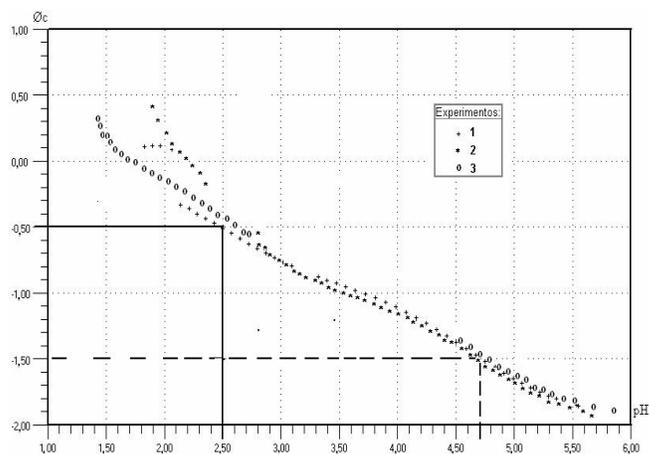


Fig 8. Superposición de los tres (3) experimentos

### 5 Discusión

El sistema de microprocesamiento logra unificar el protocolo de comunicación para que se adapte a cada pH-metro y la bureta. La comunicación serial entre el computador y el PIC16F870, es a 9.600, 8 bits de datos, sin paridad y un bit de parada. Dentro del algoritmo de control para la valoración se analiza la llegada de un punto de equilibrio a través del muestreo, saca el promedio y calcula las desviaciones medias, espaciadas en tiempos ajustables.

Una de las limitantes de este sistema, es que sólo se usó una marca de bureta, la fabricada por CRISON modelo microBUR 2031. Sin embargo, puede adaptarse el sistema para trabajar con otra marca con protocolo serial.

La tarea de CAD\_Po, ha sido obtener los datos. Sus gráficas son aproximaciones realizados con LETAGROP (Meloun *et al.* 1988), para arrojar las constantes de ionización del ligando en el medio iónico en estudio.

Cada punto se va almacenando y graficando, para tener la *data* disponible en cualquier momento para su análisis. El programa muestra las gráficas mV/cm<sup>3</sup> y de  $\phi_b/pH$  o  $\phi_c/pH$ , número medio de protones asociados o disociados en el metal o en el ligando en función del pH, y con esto se podrá deducir las constantes de ionización en estudio.

Los complejos que se forman y sus constantes se muestran a continuación:

- La primera constante se estimó entre:  $pK_{a1} = 1,35$  y 1,37
- La segunda constante se estimó entre:  $pK_{a2} = 2,48$  y 2,50
- La tercera constante se estimó entre:  $pK_{a3} = 4,68$  y 4,72
- La desviación estándar se ubicó en 0,007

La Tabla 5 muestra resultados que sirven para comparar, las constantes de ionización para el ácido dipicolínico halladas por otros investigadores.

Tabla 5. Valores de pKa encontrados para el ácido dipicolínico en otras bibliografías

Referencia	Condiciones a 25 °C	Método	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>
Szpoganicz y Martell (1984)	KCl 1,0M	emf(H)	2,09	4,42
Jakusch <i>et al.</i> (2003)	KCl 0,2M	emf(H)	2,06	4,57
Buglyó <i>et al.</i> (2003)	KCl 0,2M	emf(H)	2,04	4,56
Lubes (2005)	KCl 3,0M	emf(H)	2,57	4,68

La encontrada por (Lubes, 2005), se acerca al arrojado por nuestra experiencia, con el mismo medio iónico que se usó para probar el sistema CAD-Po.

El sistema es capaz cerrar la electroválvula que inyecta el gas inerte de la atmósfera del reactor, para concluir los experimentos. Los experimentos se pueden montar para luego recoger la *data* con toda confiabilidad en minutos, horas después o al día siguiente, dependiendo de la dinámica de la reacción. También el sistema permite el seguimiento de cinéticas de reacción lentas.

## 6 Conclusiones

El sistema de microprocesamiento desarrollado permite adquirir medidas de pH digitales y actuar en una bureta electrónica con el fin de realizar experimentos de titulación o de equilibrios químicos por medios potenciométricos, de tal manera que se registran su dinámica de principio a fin, para un posterior análisis.

