



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**SEPARACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIERRO (III) Y
NÍQUEL (II) EN EL ACERO ESPECIAL 304**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

JORGE ABRAHAM MORALES PÉREZ

ASESOR: DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA

COASESORA: Q. SONIA RINCÓN ARCE

CAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Separación y Cuantificación de Hierro (III) y Níquel (II) en el acero especial 304.

Que presenta el pasante: **Jorge Abraham Morales Pérez**

Con número de cuenta: 410060351 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 07 de Marzo de 2016.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	<u>Dr. José de Jesús Pérez Saavedra</u>	
VOCAL	<u>Dr. Ricardo Paramont Hernández García</u>	
SECRETARIO	<u>M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
1er. SUPLENTE	<u>Dra. María Guillermina Rivera Martínez</u>	
2do. SUPLENTE	<u>M en C. Gabriel Israel Nava Nabté</u>	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

Dedicatorias

Este trabajo está dedicado a:

Mis abuelos Raquel y Rigoberto quienes me han apoyado y brindado amor. Gracias por todas sus enseñanzas a lo largo de mi vida y ver por mí siempre.

A mi familia por apoyarme en cada momento bueno o malo, por sus consejos y motivación. Sin ustedes no habría culminado esta carrera

Agradecimientos

A mis padres, que con su ejemplo me han motivado a ser una mejor persona y no rendirme en mi lucha por alcanzar mis metas y sueños. Gracias por todo el apoyo y dedicación que han tenido conmigo en todo el trascurso de mi formación profesional.

Al Dr. José de Jesús Pérez Saavedra, por ser mi profesor, tutor y amigo. Gracias por todas las tardes de enseñanzas y conocimientos.

A la Q. Sonia Rincón Arce, por ser mi profesora, tutora y amiga. Gracias por todos los consejos que me guiaron a tomar las mejores decisiones.

A Indra, gracias por ser mi mejor amiga, compañera de clase y todos los momentos inmemorables; Sé que nos espera grandes triunfos.

A la UNAM, mi alma mater, gracias por darme las herramientas para poder formarme como profesional; sin duda alguna es la mejor universidad de todo México.

A la FES Cuautitlán, que fue mi segunda casa, donde aprendí el valor del esfuerzo y perseverancia.

A Indra, Andrea, Carlos, Rox, Quero, Ottmar, Alexys y Pepe, por compartir tantos momentos conmigo. Gracias por estar en todo momento y aceptarme como su amigo.

A mi generación IQ 39, no pude pedir mejor grupo de compañeros y amigos, los extrañaré.

A la familia Becerril, gracias por todo lo que me han brindado durante mi estancia en México y por su gran apoyo incondicional.

A mis sinodales, gracias por su paciencia, apoyo y consejos.

A mis profesores, sin ustedes esta titulación no se hubiera llevado a cabo. Gracias a cada uno por los conocimientos que me transmitieron y que hoy me sirven como la mejor herramienta para ser lo mejor que puedo ser.

A Draucin Jiménez Celi, por proporcionar el material de vidrio y poder hacer factible esta tesis

A PAPIME que con su ayuda pude terminar esta tesis, gracias.

Indice: Temático

Objetivos.....	1
Capítulo 1: Introducción.....	1
Capítulo 2: Marco Teórico.....	3
2.1 Propiedades del acero especial.....	3
2.2 Clasificación del acero especial.....	3
2.3 Diagramas de $pM' = f(\text{pH})$	5
2.4 Identificación de níquel (II), cromo (III) y hierro (III)	8
2.4.1 Níquel (II)	8
2.4.2 Hierro (III)	9
2.4.3 Cromo (III)	11
2.5 Cuantificación de níquel (II) y hierro (III)	12
2.5.1 Níquel (II)	12
2.5.2 Hierro (III)	14
Capítulo 3: Metodología.....	17
3.1 Ataque del acero especial 304.....	17
3.2 Separación de hierro (III), cromo (III) y níquel (II)	18
3.3 Preparación de soluciones.....	19
3.4 Pruebas de Identificación.....	20
3.5 Cuantificación de hierro (III) y níquel (II)	21
3.5.1 Hierro (III)	21
3.5.2 Níquel (II)	21
Capítulo 4: Resultados.....	22
4.1 Pruebas de identificación.....	22
4.2 Cuantificación de hierro (III) y níquel (II)	23
4.2.1 Hierro (III)	23
4.2.2 Níquel (II)	24
Capítulo 5: Análisis de Resultados	25

