



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**ELABORACION Y PRUEBA DE LAS
POSAI - 316 COMO ELECTRODOS INDICADORES
EN TITULACIONES REDOX QUE INVOLUCRAN AL
HIERRO.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A N :
ABIGAIL MARTINEZ ESTRADA
NANCY ROXANA RAMIREZ VAZQUEZ**

ASESOR: G.F.B. JOSE DE JESUS PEREZ SAAVEDRA

**CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1997



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME NELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

ATN: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, los
permittidos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Elaboración y prueba de las POSAL-3lb como electrodos

de las baterías en instalaciones de auto que involucran al cliente.

que presenta la pasante: Nancy Roxana Ramírez Vázquez.

con número de cuenta: 9161202-9 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Técnica ; en colaboración con :

Arizail Martínez Estrada

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para
ser admitida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos
nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 15 de Abril de 1997

PRESIDENTE

Dr. Jaime Neller Torres

VOCAL

Dr. Va. Enrique Garbajal

SECRETARIO

Dr. María Teresa García Vico

PRIMER SUPLENTE Dr. Benito Rincón Arce

SEGUNDO SUPLENTE Dr. Antonio Rodríguez Pérez

DEDICATORIAS.

A Dios, porque desde algún lugar siempre me ha protegido y bendecido.

Este trabajo lo dedico *a mis padres*, Rosa Cecilia y René, por haberme apoyado con amor, comprensión y ternura en momentos difíciles; ya que sin su ayuda no hubiera logrado muchos objetivos, entre ellos terminar mi carrera. Gracias por todo, y recuerden que los amo.

A mi hija, Estefanía, por ser la fuerza que me impulsa a lograr todo lo que me propongo. ¡Te amo, chiquita!.

A mis hermanos, Claudia y René Fabián por haberme dado todo su cariño y comprensión.

A mi tío, José Luis, por su cariño y la excepcional ayuda que me ha brindado.

A Mami, por su gran cariño y amistad que siempre me ha dado.

A mis amigas, Nancy y Alma por su sinceridad y afecto en el tiempo que hemos compartido.

Abigail Martínez Estrada.

DEDICATORIAS.

A Mi Padre Celestial que siempre ha iluminado mi camino
a través de sus grandes bendiciones.

A mis padres, Felipe y Mercedes, que me dieron la vida
y guiaron mis pasos por senderos de bien. Amigos
incondicionales que me han apoyado con cariño y amor
en todo momento; a ustedes les debo todos mis logros.
¡Los amo mucho!

A mis hermanos: Marisol, Felipe y Mario por los
momentos que pasamos juntos y por la alegría
de saber que a pesar de la distancia estaremos
siempre unidos.

A mi esposo y amigo, Jorge, que ha compartido
conmigo estos años, apoyándome y comprendiéndome
siempre con amor. Amor que me alienta a ser
mejor cada día. Te adoro corazoncito.

A mis amigas, Alma y Abigail, por todos los momentos
que compartimos juntos y que pese a las circunstancias
siempre permanecemos unidas.

A todos mis profesores que me transmitieron el tesoro del saber.

Nancy Roxana Ramírez Vázquez

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar de manera muy especial nuestro agradecimiento al Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra, porque además de ser nuestro asesor de tesis y brindarnos sus conocimientos para concluir este trabajo, ha sido un verdadero amigo y guía en todo momento.

Al I.Q. Gilberto Amaya por todo el apoyo que nos dio incondicionalmente así como su gran amistad.

Al Sr. Ismael Sagrero Huitareo por su apoyo logístico para la realización de la parte experimental de este trabajo.

Al Sr. Drauci Jiménez Celi por la elaboración del material de vidrio que nos permitió obtener las condiciones de trabajo necesarias en el laboratorio de química analítica.

A todos nuestros amigos y compañeros por la oportunidad de conocerles y por brindarnos lo mejor de sí.

...lo que sea que el hombre siembre, también lo cosechará. (Galatas 6:7)

INDICE.

	PAGINA.
RESUMEN.....	1
CAPITULO 1. INTRODUCCION.	
1.1 Equilibrios redox	2
1.2 Métodos potenciométricos.....	3
1.3 Electrodo potenciométricos.....	4
1.4 Películas de óxido sobre acero inoxidable 316.....	8
1.5 Proceso de electropulido de las POSAI-316.....	10
CAPITULO 2.OBJETIVOS.....	12
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
3.1 Metodología experimental.....	13
3.1.1 Etapa (a) Elaboración y evaluación del electrodo de estado sólido POSAI-316.....	13
3.1.2 Etapa (b) Elaboración y evaluación del electrodo de estado sólido POSAI-316E.....	15
3.1.3 Etapa (c) Valoraciones potenciométricas en donde intervengan el Fe(II) y Fe (III) utilizando los sistemas de POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos indicadores redox.....	17
3.1.4 Etapa (d) Aplicación de los POSAI-316 y POSAI-316E en el Colegio de Bachilleres.....	20
CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.	
4.1 Resultados.....	23
4.2 Análisis de resultados.....	50
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	56

BIBLIOGRAFIA.....	58
ANEXO I. CALCULO DE LA EFICIENCIA DE LOS ELECTRODOS.....	60
ANEXO II. ASPECTOS ESTADISTICOS.....	61
IIa. Intervalo de confianza de la pendiente nemstiana m.....	61
IIb. Prueba de hipótesis para los sistemas POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos indicadores redox.....	64

RESUMEN

En el presente trabajo se elaboraron dos electrodos indicadores denominados: "Película de Óxido Sobre Acero Inoxidable tipo 316, sin electropulido (POSAI-316) y con electropulido (POSAI-316E), como una alternativa al electrodo indicador de platino. Para probarlos se realizaron las siguientes valoraciones:

- a) Sulfato ferroso con dicromato de potasio.
- b) Sulfato ferroso con permanganato de potasio.
- c) Sulfato ferroso/sulfato férrico con EDTA.
- d) Sulfato férrico con EDTA.
- e) Sulfato ferroso con sulfato cérico de amonio dihidratado.

Primero se realizó la evaluación de los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E para comprobar su eficiencia al presentar un comportamiento de tipo nernstiano ($E = E^{\circ} - 0.06 \text{ pH}$). Posteriormente, con estos electrodos se hicieron 6 repeticiones de cada valoración, y se obtuvo que los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E muestran un comportamiento semejante al de platino en la detección del volumen de punto de equivalencia. Por otra parte, cabe mencionar que estos electrodos fueron elaborados y probados por un grupo de doce profesores (sin experiencia previa) del Colegio de Bachilleres, obteniéndose buenos resultados en la elaboración de estos sistemas.

De acuerdo a las experiencias realizadas se observó que el electrodo de POSAI-316E responde en intervalos de tiempo parecidos al electrodo de platino, mientras que el POSAI-316 requiere de un mayor intervalo de tiempo, comparado con POSAI-316E en estabilizar la lectura de potencial que está generando el sistema. En cuanto a las determinaciones llevadas a cabo se demuestra que los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E pueden utilizarse como electrodos indicadores redox alternativos al de platino en las cuantificaciones en las que esté involucrado el hierro únicamente. Además de que estos sistemas pueden ser utilizados en centros educativos de nivel medio superior sin dificultad, a fin de sustituir, con fines didácticos, los costosos electrodos comerciales de platino.

CAPITULO I.

INTRODUCCION

1.1 EQUILIBRIOS REDOX.

1.1.1 Equilibrio electroquímico.

Un electrodo es un sistema formado por un metal en una solución que contiene sus propios iones M/M^+ , en donde se establece un equilibrio dinámico con tendencia del metal a pasar a la solución y los iones a ser depositados en el metal.

En el equilibrio electroquímico que se establece en un electrodo; M^+ es la especie que acepta electrones o especie oxidante (Ox), M^0 es la especie que dona electrones, es decir, una especie reductora (Red)⁽¹⁾. Lo anterior se puede representar de la siguiente manera:



La ecuación de Nernst permite calcular el potencial de equilibrio en la interfase electrodo-solución :

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[M^+]}{[M^0]}$$

en donde,

E es el potencial de equilibrio que se genera en la interfase electrodo-solución.

E° es el potencial standard del electrodo.

1.1.2. Equilibrio químico.

Un equilibrio químico implica la transferencia de electrones de una especie a otra. Se dice que una especie se oxida cuando pierde electrones, y se reduce cuando gana electrones. Un agente oxidante toma electrones de otra sustancia y se reduce. Un agente reductor cede electrones a otra sustancia y en este proceso se oxida⁽¹⁾. Lo anterior se representa como



1.2 METODOS POTENCIOMETRICOS.

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en las medidas del potencial de las celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables. Desde principios de este siglo, las técnicas potenciométricas se han utilizado para la detección de puntos finales en métodos volumétricos de análisis. De origen más reciente son los métodos en los que las concentraciones de los iones se obtienen directamente del potencial de un electrodo de membrana selectiva de iones. Tales electrodos están relativamente libres de interferencias y proporcionan un medio rápido y adecuado para estimaciones cuantitativas de numerosos cationes y aniones importantes⁽²⁾.

El equipo requerido para los métodos potenciométricos es simple y barato e incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para medir potencial.

1.3 ELECTRODOS POTENCIOMETRICOS⁰.

1.3.1 Electrodo de referencia.

En la mayor parte de las aplicaciones electroanalíticas es deseable que el potencial de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio. Un electrodo que cumple con estas condiciones se llama electrodo de referencia. Junto con el electrodo de referencia se utiliza un electrodo indicador o de trabajo, cuya respuesta depende de la concentración del analito.

1.3.1.1 Electrodo de calomelanos.

Los electrodos de referencia calomelanos consisten en mercurio en contacto con una disolución saturada de cloruro de mercurio(I) (calomelanos) y que también contiene una concentración conocida de cloruro de potasio. Las semiceldas de los calomelanos se pueden representar como sigue:



donde x representa la concentración molar de cloruro de potasio en solución. El potencial de electrodo para esta semicelda está determinado por la reacción:



Para esta reacción, el potencial estándar (E^0) es igual a +0.268 V. Si la semicelda está saturada con KCl a 25° C, la actividad del Cl^- es tal que el potencial del electrodo es de +0.241 V. El electrodo de calomel saturado con KCl se llama electrodo de calomel saturado (E.C.S.). La ventaja de utilizar una solución saturada de KCl estriba en que la concentración del cloruro no cambia aun cuando un poco de liquido se evapora

1.3.1.2. Electrodo de plata/cloruro de plata.

El electrodo más ampliamente utilizado consiste en un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio que ha sido saturada de cloruro de plata.



El potencial de electrodo se determina por la semirreacción:



El potencial estándar de reducción del para AgCl / Ag es de $+0.222 \text{ V}$ a 25° C . Este sería el potencial de un electrodo de plata-cloruro de plata si la actividad del Cl^- fuera la unidad. Sin embargo, la actividad del Cl^- en una solución saturada de KCl a 25° C no es la unidad y el potencial del electrodo es igual a $+0.197 \text{ V}$ respecto al electrodo normal de hidrógeno a 25° C .

1.3.2. Electrodo Indicadores.

Un electrodo indicador ideal responde rápidamente y reproduciblemente a los cambios de actividad del ion del analito. Hay dos tipos de electrodos indicadores: metálicos y de membrana. Se pueden distinguir cuatro tipos de electrodos indicadores metálicos: los electrodos de primera especie, los electrodos de segunda especie, los electrodos de tercera especie y los electrodos redox.

1.3.2.1 Electroodos indicadores metálicos.

1.3.2.1.1 Electroodos de primera especie.

Los electroodos metálicos de primera especie se utilizan para determinar la actividad del catión derivado del metal del electroodo. En ese caso, interviene una única reacción. Por ejemplo, un electroodo indicador de cobre se puede utilizar para determinar iones Cu (II). La reacción en el electroodo es:



De esta manera, el electroodo de cobre proporciona una medida directa del pCu de la disolución. Otros metales corrientes que se comportan reversiblemente son la plata, el mercurio, el cadmio, el zinc y el plomo.

1.3.2.1.2 Electroodos de segunda especie.

Un electroodo metálico puede dar a menudo respuesta a la actividad de un anión con el que su ion forma un precipitado o un ion complejo estable. Por ejemplo, la plata puede servir como un electroodo de segunda especie para aniones haluro y pseudohaluro.