Se presenta una experiencia que arroja constantes de ionización para el ácido dipicolínico, las cuales son validadas con los resultados de otros investigadores, siendo dichos datos satisfactorios. La intervención humana del experimentador se ha reducido, dejando sólo que éste participe en la preparación de los reactivos o disoluciones, en la calibración del pH-metro y la bureta, y dejar todo preparado para que el nuevo sistema (CAD\_Po) entre en funcionamiento.

Los datos son almacenados en archivos de texto plano para su manipulación y transportabilidad a otros paquetes para su posterior análisis.

Se han armado tres equipos y han quedado en el CES de la UCV, para ser utilizado con fines académicos y de investigación.

## Referencias

- Blanco F, 2010, *Electrónica digital y microprogramable*, Editorial Paraninfo, Madrid, España.
- Brito F, 1970, *Estudios sobre equilibrios y cinética de reacciones en disolución. Mecanismos de formación de complejos y automatización de la información*, Proyecto S1-029, CONICIT. Caracas, Venezuela.
- Buglyó P, Crans D, Nagy E, Lindo R, Yang L, Smee J, Jin W, Har-Chi L, Godzala III M and Willsky G, 2005, *Aqueous chemistry of the Vanadium<sup>III</sup> (V<sup>III</sup>) and the V<sup>III</sup>-Dipicolinate systems and a comparison of the effect of three oxidation states of Vanadium compounds on diabetic hyperglycemia in rats*,

*Inorg. Chem.* Vol. 44, No. 15, pp. 5416–5427. Available at: <http://www.sciencedirect.com/>

Campos V, Doré L, y Alfonsi A, 2003, *Dispositivo inteligente de ultrasonido para construir un mapa de entorno*, *Rev. Ingeniería UC*, Vol. 10, N° 3, pp. 90-98.

Goncalves Y, 2007, *Automatización de un sistema de adquisición de datos potenciométricos del Centro de Equilibrios en Solución* (Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela), Trabajo de Grado de Maestría, Postgrado en Instrumentación, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, Venezuela.

Izutu K, 2009, *Electrochemistry in nonaqueous solutions*, Editorial Wiley-Vch Verlag, Weinheim, Germany.

Jakusch T, Jin W, Yang L, Kiss T, Crans D, 2003, *Vanadium (IV/V) speciation of pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 4-hydroxy-pyridine-2,6-dicarboxylic acid complexes: potentiometry, EPR spectroscopy and comparison across oxidation states*, *J. of Inorg. Biochem.* Vol. 95, No. 1, pp. 1-13. Available at: <http://www.sciencedirect.com/>

Lechmann S, 2008, *Microcontroladores PIC. Prácticas de programación*, Editorial Marcombo, Madrid, España.

Lubes V, 2005, *Vanadium(III) complexes with Picolinic Acid and Dipicolinic Acid in Aqueous solution*, *J. of Solution Chemistry*. Vol. 34, No. 8, pp. 899-915. Available at: <http://www.springerlink.com/content/j437144w1112q627/fulltext.pdf?page=1>.

Meloun M, Havel J and Hogfeldt E, 1988, *Computation of solution equilibria: a guide to methods in potentiometry, extraction and spectrophotometry*, Ellis Horwood, Chichester.

Néher-Neumann E, 2009, *Advanced Potentiometry*, Springer Science, London, UK.

Penagos J, 2010, *Cómo programar el lenguaje C los microcontroladores PIC 16F88, 16F628A y 16F877A*, 2da ed, Editores microC, Quito, Ecuador.

Sanchiz J, 1996, *Capacidad coordinante del hierro (III) con Ácidos Tetrametilcarboxílicos derivados de O-Fenilendiaminas*, Tesis Doctoral, Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad de Laguna, España.

Serio A, 1986, *Complejos de Vanadio (V). 7. Disociación de los Decavanadatos en medio alcalino (emf(H), 25 °C, NaCl 0.5 M)*, Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Singh G, 2007, *Visual Basic 6*, Firewall Media, New Dheli, India.

Szpoganicz B and Martell A, 1984, *Thermodynamic and microscopic equilibrium constants of molecular species formed from pyridoxal 5'-phosphate and 2-amino-3-phosphonopropionic acid in aqueous and water-d2 solution*, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 106, N° 19, pp 5513–5521. Available at: <http://www.sciencedirect.com/>

Recibido: 09 de junio de 2010

Revisado: 24 de febrero de 2011