5.1. Análisis de pruebas de identificación para el hierro (III), cromo (III) y níquel (II)	25
5.1.1. Hierro (III)	25
5.1.2. Cromo (III)	25
5.1.3. Níquel (II)	25
5.2. Análisis de la cuantificación para el hierro (III) y níquel (II)	26
5.2.1. Hierro (III)	26
5.2.2. Níquel (II)	28
5.3. Aproximación de la cantidad de cromo (III)	29
Capítulo 6: Conclusiones.....	31
Capítulo 7: Referencias.....	32
Anexo.....	34
A.1. Tabla de material, equipo y reactivos utilizados.	34
A.2. Cálculos Teóricos.	34
A.3. Cálculos Experimentales.....	35
A.4. Construcción de los diagramas $pM' = f(pH)$	36
A.5 Escalas de Zona de Predominio.....	42
A.6 Estandarización de soluciones.....	43
A.7 Hoja de especificaciones para el acero especial 304.....	46

Índice: Figuras y tablas

Figura 1. Diagrama de fases para el sistema binario hierro-carbono.....	4
Figura 2. Diagrama de zona de predominio para el hierro (III) y sus hidroxocomplejos a diferentes pH.....	5
Figura 3. Diagrama de zona de predominio para el cromo (III) y sus hidroxocomplejos a diferentes pH.....	6
Figura 4. Diagrama de zona de predominio para el níquel (II) y sus hidroxocomplejos a diferentes pH.....	6
Figura 5. Diagrama de zona de predominio para el hierro (III), cromo (III) y níquel (II)	7
Figura 6. Ilustración de la formación del complejo ejemplificando con cobre (II)-EDTA.....	8
Figura 7. Diagrama de zona de predominio para el sistema níquel (II)-dimetilgioxima a diferentes pH.....	9
Figura 8. Diagrama de zona de predominio para el sistema hierro (III)-tiocianato a diferentes pH.....	10
Figura 9. Diagrama de zona de predominio para el sistema cromo (II)-EDTA a diferentes pH.....	11
Tabla 1. Especies presentes en la cuantificación de níquel (II) a pH de 5.5.....	13
Tabla 2. Especies presentes en la cuantificación de hierro (III) a pH de 2.4.....	15
Figura 10. Imágenes para el ataque del acero especial 304.....	17
Figura 11. Imágenes para la separación de hierro (III), cromo (III) y níquel (II)	18
Figura 12. Diagrama de flujo de la preparación de la solución A y B.....	19
Figura 13. Diagrama de flujo de la preparación de la solución C.....	20
Tabla 3. Esquema para las pruebas de identificación de hierro (III), cromo (III) y níquel (II)	20
Figura 14. Prueba de identificación de hierro (III) en la solución A y C.....	22
Figura 15. Prueba de identificación de cromo (III) en la solución A y C.....	22
Figura 16. Prueba de identificación de níquel (II) en la solución A y C.....	23
Tabla 4. Volumen agregado de EDTA 0.01 M y potencial obtenido para la valoración de hierro (III) en presencia de hierro (II) con EDTA a pH de 2.4.....	23
Tabla 5. Resultados para la valoración por retroceso de níquel (II) a pH de 5.5.....	24
Figura 17. Potencial contra volumen agregado de EDTA 0.01 M en presencia de hierro (II) a pH de 2.4.....	26
Figura 18. Segunda derivada contra volumen agregado de EDTA 0.01 M.....	27
Figura 19. Acercamiento de la segunda derivada contra volumen agregado de EDTA 0.01 M.....	27
Tabla 6. Concentración experimental obtenida y su comparación con la teórica del hierro (III).....	28
Tabla 7. Concentración experimental obtenida y su comparación con la teórica del níquel (II).....	28

Tabla 8. Masa aproximada y su comparación con la teórica del cromo (III).....	30
Figura A.6.1. Curva de valoración para el hidróxido de sodio con ácido clorhídrico 0.01 M.....	43
Figura A.6.2. Curva de valoración para el EDTA con hidróxido de sodio 0.00985 M.....	44

Objetivos

Separar hierro (III) y níquel (II) en el acero especial 304 utilizando los diagramas de zonas de predominio para su posterior cuantificación.