1.3.2.1.3 Electroodos de tercera especie.

Un electroodo metálico, puede, en ciertas circunstancias, dar respuesta a un catión diferente. Entonces se convierte en un electroodo de tercera especie. Por ejemplo, un electroodo de mercurio se ha utilizado para la determinación del pCa de disoluciones que contienen iones calcio.

1.3.2.1.4 Electrodo redox.

Los electrodos contruidos con platino, oro, paladio u otros metales inertes sirven como electrodos indicadores para sistemas de oxidación/reducción.

El electrodo indicador más común es el de platino. Se utiliza platino debido a que es relativamente inerte: experimenta muy pocas reacciones químicas. Cuando se emplea como electrodo, su cometido es simplemente intercambiar electrones en un sentido u otro con las especies reactivas en la solución.

En los casos en que el platino reacciona con la solución electrolítica, generalmente puede utilizarse un electrodo de oro. El oro es más inerte que el platino.

1.3.2.2 Electrodo indicadores de membrana.

Se pueden adquirir de fuentes comerciales una amplia variedad de electrodos de membrana que permiten determinaciones rápidas y selectivas de numerosos cationes y aniones mediante medidas potenciométricas directas. A menudo, los electrodos de membrana se llaman electrodos de iones (ISE) debido a la alta selectividad de la mayoría de estos dispositivos. También se refieren a ellos como electrodos de pI_{ion} , debido a que su respuesta se da normalmente como una función de p , tal como pH , pCa o pNO_3 .

El electrodo selectivo e iones más empleado es el electrodo de vidrio para medir pH , en el cual se mide la diferencia de potencial a través de una membrana de vidrio que separa la disolución del analito de una disolución de referencia de acidez fija.

1.4 PELICULAS DE OXIDO SOBRE ACERO INOXIDABLE 316.

1.4.1 Electrodoes metálicos sensibles a iones hidronio basados en películas de óxido metálicas.

Como comúnmente se conoce, el electrodo selectivo de iones más empleado es el electrodo de vidrio que se utiliza para medir pH. Su fragilidad es la mayor desventaja de dicho electrodo, así como su alto costo.

Por lo que, en los últimos años se ha incrementado el interés por sustituir de alguna manera al electrodo convencional de vidrio por electrodos metal-óxido de metal como sensores de pH, para ello el metal debe tener un comportamiento adecuado para resistir el ataque de todas las soluciones sobre un rango útil de pH, donde su óxido debe ser conductor eléctrico y ser capaz de alcanzar el equilibrio con la solución sin disolución apreciable.

El primer electrodo de metal-óxido de metal usado con gran interés fue el electrodo de antimonio desarrollado por Uhl y Kestranek⁽⁴⁾, el problema de tal electrodo es que está sujeto a interferencias por oxígeno. Existen varios materiales que pueden ser utilizados como sensores de pH como son IrO_2 , TiO_2 , RuO_2 , RhO_2 , SnO_2 , TaO_2 , OsO_2 , PdO_2 y PtO_2 , además del acero inoxidable 316. Según los reportes el material que ha dado mejores resultados en base a pruebas electroquímicas es el IrO_2 , preparado por oxidación térmica de $600\text{-}700^\circ\text{C}^{(5)}$, pero su principal desventaja es su costo elevado.

Recientemente en la FES-Cuautitlán UNAM en la Sección de Química Analítica se elaboraron películas de óxidos sobre acero inoxidable, los tipos de acero estudiados fueron el 304 y el 316. El primero fue logrado por tratamiento térmico (700°C , 1 hr); y el segundo por tratamiento químico (CrO_3 2.5 M, H_2SO_4 5 M, 70°C , 17 min)⁽⁶⁾, de los cuales se escogió el tipo 316, ya que mostró un comportamiento de tipo nernstiano y no fue interferido por otros iones en solución, tal es el caso de los iones Cl^- ; por lo que en base a lo anterior se dedujo que las POSAI-316 funcionan como electrodos selectivos de iones hidronio en un intervalo de pH

de 2 a 13 en medio acuoso^(7,8,9). También demostraron ser útiles en la valoración de ácido fluorhídrico solo y en presencia de los iones de litio o magnesio⁽¹⁰⁾, así como también en la valoración de sulfato ferroso con dicromato de potasio en medio ácido⁽¹¹⁾ y por último en sistemas ácido-base en los que se utiliza el electrodo de vidrio en medios acuoso y no acuoso⁽¹²⁾.

1.4.2 Películas de óxido metálicas como electrodos indicadores redox.

La mayoría de los metales cuando se exponen al aire seco a temperatura ambiente, adquieren una delgada película de óxido, por una acción electroquímica, en donde se forma una película que se favorece por la presencia de aire. Cuando las condiciones de pH y potencial son apropiadas se desarrollan películas superficiales de óxido o hidróxido que frenan la corrosión e incluso pueden detenerla por completo⁽¹³⁾. La película pasiva que se forma espontáneamente para el caso del acero consiste de un óxido complejo que se aproxima a FeO y Fe₂O₃ en sus superficies interior y exterior respectivamente⁽¹⁴⁾. Los equilibrios electroquímicos representativos se plantean como:



La superficie de la película se engrosa poco a poco hasta que el espesor alcanza unas cuantas capas atómicas. Se tienen reportes que el espesor de la película obtenida experimentalmente mediante tratamiento químico, es de 70 a 100 nm⁽¹⁴⁾. Para permitir el paso de electrones por el efecto túnel (tunelling), éstas películas "pasivas" son lo suficientemente delgadas que sirven como una barrera iónica más o menos efectiva entre el metal y el electrolito. Estas películas no presentan las propiedades semiconductoras de los óxidos simples sino que tienden a tener un comportamiento "metálico" debido a los defectos estructurales de la red que permiten cierta conducción iónica⁽¹³⁾.

De aquí que si la película tiene un comportamiento "metálico" pero además el sistema está pasivado, entonces puede utilizarse como un electrodo de características semejantes a un electrodo indicador redox inerte.

La idea de sustituirlo como un electrodo indicador redox surge, porque el electrodo POSAI-316 funciona como un electrodo inerte, ya que la película de óxido que cubre al electrodo no permite que reaccione con las soluciones en que se sumerge, tal es el caso que se probó con una valoración redox de sulfato ferroso con dicromato de potasio⁽¹¹⁾. de la que se concluye que este nuevo electrodo cumple con el cometido de transportar electrones en la celda donde se lleve a cabo la reacción redox, pero aun así esto no es suficiente ya que se requiere probar con otros sistemas a fin de comprobar esta aseveración.

1.5 PROCESO DE ELECTROPULIDO EN LAS POSAI-316⁽¹⁵⁾.

El electropulido en los metales es un procedimiento que permite dar una apariencia pulida a los metales y recubrimientos galvánicos. Este se realiza por medio de una pieza de metal y un objeto recubierto por una capa metálica sumergido como ánodo en una solución, la cual tiene una composición tal que cuando el metal actúa como ánodo se producen condiciones inestables de pasividad, las cuales se manifiestan por un cambio anormal en la intensidad así como un incremento de corriente, la cual es característica del metal dado y de la solución dada. Esta intensidad de corriente produce una transformación de la superficie mate en una superficie pulida y brillante.

Otro fenómeno muy discutido fue la posibilidad de pasivación del ánodo (metal a electropulir). En el curso de los procesos del electropulido, consideran que la base de dicho fenómeno es una pasividad anódica que se presenta como resultado de una polarización. Tal pasividad se produce a partir de la película viscosa anódica del electrolito, que tiene una alta resistencia eléctrica, llenando los microfondos de la superficie, y así limita la disolución del metal en estas regiones.

Las microproyecciones que no están protegidas o lo están en una menor extensión por la película anódica permanecen activas. La intensidad de corriente en estas últimas regiones es mucho mayor que la de las regiones cubiertas por la película anódica viscosa y como resultado la disolución en las primeras regiones será más rápida.

Otro factor que ha entrado mucho en discusión es que el electropulido de un metal se ha llevado a cabo principalmente por dos factores, los cuales son: el micromordentado electrolítico de la superficie del metal y la disolución inicial de sus elementos más activos en relación con la estructura cristalina. La corriente eléctrica efectúa, principalmente, el desplazamiento de los potenciales de disolución entre las aristas, caras y planos de la red cristalina. La composición del electrolito actúa en relación con la capacidad de disolución de las caras de los distintos cristales, es decir el alisado se produce más bien por una disolución más rápida de las irregularidades que sobresalen de los elementos estructurales que por la dificultad en disolver los microfondos.

El electropulido del acero se efectúa en una solución que contiene trióxido de cromo. Durante el tratamiento disminuye la concentración del trióxido al reducirse el ion cromo hexavalente a ion cromo trivalente. La temperatura a la que se efectúa el electropulido es de 70 °C y la densidad de corriente de 40 A/dm², obteniendo una superficie brillante en el electrolito.

Demostrando la presencia del trióxido de cromo en el electrolito favorece la formación de una película de óxido sobre el ánodo.

CAPITULO 2.

OBJETIVOS.

- **Elaboración y evaluación de las POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos indicadores de iones hidronio.**
- **Comparar el funcionamiento de las POSAI-316 y POSAI-316E con respecto al electrodo convencional de platino en reacciones redox donde intervenga el Fe (II) y Fe (III).**
- **Evaluar el comportamiento de los electrodos de POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos alternativos al electrodo convencional de platino en reacciones redox donde intervenga el Fe (II) y Fe (III) , en una población (sin experiencia previa).**

CAPITULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL .

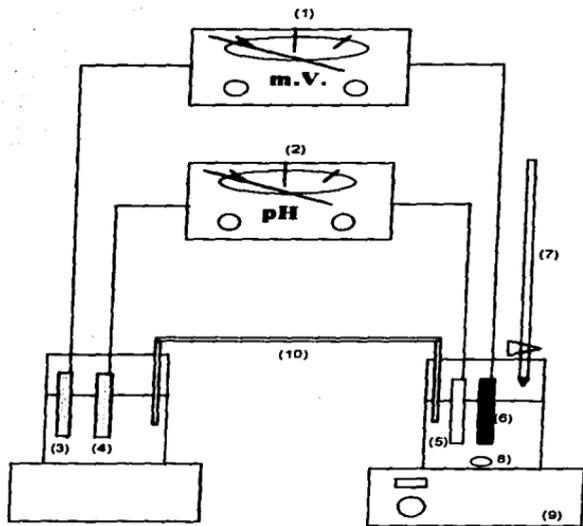
3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Los reactivos utilizados fueron grado analítico (Baker o Merck). Se usaron electrodos de vidrio, de referencia de Ag/AgCl y de calomel saturado, agitador magnético y potenciómetros Corning.

3.1.1 Etapa (a) Elaboración y evaluación del electrodo de estado sólido POSAI-316.

Se corta una pieza de acero inoxidable tipo 316 (17% Cr, 12% Ni, 2.5% Mo, 68.5% Fe) de una longitud de 10 cm aproximadamente y diámetro de 0.6 cm. Se lava y se sumerge en agitación constante durante 17 minutos a 70 °C en 100 ml de una solución de trióxido de cromo de concentración 2.5 M en ácido sulfúrico 5 M. El sistema POSAI-316 que se obtiene se utiliza como electrodo indicador de pH y de reacciones redox donde interviene el hierro.

Se evalúa el sistema POSAI-316, verificando que presente una respuesta nernstiana, es decir, que tenga un comportamiento lineal, con una pendiente de 59 mV/pH (a 25°C). Por lo que en un vaso de precipitados se colocan aproximadamente 80 ml de una solución de nitrato de potasio, introduciéndose ahí los electrodos de referencia. En otro vaso se colocan 50 ml de una solución de H₃PO₄ de concentración 0.01 M , y se introducen en ella los electrodos de vidrio y acero respectivamente. Se colocan los vasos sobre un agitador magnético y se conectan entre sí los vasos mediante un puente salino de agar-agar. Se introduce una barra magnética a la solución por valorar para tener agitación constante y se titula con NaOH 0.2 M. Se realizaron 3 valoraciones. El montaje experimental se muestra en la figura 1.



1) y 2) Potenciómetros. 3) y 4) Electrodo de Referencia Ag/AgCl.
 5) Electrodo de pH. 6) POSAI-316. 7) Bureta. 8) Barra Magnética.
 9) Agitador Magnético 10) Puente de Agar.

**Figura 1. Montaje Experimental para la evaluación de los electrodos
 POSAI-316 y POSAI-316E**

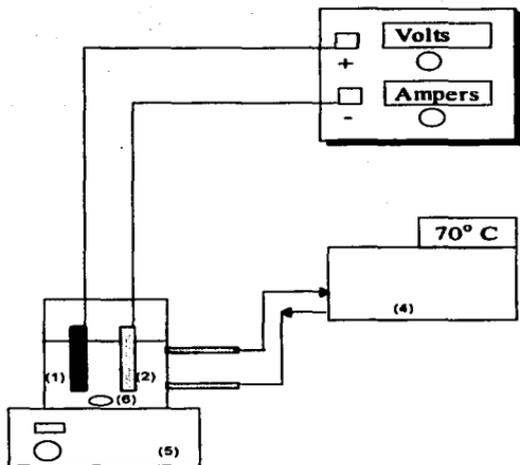
3.1.2 Etapa (b) Elaboración y evaluación del electrodo de estado sólido POSAI-316E .

Para la realización del electropulido se prepara una solución que contenga aproximadamente 12 g de CrO_3 , 20 ml de H_2SO_4 , 90 ml de H_3PO_4 y 30 ml de H_2O destilada y se coloca en una celda que esta directamente conectada a un termocirculador el cual mantendrá la temperatura de 70 °C para llevar a cabo el proceso, por otro lado en una fuente de poder se conecta una probeta de acero inoxidable tipo 316 en el ánodo y en el cátodo se coloca una probeta del mismo acero.

Se sumergen en la solución el electrodo y la placa, ajustando la fuente de poder a 4 amperes en la escala de alta intensidad junto con el ajuste de voltaje para lograr dicha intensidad.

Ya que se logra una temperatura constante de 70 °C y 4 amperes se toma el tiempo de 10 min (tiempo óptimo utilizando soluciones recientes) para que se lleve a cabo el proceso. El montaje experimental se muestra en la figura 2.

Después de haber realizado el electropulido del acero inoxidable 316 se procede a elaborar y evaluar el electrodo POSAI-316E de la misma forma que el de POSAI-316. El montaje experimental se muestra en la figura 1 pero ahora el POSAI-316 se sustituye por el POSAI-316E.



1) y 2) Probetas de acero 316. 3) Fuente de poder. 4) Baño Lauda. 5) Agitador Magnético. 6) Barra Magnética.

Figura 2. Montaje Experimental para el proceso de electrodilución de los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E

3.1.3 Etapa (c) Valoraciones potenciométricas en donde interviene el Fe(II) y Fe (III) utilizando los sistemas de POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos indicadores redox.

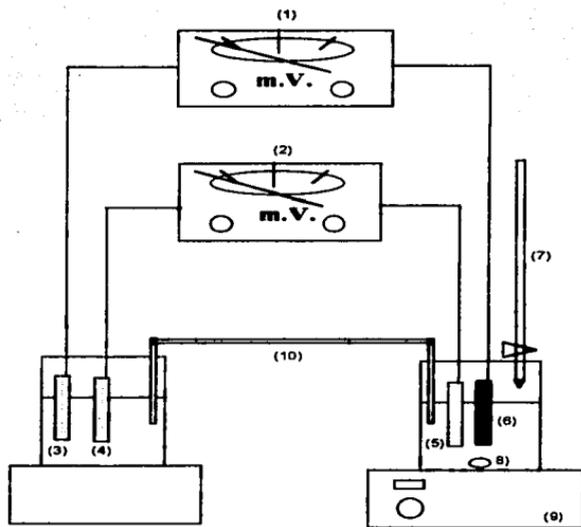
En cada parte experimental se realizan seis valoraciones utilizando los 2 electrodos de Películas de Oxido: POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos indicadores y el electrodo indicador convencional de platino como sistema de comparación, los electrodos de referencia utilizados son: electrodos de plata/cloruro de plata y electrodos de calomel saturado.

C₁ . Valoración de sulfato ferroso 0.05 M en medio ácido sulfúrico al 5% con dicromato de potasio 0.1 M.

Se prepara una solución 0.1 M de $K_2Cr_2O_7$ y una solución 0.05 M de $FeSO_4$ en medio ácido sulfúrico al 5% en volumen. Se toma una alícuota de 50 ml de Fe^{2+} 0.05 M para valorar con la solución de dicromato de potasio 0.1 M .

El montaje experimental utilizado es parecido al utilizado en la evaluación del POSAI-316. La diferencia reside en que, en este caso, se utiliza un electrodo indicador de platino en un potenciómetro y en el otro potenciómetro un electrodo POSAI-316 . El mismo montaje se utiliza para el electrodo POSAI-316E.

Para cada uno de los sistemas analizados se realizaron 6 valoraciones, los electrodos de referencia utilizados son los de plata/cloruro de plata. El montaje experimental se muestra en la figura 3.



1) y 2) Potenciómetros. 3) y 4) Electrodo de Referencia Ag/AgCl.
 5) Electrodo de platino. 6) POSAL-316. 7) Bureta. 8) Barra Magnética.
 9) Agitador Magnético 10) Puente de Agar.

Figura 3. Montaje Experimental para las valoraciones potenciométricas donde interviene Fe (II) y Fe(III) utilizando los electrodos POSAL-316 y POSAL-316E

C₂ . Valoración de sulfato ferroso 0.05 M en medio ácido sulfúrico al 5% con permanganato de potasio 0.1 M.

Se prepara una solución 0.1 M de KMnO_4 y una solución 0.05 M de FeSO_4 en medio ácido sulfúrico al 5% en volumen. Se toma una alícuota de 50 ml de Fe^{2+} 0.05 M para valorar con la solución de permanganato de potasio 0.1 M.

C₃ . Valoración de sulfato ferroso/férrico amoniacal 0.01 M con EDTA 0.05 M.

Se prepara una solución de sulfato ferroso amoniacal y sulfato férrico amoniacal con una concentración 0.01M cada uno, y una solución de EDTA 0.05 M. La titulación se lleva a cabo con una alícuota de 30 ml (15 ml de Fe^{2+} y 15 ml de Fe^{3+}) y se valora con el EDTA .

Se conectan a cada uno de los potenciómetros los electrodos indicadores de POSAI-316 y el electrodo de platino los electrodos de referencia utilizados son los de calomel saturado, y los mismos electrodos se utilizan para el montaje del POSAI-316E. El montaje es mostrado en la figura 3, pero cambian los electrodos de referencia debido a la disponibilidad del equipo.

C₄ . Valoración de sulfato férrico amoniacal 0.01 M con EDTA 0.04 M.

Se prepara el sulfato férrico amoniacal 0.01 M y el EDTA 0.04 M. Se toma una alícuota de 20 ml y se procede a iniciar la titulación con el EDTA.

Se conectan a cada uno de los potenciómetros los electrodos indicadores de película de óxido (ya sea POSAI-316 ó POSAI-316E depende del sistema a trabajar) y el electrodo de platino, los electrodos de referencia utilizados son los electrodos de plata/cloruro de plata.

C₅ . Valoración de sulfato ferroso amoniacal 0.01 M con sulfato cérico de amonio dihidratado 0.04M.

Se prepara el sulfato ferroso amoniacal 0.01M y la solución de sulfato cérico de amonio dihidratado 0.04 M. Para llevar a cabo la titulación se toma una alícuota de 20 ml de sulfato ferroso amoniacal y se valora con la solución de sulfato cérico de amonio dihidratado.

C₆ . Valoración de sulfato ferroso amoniacal 0.01 M con EDTA 0.04M.

Se prepara el sulfato férrico amoniacal 0.01 M y el EDTA 0.04 M. Se toma una alícuota de 20 ml y se procede a iniciar la titulación con el EDTA.

Se conectan a cada uno de los potenciómetros los electrodos indicadores de Pelicula de óxido (ya sea POSAI-316 ó POSAI-316E depende del sistema a trabajar) y el electrodo de platino, los electrodos de referencia utilizados son los electrodos de plata/cloruro de plata.

3.1.4 Etapa (d) Aplicación de los POSAI-316 y POSAI-316E en el colegio de Bachilleres.

En el colegio de Bachilleres por parte de un grupo de 12 profesores se prepararon 4 electrodos: dos electrodos POSAI-316E y dos electrodos POSAI-316.

Se procedió de la misma manera que se hizo en la etapa (a) para la elaboración del POSAI-316 . Para el POSAI-316E se hizo de la manera antes mencionada en la etapa (b) teniendo como diferencia el tiempo de electropulido del electrodo el cual fue de 5 min, esto se debió a que las fuentes de poder en el Colegio de Bachilleres no poseen un funcionamiento adecuado. Por otro lado, de los electrodos elaborados, solo se evaluaron un electrodo POSAI-316 y un electrodo POSAI-316, debido al tiempo del que se tenía disponible.

Las valoraciones que se realizaron fueron:

- D₁. Valoración de ácido fosfórico 0.01 M con hidróxido de sodio 4.12×10^{-3} M.
- D₂. Valoración de sulfato ferroso .1038 M con dicromato de potasio .08507 M.
- D₃. Valoración de sulfato ferroso 0.1 M con permanganato de potasio 0.1 M.

D₁. Valoración de ácido fosfórico 0.01 M con hidróxido de sodio 4.12×10^{-3} M.

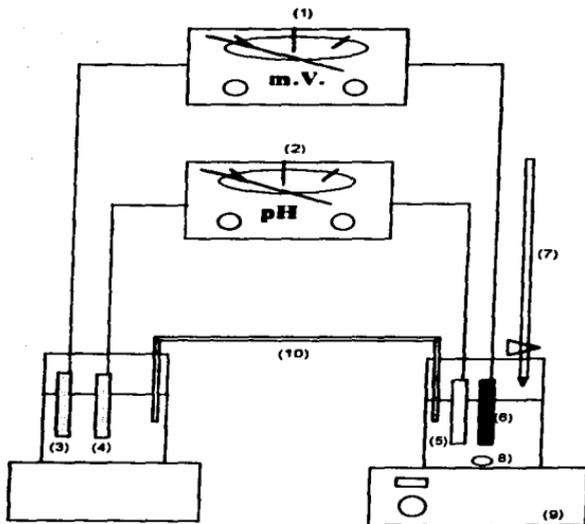
Para evaluar el electrodo se utilizaron las soluciones de ácido fosfórico 0.01 M con una solución de hidróxido de sodio 4.12×10^{-3} M. Se tomó una alícuota de 30 ml de H_3PO_4 valorándose con NaOH. El montaje experimental es el mismo de la figura 1.

D₂. Valoración de sulfato ferroso .1038 M con dicromato de potasio 0.08507 M.

Se prepararon las soluciones de sulfato ferroso y dicromato de potasio con la concentraciones antes indicadas , se tomó una alícuota de 5 ml de $FeSO_4$ y 5 ml de H_2SO_4 y se valoraron con el $K_2Cr_2O_7$ utilizándose como electrodos indicadores el POSAI-316 y el platino, los electrodos de referencia empleados son los de plata/cloruro de plata. Los mismos electrodos se utilizaron pero ahora usando el POSAI-316E. El montaje experimental es el representado por la figura 3.

D₃. Valoración de sulfato ferroso 0.1 M con permanganato de potasio 0.1 M.

Se prepararon la soluciones de sulfato ferroso y permanganato de potasio con las concentraciones que se especificaron, tomándose una alícuota de 25 ml de $FeSO_4$ 0.1 M con 5 ml de H_2SO_4 concentrado y se valoró con permanganato de potasio 0.1 M. Los electrodos indicadores que se utilizaron fueron el POSAI-316 y el POSAI-316E con el fin de compararlos y los electrodos de referencia utilizados fueron electrodos combinados (vidrio-calomel saturado) debido a la disponibilidad de material. El montaje experimental se muestra en la figura 4.



1) y 2) Potenciómetros. 3) y 4) Electrodo de Referencia combinados (vidrio-calomel saturado). 5) POSAI-316 6) POSAI-316E. 7) Bureta. 8) Barra Magnética. 9) Agitador Magnético 10) Puente de Agar.

Figura 4. Montaje Experimental realizado en el Colegio de Bachilleres para la valoración de sulfato ferroso 0.1 M con permanganato de potasio 0.1 M.

CAPITULO 4
RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

4.1 RESULTADOS.

4.1.1 Etapa (a) Elaboración y evaluación del electrodo POSAI-316.

En la tabla 1 se resumen los datos de las tres valoraciones realizadas.