Cuantificar hierro (III) y níquel (II) en acero especial 304 por medio de valoraciones complejométricas para aplicar los métodos de cuantificación en la docencia.

Capítulo 1: Introducción

El análisis de sustancias en la industria tiene diferentes niveles de dificultad que van desde soluciones que se pueden cuantificar rápidamente, hasta sólidos que necesitan un tratamiento. Tomando como ejemplo el proceso CT – ACETICATM, el cual es la producción de ácido acético a partir de metanol y monóxido de carbono.⁶ Dígase que se requiere conocer la concentración de ácido acético que se está produciendo como parte de control de calidad, el método más rápido es realizar una valoración ácido-base para determinar la concentración del ácido y de esa forma aprobar o rechazar el lote. Por otro lado, están las cuantificaciones de los sólidos, que usualmente son más complicadas. Si el sólido es soluble, se puede hacer una valoración volumétrica, pero si se trata de una aleación o un metal, el método de cuantificación y preparación se vuelve más complejo. El sólido necesitará ser disuelto en un volumen conocido para poder ser cuantificado, y es ahí donde entra la parte de la ingeniería.

Como ingenieros químicos se debe tener un amplio conocimiento de los tipos de aleaciones que se pueden utilizar a nivel industrial, principalmente los aceros especiales (acero inoxidable). La compatibilidad de las aleaciones con la sustancia que va a transportar o almacenar debe ser la adecuada, ya que de no ser así el equipo, instrumentación o tubería puede deteriorarse. Por ejemplo, la serie 300 se utiliza para equipos de proceso como reactores, tanques, intercambiadores de calor, hornos, centrifugas, moliendas, bombas y torres.⁵ Mientras que la serie 400 se utiliza para válvulas, flechas de bombas, inyectores, tubería, partes de quemadores y conectores.⁵ Junto con este conocimiento, el ingeniero químico debe tener la habilidad de poder cuantificar aleaciones de cromo-níquel, cromo-molibdeno, hierro-carbón, hierro-zinc, aluminio, magnesio, titanio y acero especial por métodos analíticos (gravimetría o volumetría) o por técnicas avanzadas (absorción atómica o emisión atómica).¹⁶

Cada aleación para su análisis, requiere de un tratamiento en especial; el tratamiento de las aleaciones de aluminio difiere de las aleaciones de titanio. Las aleaciones de aluminio pueden ser tratadas con ácido clorhídrico concentrado y peróxido de hidrogeno al 30%, mientras que las aleaciones de titanio deben ser tratadas con ácido fluorhídrico al 48% y ácido nítrico concentrado.¹⁴ Una vez tratada la muestra se debe analizar si los iones metálicos serán separados o si se puede cuantificar sin la necesidad de una separación. Existen diversos tipos de técnicas de separación, los cuales incluyen precipitación, agentes quelantes, cromatografía de intercambio iónico y electrodeposición.² Dependiendo de los iones metálicos presentes y el equipo disponible se puede llevar a cabo la separación selectiva de ellos. Por último, está la parte de cuantificación en la cual el método dependerá del ion metálico; como una valoración espectrofotométrica para el cobre (II) o un análisis gravimétrico para el níquel (II).

En esta tesis se trabajó con acero especial 304, el cual se disuelve en agua regia y dependiendo de la concentración de los iones se pueden cuantificar. El método de separación será por precipitación con hidróxido de sodio utilizando como herramienta los diagramas de zona de predominio para el hierro (III), níquel (II) y cromo (III). Dichos diagramas proporcionaran información sobre el pH de precipitación de cada ion metálico. Los métodos analíticos aplicados son volumétricos ya que son fáciles de instrumentar y de reproducir; asimismo, no requieren de equipos sofisticados o de costos elevados para la cuantificación.