Valoración	n	b	m	β	r^2
1	9	411.0616	-60.0835	0.9851	0.9995
2	9	463.4447	-60.6407	0.9757	0.9987
3	9	467.2126	-60.3762	0.9757	0.9991
Promedio	9	447.2394	-60.3668	0.9788	0.9991
σ	-	31.3877	0.2787	-	0.0004
% (DSR)	-	7.081	0.4617	-	0.0402

Tabla 1. Evaluación del POSAI-316 mediante la valoración de H_3PO_4 con $NaOH$.

en donde:

- n es el número de datos involucrados en la recta
- b es la ordenada al origen
- m es la pendiente de la función
- r^2 es la correlación obtenida
- β es el valor de la eficiencia calculada a partir del anexo I.
- σ es el valor de la desviación estándar⁽¹⁷⁾.
- % DSR** es el porcentaje del valor de la desviación estándar relativa⁽¹⁷⁾.

En la figura 5 se encuentran tabulados los datos de potencial y pH, así como su gráfica correspondiente a una de las valoraciones.

pH	E (mv)
2,75	285
6,25	95
7,25	35
10,85	-195
11,35	-230
11,6	-245
11,85	-255
11,95	-260
12	-265

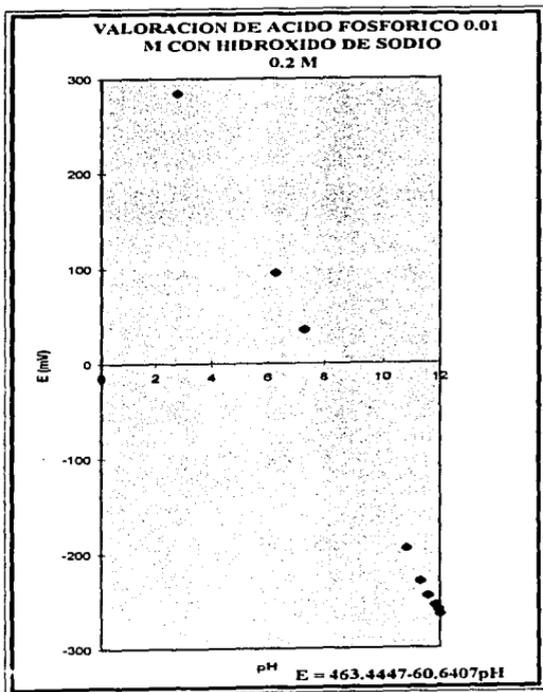


Figura 5. Evaluación del electrodo POSAI-316 mediante la valoración de ácido fosfórico con hidróxido de sodio.

4.1.2 Etapa (b) Elaboración y evaluación del electrodo POSAI-316E.

En la tabla 2 se resumen los datos de las tres valoraciones realizadas.

Valoración	n	b	m	β	r^2
1	10	344.0574	-58.2744	0.9844	0.9981
2	10	384.5189	-58.8469	0.9940	0.9999
3	10	398.6398	-59.5747	0.9936	0.9985
Promedio	10	376.7493	-58.8988	0.9907	0.9988
σ	-	28.3307	0.6517	-	0.0009
% (DSR)	-	7.5198	1.1065	-	0.0946

Tabla 2. Evaluación del POSAI-316E mediante la valoración de H_3PO_4 con NaOH.

en donde:

- n es el número de datos involucrados en la recta
- b es la ordenada al origen
- m es la pendiente de la función
- r^2 es la correlación obtenida
- β es el valor de la eficiencia calculada a partir del anexo I.
- σ es el valor de la desviación estándar.
- %DSR es el porcentaje del valor de la desviación estándar relativa.

En la figura 6 se encuentran tabulados los datos de potencial y pH, así como su gráfica; la cual corresponde a una de las valoraciones realizadas.

pH	E (mv)
2.1	280
2.45	260
5.15	70
6.75	0
9.95	-200
10.8	-245
10.9	-250
11	-255
11.1	-260
11.15	-260

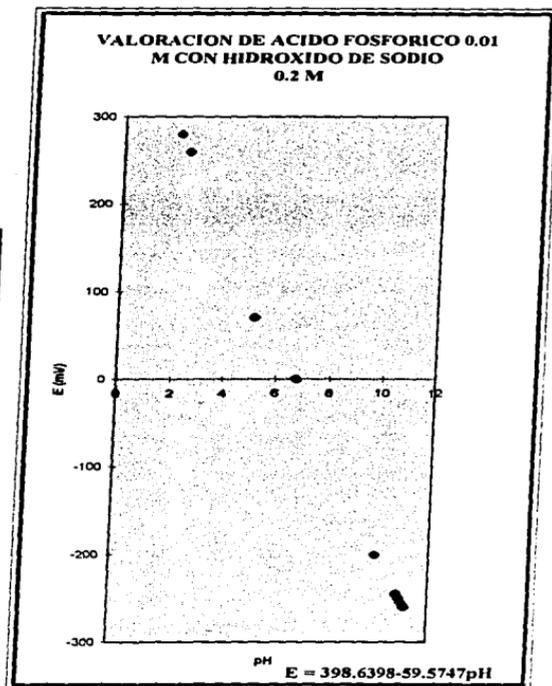


Figura 6. Evaluacion del electrodo POSAI-316E mediante la valoracion de acido fosforico con hidroxido de sodio.

4.1.3. Etapa (c) Valoraciones potenciométricas en donde interviene el Fe (II) y Fe (III) utilizando los sistemas POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos indicadores redox.

4.1.3.1 Valoraciones realizadas con el electrodo POSAI-316.

Las tablas de la 3 a la 6 muestran los datos estadísticos condensados de los ΔE y los volúmenes de punto de equivalencia (V.P.E.) para los electrodos de platino y POSAI-316 para cada una de las valoraciones realizadas.

El V.P.E para cada valoración, se determinó mediante el método de la primera derivada el cual consiste en realizar una representación diferencial en la que se muestran los valores de potencial por unidad de valorante ($\Delta E/\Delta V$), obteniendo así la primera derivada o la pendiente de la curva para cualquier valor de volumen.

Valoración	ΔE (Platino)	ΔE (POSAI-316)	V.P.E. (Platino)	V.P.E.(POSAI-316)
1	435	220	4.73	4.80
2	475	220	4.72	4.90
3	460	220	4.74	4.75
4	450	225	4.72	4.75
5	485	205	4.74	4.79
6	425	200	4.67	4.91
Promedio	455	215	4.72	4.81
σ	23.02	10	0.028	0.073
% (DSR)	5.06	4.65	0.593	1.530

Tabla 3. Valoración de sulfato ferroso 0.05 M en medio ácido sulfúrico con dicromato de potasio 0.1 M utilizando el electrodo POSAI-316.

Valoración	AE (Platino)	AE (POSAI-316)	V.P.E. (Platino)	V.P.E. (POSAI-316)
1	740	515	5.27	5.29
2	740	495	5.30	5.30
3	755	495	5.25	5.25
4	730	490	5.25	5.25
5	735	530	5.40	5.45
6	735	505	5.26	5.34
Promedio	739.17	505	5.29	5.31
σ	8.61	15.17	0.056	0.075
% (DSR)	1.17	3.00	1.06	1.41

Tabla 4. Valoración de sulfato ferroso 0.05 M en medio ácido sulfúrico con permanganato de potasio 0.1 M utilizando el electrodo POSAI-316.

Valoración	AE (Platino)	AE (POSAI-316)	V.P.E. (Platino)	V.P.E. (POSAI-316)
1	430	415	3.89	4.16
2	430	435	3.68	3.87
3	435	430	3.76	3.82
4	435	420	3.71	3.83
5	435	420	3.76	3.84
6	435	440	3.79	3.80
Promedio	433.33	426.67	3.76	3.88
σ	2.58	9.83	0.075	0.135
% (DSR)	0.60	2.30	1.98	3.47

Tabla 5. Valoración de sulfato ferroso/férrico amoniacal 0.01 M con EDTA 0.05 M utilizando el electrodo POSAI-316.

Valoración	AE (Platino)	AE (POSAI-316)	V.P.E. (Platino)	V.P.E.(POSAI-316)
1	690	510	5.05	5.06
2	675	495	4.76	4.76
3	675	500	4.76	4.78
4	690	505	4.76	4.78
5	675	500	4.76	4.77
6	685	490	4.76	4.78
Promedio	681.67	500	4.80	4.82
σ	7.53	7.07	0.120	0.116
% (DSR)	1.10	1.41	2.46	2.42

Tabla 6. Valoración de sulfato ferroso amoniacal 0.01 M con sulfato cérico de amonio dihidratado 0.04 M utilizando el electrodo POSAI-316

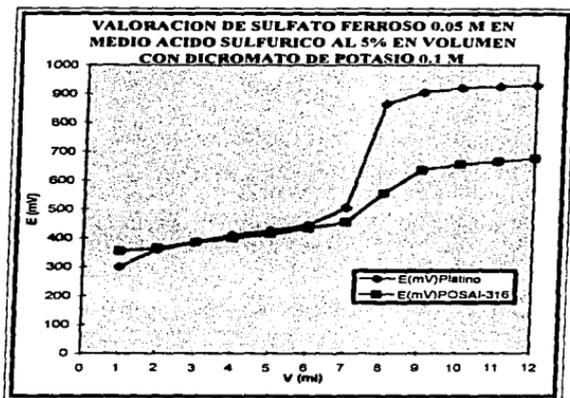
Valoración de sulfato férrico amoniacal 0.01 M con EDTA 0.05 M utilizando el electrodo POSAI-316.

Esta valoración no se pudo seguir potenciométricamente ya que no se observó variación en el potencial.

Valoración de sulfato ferroso amoniacal 0.01 M con EDTA 0.05 M utilizando el electrodo POSAI-316.

Esta valoración no se pudo seguir potenciométricamente ya que no se observó variación en el potencial.

De las figuras 7 a 10, se muestra un ejemplo de cada una de las valoraciones realizadas, en las cuales se incluyen: los valores tabulados de cada valor de potencial respecto al volumen agregado para los electrodos de platino y POSAI-316, la gráfica obtenida, así como la determinación del V.P.E. por el método de la primera derivada.



V (ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316
0	300	355
1	360	365
2	385	385
3	410	400
3.5	425	415
4	445	435
4.5	505	455
5	865	555
5.5	905	635
6	920	655
6.5	925	665
7	930	675
8	935	680
9	935	685
10	935	690

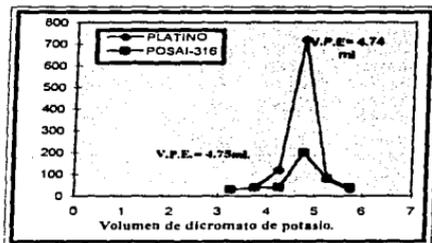
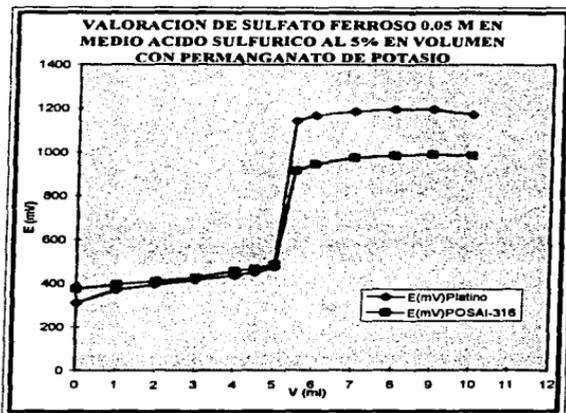


Figura 7. Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfurico con dicromato de potasio utilizando el electrodo POSAI-316.



V(ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316
0	310	375
1	370	395
2	395	410
3	415	425
4	435	455
4,5	450	465
5	475	485
5,5	1140	915
6	1165	945
7	1185	975
8	1195	985
9	1195	990
10	1170	985

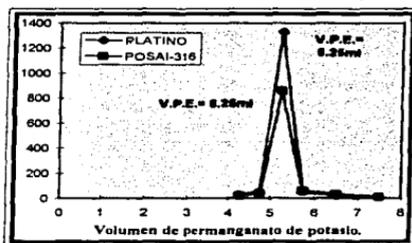
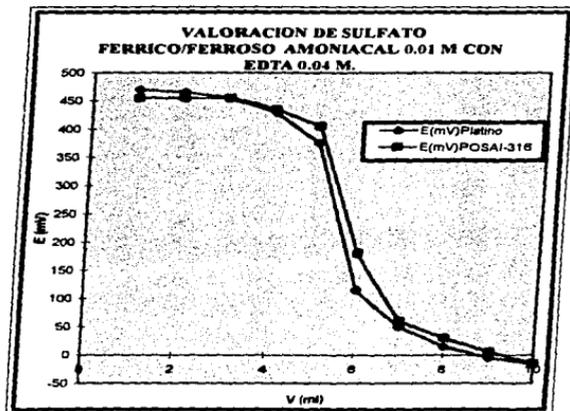


Figura 8. Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfurico con permanganato de potasio utilizando el electrodo POSAI-316.



V (ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316
0	470	455
1	465	455
2	455	455
3	430	435
3.5	375	405
4	115	180
4.5	50	60
5	15	30
6	-5	5
7	-15	-15

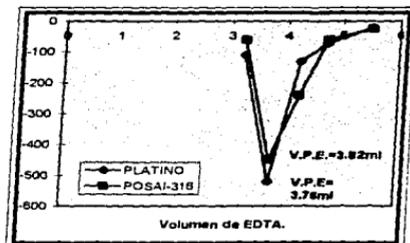
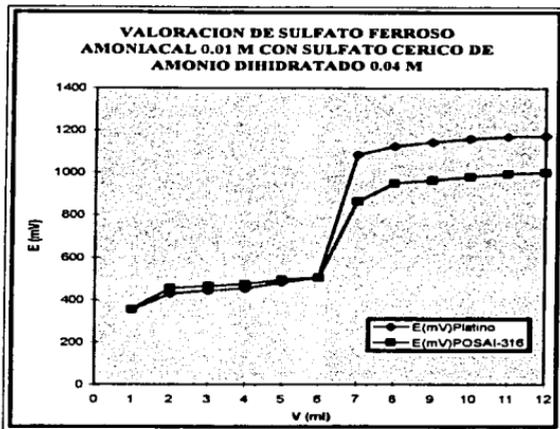


Figura 9. Valoración de sulfato ferroso/ferrico amoniacal con EDTA utilizando el electrodo POSAI 316.



V (ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316
0	355	355
1	430	455
2	445	465
3	455	475
4	485	495
4.5	505	505
5	1085	865
5.5	1125	950
6	1145	965
7	1160	980
8	1170	995
9	1175	1000
10	1175	1000

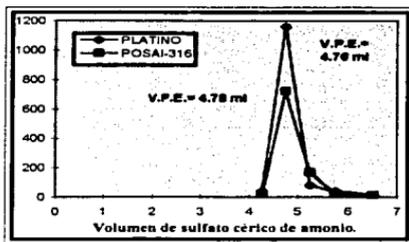


Figura 10. Valoracion de sulfato ferroso amoniacal con sulfato cerico de amonio dihidratado utilizando el electrodo POSAI-316.

4.1.3.2 Valoraciones realizadas con el electrodo POSAI-316E.

Las tablas de la 7 a la 11 muestran los datos estadísticos condensados de los ΔE y los volúmenes de punto de equivalencia (V.P.E.) para los electrodos de platino y POSAI-316E para cada una de las valoraciones realizadas

Valoración	ΔE (POSAI-316E)	ΔE (Platino)	V.P.E. (Platino)	V.P.E. (POSAI-316E)
1	215	440	4.73	4.72
2	215	440	4.75	4.76
3	210	450	4.75	4.76
4	225	515	4.75	4.75
5	230	425	4.68	5.12
6	215	485	4.27	4.67
Promedio	218.33	459.17	4.65	4.80
σ	7.53	33.97	0.189	0.163
% (DSR)	3.45	7.40	4.06	3.40

Tabla 7. Valoración de sulfato ferroso 0.05 M en medio ácido sulfúrico con dicromato de potasio 0.1 M utilizando el electrodo POSAI-316E.

Valoración	ΔE (Platino)	ΔE (POSAI-316E)	V.P.E. (Platino)	V.P.E. (POSAI-316E)
1	735	520	5.24	5.26
2	735	540	5.81	5.80
3	745	475	5.32	5.30
4	745	525	5.76	5.75
5	745	555	5.28	5.33
6	745	550	5.26	5.56
Promedio	741.67	527.50	5.44	5.50
σ	5.16	29.11	0.262	0.238
% (DSR)	0.70	5.52	4.80	4.34

Tabla 8. Valoración de sulfato ferroso 0.05 M en medio ácido sulfúrico con permanganato de potasio 0.1 M utilizando el electrodo POSAI-316E.

Valoración	AE (Platino)	AE(POSAI-316-E)	V.P.E. (Platino)	V.P.E.(POSAI-316-E)
1	435	445	3.71	3.76
2	440	425	3.74	3.76
3	430	430	3.43	3.72
4	445	410	3.74	3.74
5	435	425	3.41	3.54
6	435	430	3.73	3.73
Promedio	436.67	427.5	3.62	3.71
σ	5.16	11.29	0.158	0.083
% (DSR)	1.18	2.64	4.36	2.24

Tabla 9. Valoración de sulfato férrico/ferroso amoniacal 0.01M con EDTA utilizando el electrodo POSAI-316E.

Valoración	AE (Platino)	AE(POSAI-316-E)	V.P.E. (Platino)	V.P.E.(POSAI-316-E)
1	445	240	5.17	5.36
2	425	260	5.12	5.17
3	445	320	5.31	5.06
4	450	330	5.12	5.13
5	410	315	5.18	5.23
6	450	275	5.14	5.17
Promedio	437.50	290	5.17	5.18
σ	16.36	36.74	0.070	0.102
% (DSR)	3.74	12.67	1.35	1.97

Tabla 10. Valoración de sulfato férrico amoniacal 0.01 M con EDTA 0.04 M utilizando el electrodo POSAI-316E.

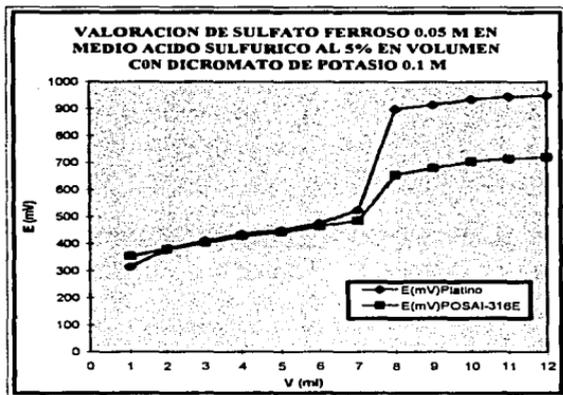
Valoración	AE (Platino)	AE(POSAI-316-E)	V.P.E. (Platino)	V.P.E.(POSAI-316-E)
1	665	490	4.76	4.74
2	665	485	4.78	4.77
3	665	520	4.76	4.78
4	665	510	4.76	4.77
5	665	520	4.76	4.77
6	660	490	4.76	4.77
Promedio	664.17	502.50	4.76	4.76
σ	2.04	16.05	0.011	0.015
% (DSR)	0.31	3.19	0.227	0.300

Tabla 9. Valoración de sulfato ferroso amoniacal 0.01 M con sulfato cérico de amonio dihidratado 0.04 M utilizando el electrodo POSAI-316E.

Valoración de sulfato ferroso amoniacal 0.01 M con EDTA 0.05 M utilizando el electrodo POSAI-316E.

Esta valoración no se pudo seguir potenciométricamente ya que no se observó variación en el potencial.

En las figuras 11 a la 15 se muestra un ejemplo de cada una de las valoraciones realizadas, en las cuales se incluyen: los valores tabulados de cada valor de potencial respecto al volumen agregado para los electrodos de platino y POSAI-316E, la gráfica obtenida, así como la determinación del V.P.E. por el método de la primera derivada.



V (ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316E
0	315	355
1	380	380
2	410	405
3	435	430
3.5	450	445
4	475	465
4.5	525	485
5	900	655
5.5	915	680
6	935	705
6.5	945	715
7	950	720
8	955	725
9	955	725
10	955	730

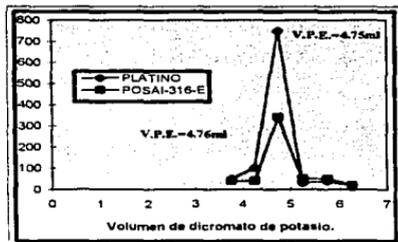
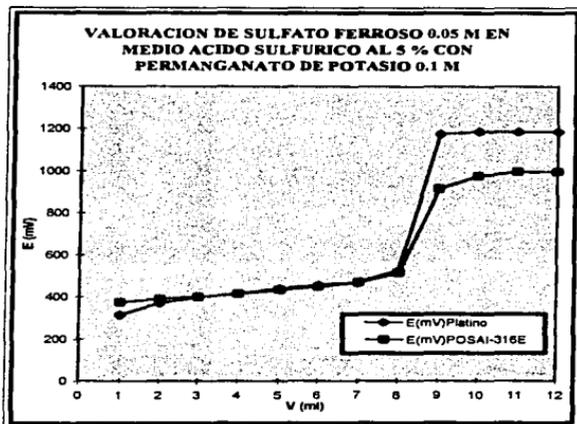


Figura 11. Valoracion de sulfato ferroso en medio acido sulfurico con dicromato de potasio utilizando el electrodo POSAI-316E.



V (ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316E
0	315	375
1	370	390
2	400	400
3	415	415
4	440	435
4.5	455	450
5	470	470
5.5	525	515
6	1175	915
7	1185	975
8	1185	995
9	1185	995
10	1185	995

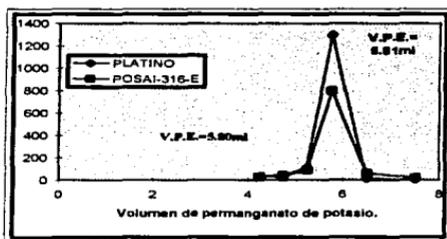
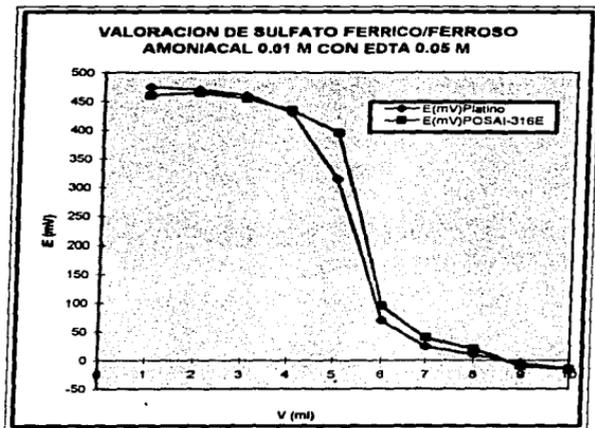


Figura 12. Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfurico con permanganato de potasio utilizando el electrodo POSAI-316E.



V (ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316E
0	475	460
1	470	465
2	460	455
3	430	435
3.5	315	395
4	70	95
4.5	25	40
5	10	20
6	-5	-10
7	-15	-15

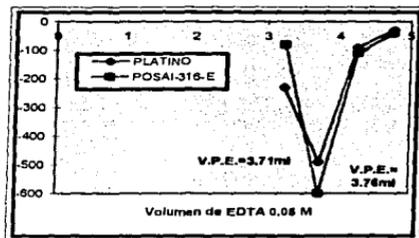
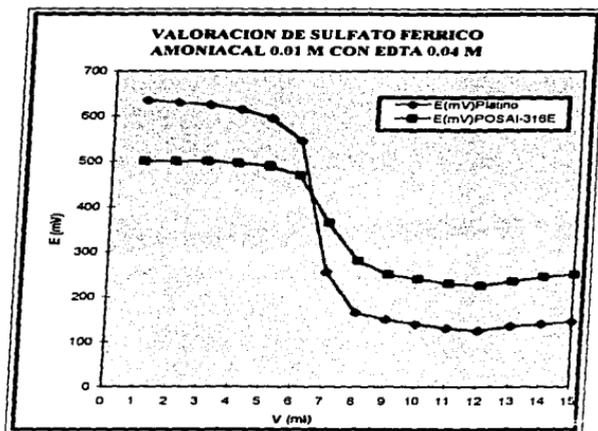


Figura 13. Valoración de sulfato ferrico/ferroso amoniacal con EDTA utilizando el electrodo POSAI-316E.



V (ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316E
0	635	500
1	630	500
2	625	500
3	615	495
4	595	490
5	545	470
5.5	255	365
6	165	280
6.5	150	250
7	140	240
8	130	230
9	125	225
10	135	235
11	140	245
12	145	250
13	145	255

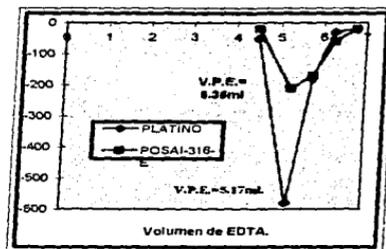
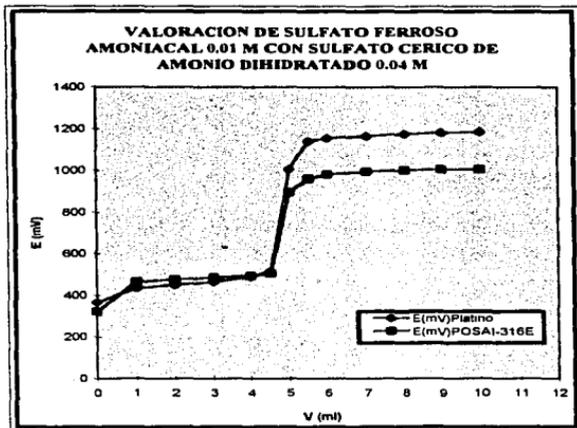


Figura 14. Valoración de sulfato ferrico amoniacal con EDTA utilizando el electrodo POSAI-316E.



V (ml)	E(mV)Platino	E(mV)POSAI-316E
0	365	320
1	435	465
2	450	475
3	465	485
4	490	495
4,5	515	505
5	1005	895
5,5	1140	960
6	1155	980
7	1165	995
8	1175	1000
9	1180	1005
10	1185	1005

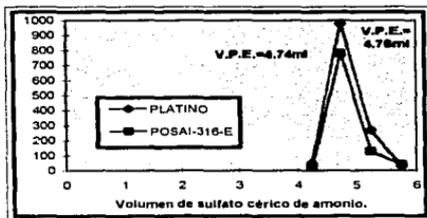


Figura 15. Valoracion de sulfato ferroso amoniacal con sulfato cerico de amonio dihidratado utilizando el electrodo POSAI-316E.

4.1.4 Etapa (d) Aplicación de los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E en el Colegio de Bachilleres.

4.1.4.1 Electrodo POSAI-316.

En la tabla 12 se muestra la evaluación del POSAI-316 y en la figura 16 un ejemplo de una de las valoraciones en la que se incluyen sus datos tabulados así como la gráfica de los mismos.

En la tabla 13 se muestran los resultados de ΔE y V.P.E. obtenido a partir de la primera, así como un análisis estadístico y en la figura 17 un ejemplo de una de las valoraciones realizadas en la cual se incluye: los valores tabulados de cada valor de potencial respecto al volumen agregado para los electrodos de platino y POSAI-316, la gráfica obtenida, así como la determinación del V.P.E. por el método de la primera derivada.

Valoración	n	b	m	β	r^2
1	24	794.968	-61.1287	0.9674	0.9908
2	24	634.3102	-47.8044	0.8075	0.9977
3	24	624.8369	-49.0039	0.8278	0.9978
Promedio	24	684.7050	-52.6457	0.8676	0.9954
σ	-	95.6079	7.3710	-	0.0040
% (DSR)	-	0.1396	14.0000	-	0.4029

Tabla 12. Evaluación del electrodo POSAI-316 en el Colegio de Bachilleres.

Valoración	ΔE (Platino)	ΔE (POSAI-316)	V.P.E. (Platino)	V.P.E. (POSAI-316)
1	280	100	5.31	5.38
2	295	90	5.26	5.32
3	315	80	5.26	5.32
4	340	100	5.25	5.29
Promedio	307.50	92.50	5.27	5.32
σ	25.98	9.57	0.028	0.040
% (DSR)	8.45	10.35	0.539	0.753

Tabla 13. Valoración de sulfato ferroso 0.1038 M con dicromato de potasio 0.0507 N con el electrodo POSAI-316.

pH	E. (mV)
2,3	720
2,4	670
2,45	650
2,6	630
2,7	610
2,9	600
3,2	580
3,6	560
4,6	510
5,8	440
6,3	410
6,5	380
6,7	370
6,9	375
7,1	360
7,4	340
7,5	330
7,9	320
8,2	280
9	250
10,1	200

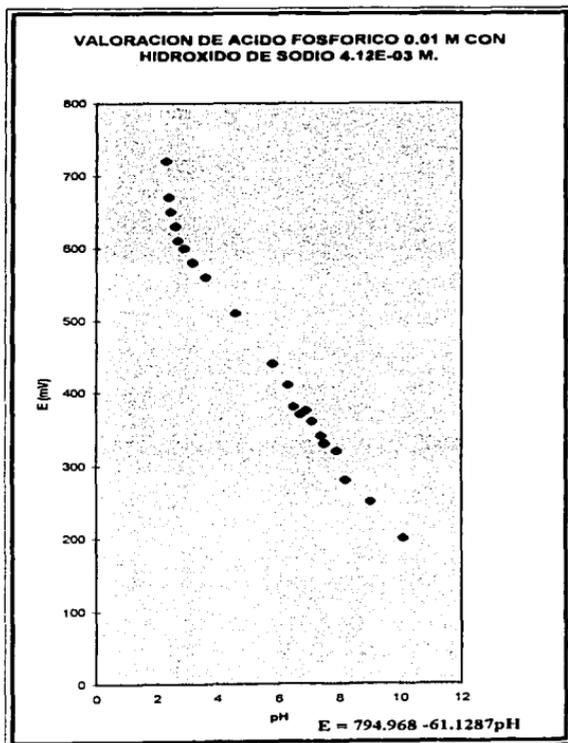
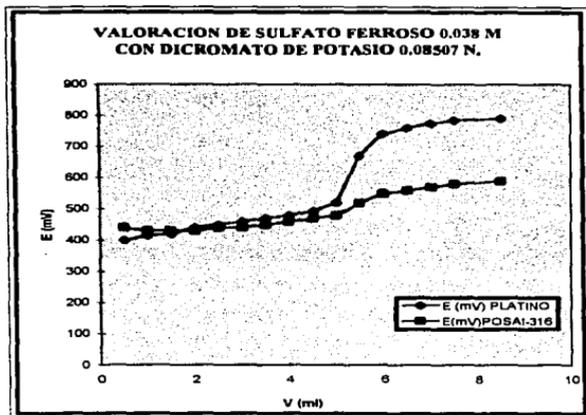


Figura 16. Evaluacion del electrodo POSAI-316 en el Colegio de Bachilleres.



V (ml)	E (mV) PLATIN	E (mV) POSAI-316
0.5	400	440
1	415	430
1.5	420	430
2	440	430
2.5	450	440
3	460	440
3.5	470	450
4	480	460
4.5	495	470
5	520	480
5.5	670	520
6	740	550
6.5	760	560
7	775	570
7.5	785	580
8.5	790	590

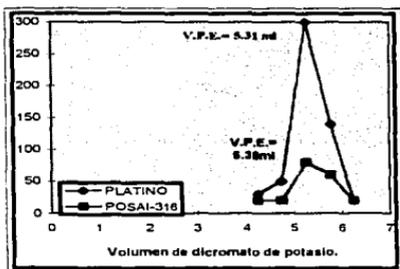


Figura 17. Valoración de sulfato ferroso con dicromato de potasio con el electrodo POSAI-316.

4.1.4.2 Electrodo POSAI-316E.

En la tabla 14 se muestra la evaluación del POSAI-316E y en la figura 18 un ejemplo de una de las valoraciones en la que se incluyen sus datos tabulados así como la gráfica de los mismos.

En las tabla 15 se muestran los resultados de ΔE y V.P.E. obtenido a partir de la primera derivada, así como un análisis estadístico y en la figura 19 un ejemplo de una de las valoraciones realizadas en la cual se incluye: los valores tabulados de cada valor de potencial respecto al volumen agregado para los electrodos de platino y POSAI-316E, la gráfica obtenida, así como la determinación del V.P.E. por el método de la primera derivada.

Valoración	n	b	m	β	r^2
1	20	884.6383	-60.3477	0.9806	.9986
2	20	832.4604	-60.3445	0.9806	.9986
3	20	817.7551	-60.3603	0.9804	.9974
Promedio	20	844.9513	-60.3508	0.9805	.9982
σ	-	35.1476	0.0084	-	.0007
% (DSR)	-	4.1597	0.0139	-	.0701

Tabla 14. Evaluación del POSAI-316E en el Colegio de Bachilleres.

Valoración	ΔE (Platino)	ΔE (POSAI-316-E)	V.P.E. (Platino)	V.P.E.(POSAI-316-E)
1	380	130	5.25	5.25
2	350	80	5.23	5.25
3	350	140	5.24	5.18
Promedio	360	116.67	5.24	5.22
σ	17.32	32.15	0.007	0.042
% (DSR)	4.81	27.55	0.145	0.802

Tabla 15. Valoración de sulfato ferroso 0.1038 M con dicromato de potasio 0.0507 N con el electrodo POSAI-316E.

pH	E (mV)
2,4	690
2,45	690
2,5	690
2,55	680
2,7	670
2,7	670
2,8	650
3	640
3,3	630
3,6	610
3,1	520
6	480
6,2	460
6,4	450
6,6	440
6,9	420
7,1	400
7,4	390
7,6	380
7,8	360
8,2	340

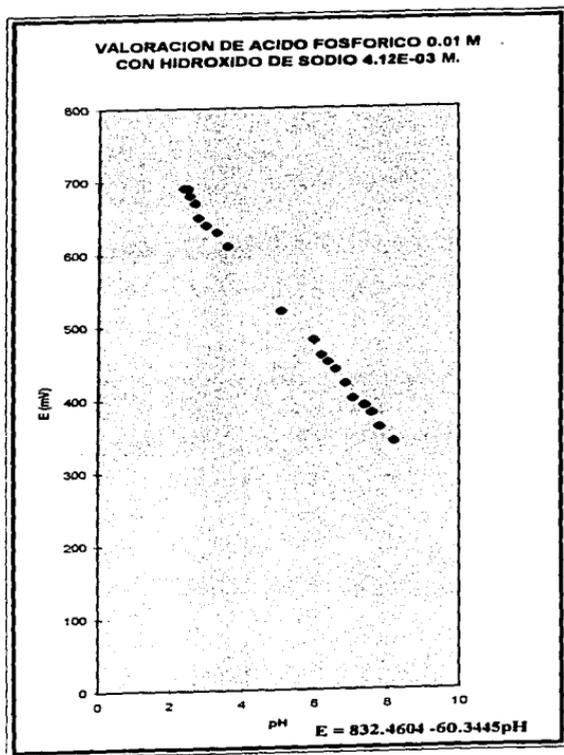
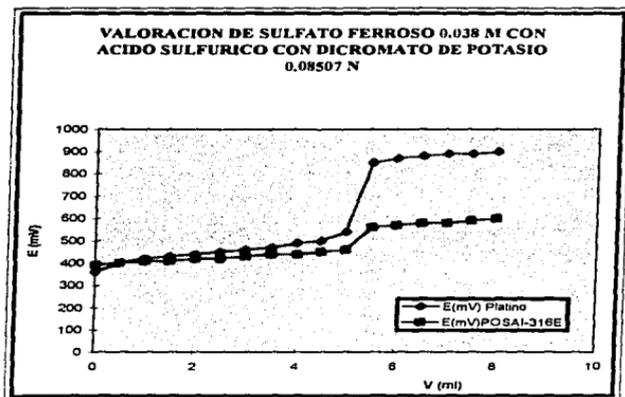


Figura 18. Evaluación del electrodo POSAI-316E en el Colegio de Bachilleres.



V (ml)	(mV) Platino	E(mV) POSAI-316E
0	360	390
0,5	400	400
1	420	410
1,5	430	410
2	440	420
2,5	450	420
3	460	430
3,5	470	440
4	490	440
4,5	500	450
5	540	460
5,5	850	560
6	870	570
6,5	880	580
7	890	580
7,5	890	590
8	900	600

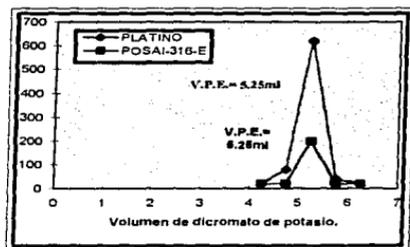


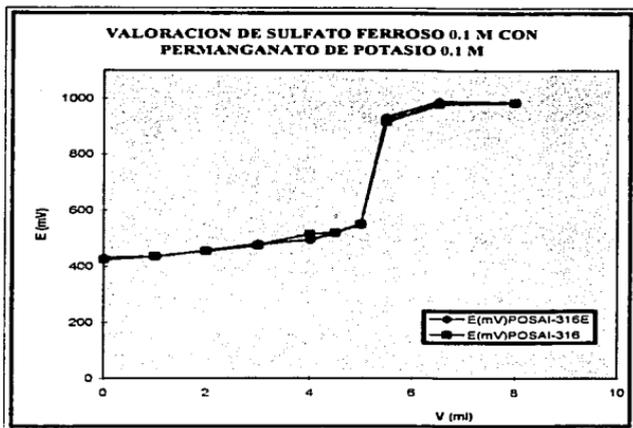
Figura 19. Valoracion de sulfato ferroso con dicromato de potasio con el electrodo POSAI-316E.

4.1.4.3 Electrodo POSAI-316 y electrodo POSAI-316E.

En las tabla 16 se muestran los resultados de ΔE y V.P.E. obtenido a partir de la primera derivada utilizando los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E, así como su análisis estadístico y en la figura 20 un ejemplo de una de las valoraciones realizadas en la cual se incluye: los valores tabulados de cada valor de potencial respecto al volumen agregado para los electrodos de platino y POSAI-316, la gráfica obtenida, así como la determinación del V.P.E. por el método de la primera derivada.

Valoración	$\Delta E(\text{POSAI-316E})$	$\Delta E(\text{POSAI-316})$	V.P.E.(POSAI-316E)	V.P.E.(POSAI-316)
1	605	625	5.39	5.41
2	470	460	5.38	5.38
3	770	870	5.38	5.40
4	665	535	5.39	5.37
Promedio	627.50	622.5	5.38	5.39
σ	125.20	178.26	0.003	0.018
% (DSR)	19.95	28.64	0.054	0.325

Tabla 16. Valoración de sulfato ferroso 0.1 M con permanganato de potasio 0.1 M con el electrodo POSAI-316 y POSAI-316E.



V (ml)	E(mV)POSAI-316E	E(mV)POSAI-316
0	430	425
1	435	435
2	455	455
3	480	475
4	495	515
4,5	520	520
5	550	550
5,5	930	915
6,5	990	980
8	985	985

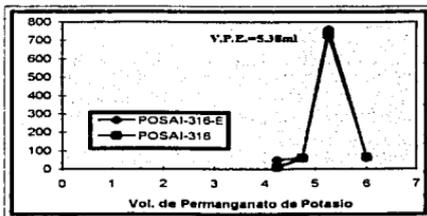


Figura 20. Valoracion de sulfato ferroso con permanganato de potasio con el electrodo POSAI-316 y POSAI-316E.

4.2 ANALISIS DE RESULTADOS.

4.2.1 Etapa (a) Elaboración y evaluación del electrodo POSAI-316.

Al trazar las gráficas de $E = f(\text{pH})$, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el intervalo de pH de 2 a 11. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen cerca de la línea recta de la función $E = f(\text{pH})$.

Los valores de la correlación r^2 , pendiente m y ordenada al origen b , que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 1 de la parte de resultados. Los resultados muestran, estadísticamente hablando, que existe una función lineal en el intervalo de pH de 2 a 11. La ecuación que describe la linealidad, es la siguiente:

$$E = .44723 - (0.06036 \pm 0.002787) \text{pH}$$

con un intervalo de confianza al 95 % de significancia de (ver anexo IIa)

$$P (-59.9984 \leq m \leq -60.7352)$$

Las correlaciones r^2 son mayores de 0.99 (ver tabla 1).

Debido a que el sistema POSAI-316 mantiene una respuesta de tipo nernstiana, este puede utilizarse como electrodo de trabajo.

Otro punto que resultó interesante fue el cálculo de la eficiencia del electrodo (ver anexo I) cuyo valor resultó ser mayor del 0.9 (ver tabla 1), lo cual significa que el electrodo POSAI-316 puede utilizarse para las valoraciones planteadas en la etapa (c).

4.2.2 Etapa (b) Elaboración y evaluación del electrodo POSAI-316E.

Al trazar las gráficas de $E = f(\text{pH})$, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el intervalo de pH de 2 a 11. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen cerca de la línea recta de la función $E = f(\text{pH})$.

Los valores de la correlación r^2 , pendiente m y ordenada al origen b , que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en las tabla 2 de la parte de resultados. Los resultados muestran, estadísticamente hablando, que existe una función lineal en el intervalo de pH de 2 a 11. La ecuación que describe la linealidad, es la siguiente:

$$E = 0.37674 - (0.06035 \pm 0.006517) \text{ pH}$$

con un intervalo de confianza al 95 % de significancia de (ver anexo IIa):

$$P (-60.3397 \leq m \leq -60.3619)$$

Las correlaciones r^2 son mayores de 0.99 (ver tabla 1).

Debido a que el sistema POSAI-316E mantiene una respuesta de tipo nernstiana, este puede utilizarse como electrodo de trabajo.

También se calculó la eficiencia del electrodo (ver anexo I) cuyo valor resultó ser mayor del 0.9 (ver tabla 1), lo cual significa que el electrodo POSAI-316 puede utilizarse para las valoraciones planteadas en la etapa (c).

4.2.3 Etapa (c) Valoraciones potenciométricas en donde intervengan el Fe(II) y Fe(III) utilizando los sistemas de POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos indicadores redox.

Al realizar las valoraciones redox se observa que los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E tuvieron un comportamiento semejante al electrodo de platino, ya que tales electrodos permiten determinar el volumen de punto de equivalencia con un grado de confiabilidad del 95 % (ver anexo II.b).

Por otra parte, puede apreciarse una diferencia en el salto de potencial (Δ) en los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E con respecto al electrodo de platino en todas las valoraciones redox exceptuando la valoración de Fe(III)/Fe(II). Se cree que esto puede deberse a la formación de muros en las gráficas de intensidad-potencial lo cual podría ser tema de investigaciones futuras.

Respecto a la valoración de Fe(III)/Fe(II) se observa que se sobreponen los ΔE esto se debe a que la reacción es de tipo complejométrica, por lo que el potencial va variando en la misma proporción sin considerar el electrodo que se utilice. En este caso deberían observarse dos puntos de equivalencia pero no es así, ya que se cree que como la película de óxido está compuesta por Fe(II) en su exterior, no es posible formar el par con el mismo Fe(II), correspondiente al segundo punto de equivalencia.

Cabe mencionar que por las características de la película pasiva sobre el acero el electrodo POSAI-316 tiene respuestas más lentas en las valoraciones redox que el electrodo de platino. Por otra parte, al efectuar el proceso de electropulido el electrodo se vuelve más inerte haciendo que la película de óxido se adhiera con mayor uniformidad esto hace que el electrodo POSAI-316E tenga una respuesta, en tiempo, parecida al electrodo de platino.

4.2.4 Etapa (d) Aplicación de los POSAI-316 y POSAI-316E en el colegio de Bachilleres.

4.2.4.1 Electrodo POSAI-316.

Al trazar las gráficas de $E = f(\text{pH})$, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el intervalo de pH de 2 a 11. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen cerca de la línea recta de la función $E = f(\text{pH})$.

Los valores de la correlación r^2 , pendiente m y ordenada al origen b , que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 12 de la parte de resultados. Los resultados muestran, estadísticamente hablando, que existe una función lineal en el intervalo de pH de 2 a 11, donde las correlaciones r^2 son mayores de 0.99 (ver tabla 12).

La ecuación que describe la linealidad, es la siguiente:

$$E = 0.684 - (0.052645 \pm 0.00737) \text{ pH}$$

con un intervalo de confianza al 95 % de significancia de (ver anexo IIa):

$$P (-42.9003 \leq m \leq -62.3911)$$

Debido a que el sistema POSAI-316 mantiene una respuesta de tipo nernstiana, este puede utilizarse como electrodo de trabajo.

También se calculó la eficiencia del electrodo (ver anexo I) cuyo valor resultó ser mayor del 0.8 (ver tabla 12), lo cual significa que a pesar de no tener una experiencia en el trabajo de estos sistemas es posible elaborar un electrodo POSAI-316 que pueda utilizarse en valoraciones donde interviene el hierro.

Por otra parte, respecto a la valoración de sulfato ferroso con dicromato de potasio, el V.P.E. promedio para el platino es de 5.27 ml., mientras que para el electrodo POSAI-316 el V.P.E. es de 5.32 ml. (Ver tabla 13). Del análisis estadístico efectuado, anexo IIb, se verifica que ambos electrodos dan en promedio el mismo resultado.

4.2.4.1 Electrodo POSAI-316E.

Al trazar las gráficas de $E = f(\text{pH})$, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el intervalo de pH de 2 a 11. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen cerca de la línea recta de la función $E = f(\text{pH})$.

Los valores de la correlación r^2 , pendiente m y ordenada al origen b , que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 14 de la parte de resultados. Los resultados muestran, estadísticamente hablando, que existe una función lineal en el intervalo de pH de 2 a 11, donde las correlaciones r^2 son mayores de 0.99 (ver tabla 14).

La ecuación que describe la linealidad, es la siguiente:

$$E = 0.8449 - (0.06035 \pm 0.0000084) \text{ pH}$$

con un intervalo de confianza al 95 % de significancia de (ver anexo IIa):

$$P (-60.3397 \leq m \leq -60.3619)$$

Debido a que el sistema POSAI-316E mantiene una respuesta de tipo nernstiana, este puede utilizarse como electrodo de trabajo.

También se calculó la eficiencia del electrodo (ver anexo I) cuyo valor resultó ser mayor del 0.98 (ver tabla 14), por lo que es posible utilizarse como electrodo indicador redox en valoraciones donde interviene el hierro.

Por otra parte, respecto a la valoración de sulfato ferroso con dicromato de potasio, el V.P.E. promedio para el platino es de 5.24 ml., mientras que para el electrodo POSAI-316 el V.P.E. es de 5.22 ml. (Ver tabla 15). Del análisis estadístico efectuado, anexo IIb, se verifica que ambos electrodos dan en promedio el mismo resultado.

4.2.4.3 Electrodo POSAI-316 y POSAI-316E.

Esta valoración se efectuó con el fin de comparar el comportamiento de los electrodos, observando que los dos electrodos poseen el mismo comportamiento respecto al ΔE , obteniendo un grado de confiabilidad del 95 % respecto a los V.P.E.

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES.

Al determinar la eficiencia electromotriz de los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E se comprueba que fue correcta la elaboración de los mismos.

Las valoraciones potenciometricas llevadas a cabo demostraron que los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E, pueden utilizarse como electrodos indicadores redox alternativos al de platino, en las cuantificaciones en las que estén involucrados los iones de Fe (II) y Fe (III).

Los sistemas de POSAI-316 y POSAI-316E dan resultados equivalentes al electrodo de platino con un grado de confiabilidad del 95 % , además de que el electrodo POSAI-316-E da respuestas en tiempo semejantes al electrodo de platino, mientras que el electrodo POSAI-316 da respuestas, aproximadamente, tres veces mas lentas con respecto al electrodo de platino.

Analizando los resultados de los electrodos de POSAI-316-E y POSAI-316, se observa que la diferencia de las desviaciones estándar para determinar el V.P.E., en las valoraciones potenciometricas realizadas, es menor del 5 % , por lo que se puede afirmar que se obtienen resultados estadísticamente equivalentes.

Con respecto a los ΔE se puede observar que las desviaciones estándar relativas son valores altos comparados a los de V.P.E. esto se debe a que los electrodos POSAI tienen una zona electroactiva menor que la del platino ya que la película de oxido se ataca antes que el platino. En la valoración de Fe (II)/Fe(III) con EDTA, el comportamiento de los electrodos POSAI es muy semejante al de platino ya que se logra una sobreposición de las curvas, esto es porque la valoración es complejométrica y la medida del potencial es solo el método indicador; sin embargo, esto se deja a consideración para un estudio mas profundo.

Después de las valoraciones realizadas se puede concluir que el posible ion que actúa externamente en la película de óxido que cubre a la barra de acero es el Fe (II), esto se respalda en las valoraciones que se hicieron de Fe (III) solo en la solución por valorar y Fe (II) solo en otra solución, de las cuales solamente se detectó un ΔE cuando se tiene en solución el Fe(III), cabe mencionar que solo se logra con el POSAI-316E, esto se cree que se debe a que el fenómeno de electropulido provoca una superficie más homogénea (las irregularidades desaparecen) y la capa de óxido se adhiere en forma más uniforme y que a su vez la película de óxido permita más fácilmente el paso de los electrones por el efecto túnel.

Respecto a los maestros del Colegio de Bachilleres, a pesar de que no poseían experiencia previa en la elaboración, evaluación y uso de las POSAI-316 en sus dos modalidades se obtuvieron buenos resultados en la fabricación y uso de las POSAI, lo que permite concluir que estos sistemas pueden ser utilizados sin dificultad en este tipo de centros educativos.

Por último, se concluye que los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E han demostrado que pueden utilizarse como electrodos indicadores redox en valoraciones donde interviene el hierro, además de que es más económico y fácilmente reproducible comparado con el alto costo del electrodo de platino.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Harris, Daniel . *Análisis Químico Cuantitativo*. 3a. Edición. Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1992. P p 301
2. Serjeant. *Potentiometry and Potentiometry Titrations*. Wiley, 1984 , New York. P.p. 74-132.
3. Skoog, Douglas. *Análisis Instrumental*. 4. Edición. Editorial Mc Graw Hill, 1994. P.p. 571-578.
4. Van Houdt, Paulus et.al. *Iridium Oxide pH Microelectrode. Biotechnology and Bioengineering*. Vo.. 40. P.p. 601-608.
5. Hitchman Michael and Subramaniam Ramanathan. *Evaluation of Iridium Oxide Electrodes Formed by Potential Cycling as pH Probes*. Analyst, January 1988. Vol. 113. P.p. 35-39.
6. Maldonado Martínez, Adrián Alfonso. *Tratamiento Térmico de Acero Inoxidable tipo 304 y Acero Inoxidable tipo 316 para la Elaboración de un Electrodo de Estado Sólido Selectivo de Protones*. Tesis de Licenciatura I.Q. FESC-UNAM, 1992
7. Carrasco Suárez, Miguel Ángel. *Tratamiento Químico de un Acero Inoxidable para la Construcción de un Electrodo de Estado Sólido Selectivo de Protones*. Tesis de Licenciatura, I.Q. FESC-UNAM, 1991.
8. Samano Osuna, Rosalba Euridice. *Aplicación de las Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable 316 para la Elaboración de Ocho Curvas de Valoración Acido-Base*. Tesis de Licenciatura, I.Q. FESC-UNAM 1991.

9. Pineda Gaona, Esperanza. *Elaboración de dos Electrodo de Estado Sólido, uno Selectivo para Cloruros y otro a Yoduros*. Tesis de Licenciatura. I.Q. FESC-UNAM, 1991
10. Rosales Valdez Genaro *Estudio Potenciométrico del ácido Fluorhídrico: solo, en presencia de nitrato de magnesio y en presencia de nitrato de litio*. Tesis de Licenciatura. I.Q. FES-C UNAM, 1996
11. Reyes Colín, Miguel Ángel. *Aplicaciones de las Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable 316 (POSAI-316) como electrodo de referencia, como electrodo indicador en la cuantificación de $FeSO_4$ en H_2SO_4 con $K_2Cr_2O_7$ como valorante*. Tesis de Licenciatura I.Q. FESC-UNAM, 1994
12. García Gómez, Francisco, José de J. Pérez Saavedra. Socorro Marques Vargas. *Películas de Óxidos Sobre Acero Inoxidable tipo 316 (POSAI-316) como Electrodo Indicador de pH en Medio no Acuoso*. Revista de la Sociedad Química de México, volumen 41/1997.
13. West, John M. *Corrosión y Oxidación*. Ed. Limusa México, 1990
14. Nomura K., and Ujihira Y *Response of Oxide Films Stainless Steel as a pH Sensor* Anal. Chem. 1988,60, 2564-2567
15. Fedotiev N.P. *Electropulido y Anodización de Metales*. Editorial Gustavo Gill S.A., Barcelona, España.
16. Ramette, Richard W. *Equilibrio y Análisis Químico*. De. Fondo Interamericano. 1983. p.369-375.
17. Walpole, E., Ronald. *Probabilidad y Estadística* Ed Mac. Graw-Hill. México, 1992. p. 514.

ANEXO I. CALCULO DE LA EFICIENCIA DE LOS ELECTRODOS.⁽¹⁹⁾

Parte de la evaluación de los electrodos POSAI-316, implica el cálculo de β la cual se considera como la eficiencia electromotriz. Se representa en la siguiente ecuación:

$$E = E_o + \beta (0.592) \text{ pH} + E_j$$

en donde E_j es el potencial que se establece cuando la solución de pH desconocido hace contacto con la solución interna del electrodo de referencia por la vía de la fibra porosa; es el potencial de empalme. Debido a que E_j es desconocido, se ignora por necesidad, pero con el reconocimiento de que por cada milivolt en el valor para E_j , hay un error en el cálculo del pH de ≈ 0.02 unidad de pH.

Por lo que en base a lo anterior, obteniendo la m en la ecuación de Nernst se calcula la β del electrodo.

$$m = \beta (0.0592)$$

$$\beta = m / 0.0592$$

considerando el intervalo de pH en el cual fue obtenida la regresión.

ANEXO II. ASPECTOS ESTADISTICOS.

IIa. Intervalo de confianza de la pendiente nernstiana m .

Se realizó un estudio estadístico, del intervalo de confianza de la pendiente nernstiana m , para las valoraciones ácido-base realizadas en la evaluación de los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E, con un nivel de significancia del 95 %.

El intervalo de confianza en donde cae el valor de la pendiente nernstiana m , para los electrodos POSAI-316 y POSAI-316E, está definido por:

$$P (X + e \leq m \leq X - e)$$

Para los valores de las pendientes de tipo nernstiano obtenidas:
donde x_i es la pendiente nernstiana obtenida.
 σ es la desviación estándar de las x_i .

$$e = t_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

$t_{\alpha/2}$ es la t de student que se obtiene de tablas⁽¹⁷⁾ con los valores de $\gamma = n-1$ grados de libertad y nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Electrodo POSAI-316 .

Se consideran los datos de la tabla 1, donde:

$$n = 3$$

$$X = -60.3668$$

$$t_{\alpha/2} = 2.290$$

$$\sigma = 0.2787$$

$$e = 0.3684$$

de lo anterior se deduce, que el intervalo de confianza al 95% de significancia, para la pendiente nernstiana m , del sistema POSAI-316, es:

$$P (-60.3668 + 0.3684 \leq m \leq -60.3668 - 0.3684)$$

$$P (-59.9984 \leq m \leq -60.7352)$$

Electrodo POSAI-316E .

Se consideran los datos de la tabla 2, donde:

$$n = 3$$

$$X = -58.8988$$

$$t_{\alpha/2} = 2.290$$

$$\sigma = 0.6517$$

$$e = 0.8616$$

de lo anterior se deduce, que el intervalo de confianza al 95% de significancia, para la pendiente nernstiana m , del sistema POSAI-316, es:

$$P (-58.8988 + 0.8616 \leq m \leq -58.8988 - 0.8616)$$

$$P (-58.0372 \leq m \leq -59.7604)$$

Colegio de Bachilleres.

Electrodo POSAI-316

Se consideran los datos de la tabla 12, donde:

$$n = 3$$

$$\bar{X} = -52.6457$$

$$t_{\alpha/2} = 2.290$$

$$\sigma = 7.3710$$

$$e = 9.7454$$

de lo anterior se deduce, que el intervalo de confianza al 95% de significancia, para la pendiente nernstiana m , del sistema POSAI-316, es:

$$P (-52.6457 + 9.7454 \leq m \leq -52.6457 - 9.7454)$$

$$P (-42.9003 \leq m \leq -62.3911)$$

Electrodo POSAI-316E.

Se consideran los datos de la tabla 14, donde:

$$n = 3$$

$$\bar{X} = -60.3508$$

$$t_{\alpha/2} = 2.290$$

$$\sigma = 0.0084$$

$$e = 0.0111$$

de lo anterior se deduce, que el intervalo de confianza al 95% de significancia, para la pendiente nernstiana m , del sistema POSAI-316, es:

$$P (-60.3508 + 0.0111 \leq m \leq -60.3508 - 0.0111)$$

$$P (-60.3397 \leq m \leq -60.3619)$$

Iib. Prueba de hipótesis para los sistemas POSAI-316 y POSAI-316E como electrodos indicadores redox.

Para averiguar si existe una diferencia significativa en la cuantificación de Fe (II) y Fe (III) con los electrodos POSAI-316/POSAI-316E y el electrodo de platino en las alicuotas valoradas, se realizó una prueba de hipótesis empleando el caso de muestras apareadas, por parejas o por bloques. Sabiendo que la población en ambos casos es normal; se prueba con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$, si los dos métodos de análisis dan en promedio el mismo resultado ($\mu_1 = \mu_2$) donde la hipótesis nula H_0 , se prueba contra la hipótesis alternativa H_1 .

H_0 : No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis.

$$H_0: \mu_D = 0 \quad (\mu_1 = \mu_2).$$

H_1 : Hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis.

$$H_1: \mu_D \neq 0 \quad (\mu_1 \neq \mu_2).$$

Se rechaza si $-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2}$ donde:

$t_{\alpha/2}$ es la t de student que se obtiene de tablas con $\gamma = n-1$ grados de libertad y nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

$$t_c = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{sp^2}{n_1} + \frac{sp^2}{n_2}}}$$

$$sp^2 = \frac{(n_1 - 1) \sigma_1^2 + (n_2 - 1) \sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

De la bibliografía⁽¹⁹⁾ se obtiene: $t_{\alpha/2}$ a partir de los valores de γ y $\alpha/2$.

Electrodo POSAI-316.

Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con dicromato de potasio.

De la tabla 3 se toman los resultados:

	Platino	POSAI-316
n	6	6
X	4.72	4.82

$$\alpha = 0.05$$

$$t_{\alpha} = 1.3403$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 1.3403 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con permanganato de potasio.

De la tabla 4 se toman los resultados:

	Platino	POSAI-316
n	6	6
X	4.29	5.31

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.19$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.19 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

“No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis”

Valoración de sulfato ferroso amoniacal con sulfato cérico de amonio dihidratado.

De la tabla 5 se toman los resultados:

	Platino	POSAI-316
n	6	6
X	4.80	4.82

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.0674$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.0674 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

“No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis”

Valoración de sulfato férrico amoniacal/sulfato ferroso amoniacal con EDTA.

De la tabla 6 se toman los resultados:

	Platino	POSAL-316
n	6	6
X	3.76	3.88

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.9784$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces: $-1.8125 < 0.9784 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Electrodo POSAL-316E.**Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con dicromato de potasio.**

De la tabla 7 se toman los resultados:

	Platino	POSAL-316
n	6	6
X	4.72	4.82

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.228$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.228 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con permanganato de potasio.

De la tabla 8 se toman los resultados:

	Platino	POSAI-316
n	6	6
\bar{X}	5.44	5.50

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.19$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.19 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Valoración de sulfato ferroso amoniacal con sulfato cérico de amonio dihidratado.

De la tabla 9 se toman los resultados:

	Platino	POSAL-316
n	6	6
X	4.80	4.82

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.1378$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.1378 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Valoración de sulfato férrico amoniacal con EDTA.

De la tabla 10 se toman los resultados:

	Platino	POSAL-316
n	6	6
X	5.17	5.18

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.4977$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

ESTA TESIS DEBE
SER DE LA BIBLIOTECA

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.4977 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2)$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Valoración de sulfato férrico amoniacal/sulfato ferroso amoniacal con EDTA.

De la tabla 11 se toman los resultados:

	Platino	POSAI-316
n	6	6
X	3.62	3.71

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.4977$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.4977 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2)$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Colegio de Bachilleres.

Electrodo POSAI-316

Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con dicromato de potasio.

De la tabla 13 se toman los resultados:

	Platino	POSAI-316
n	6	6
\bar{X}	5.27	5.32

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.65$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.65 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Electrodo POSAI-316E

Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con dicromato de potasio.

De la tabla 15 se toman los resultados:

	Platino	POSAI-316
n	6	6
\bar{X}	5.24	5.22

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.1308$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.1308 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"

Electrodo POSAI-316 y POSAI-316E.

Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con permanganato de potasio.

De la tabla 16 se toman los resultados:

	Platino	POSAI-316
n	6	6
\bar{X}	5.38	5.38

$$\alpha = 0.05$$

$$t_c = 0.1342$$

$$t_{\alpha/2} = 1.8125$$

Por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-1.8125 < 0.1342 < 1.8125$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

$$H_0: \mu_D = 0 (\mu_1 = \mu_2).$$

"No hay diferencia entre los dos electrodos utilizados para el análisis"