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1. Propiedades del acero especial

El acero especial es una aleación de metales compuesto por hierro, cromo, níquel, manganeso, y en algunos casos cobre, titanio o molibdeno. El níquel y el manganeso ayudan a estabilizar la estructura cristalina de la austenita y aumentan la ductilidad del acero especial. Mientras que el cromo es el elemento principal que le da la característica al acero especial de ser resistente a la corrosión.¹ El cromo al estar en contacto con el oxígeno se oxidará y formará una delgada película de óxido de cromo que es de aproximadamente 130 Angstroms. Dicha película, se puede describir como pasiva, tenaz y autorrenovable.¹² La pasivación se alcanza cuando un metal se vuelve relativamente inerte hacia el medio ambiente. Esta cualidad permite que la película proteja al resto del material de la corrosión, como es el caso del acero especial y materiales de aluminio. Se dice que la película es tenaz, ya que se queda adherida a la superficie del material que está protegiendo. La película también es autorrenovable, ya que, si ésta fuera a dañarse y quedara expuesta al medio ambiente, el cromo se corroería primero y formaría nuevamente la película, protegiendo nuevamente al resto del acero especial de la corrosión.

2.2. Clasificación del acero especial

Existen diversas familias de aceros especiales, cada una se distingue por su estructura cristalina de hierro, dichas familias le darán al acero especial su comportamiento metalúrgico. El hierro existe en tres formas cristalinas que son: ferrita alfa, austenita gama y ferrita delta en diferentes y específicas temperaturas, desde la temperatura ambiente y hasta el punto de fusión.⁵ Los límites específicos que definen estas formas alotrópicas varían con el contenido de carbono y las estructuras cristalinas varían de acuerdo con su capacidad para disolver el carbono. Por ejemplo, la ferrita alfa es un cristal con una capacidad muy limitada de disolver carbono mientras que la austenita gama es un cristal con alta capacidad de disolver carbono.⁵ Para generar la ferrita, se requiere de un enfriamiento lento desde la estructura cristalina austenita gama. Este enfriamiento junto con el incremento de carbono permite un gradual y ordenado regreso a ferrita. Sin embargo, cuándo la estructura cristalina austenita gama es enfriada rápidamente, se produce una estructura llamada martensita.

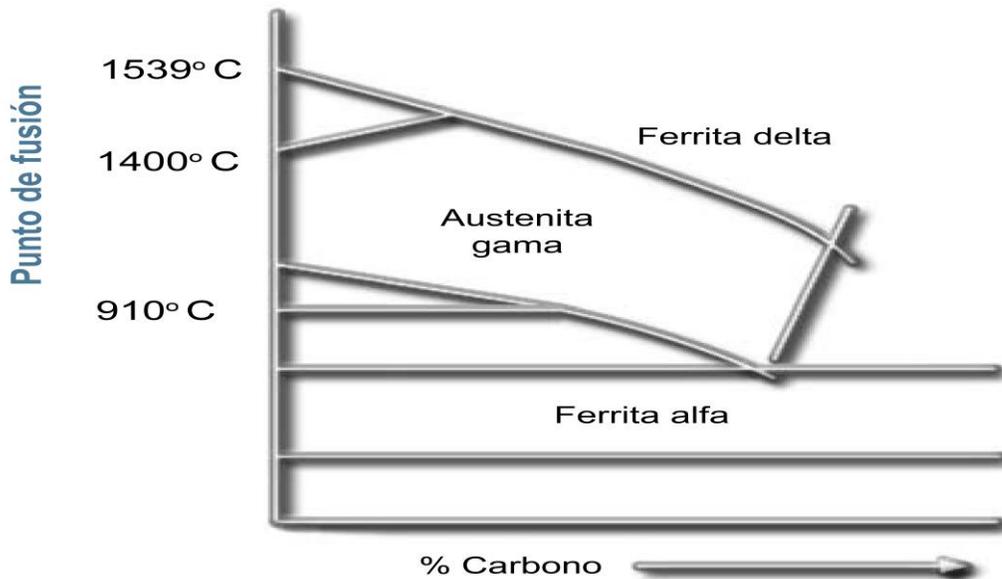


Figura 1. Diagrama de fases para el sistema binario hierro-carbono

El primero, es el acero especial férrico que corresponde a la serie 400 y como su nombre lo indica tiene una configuración metalográfica de ferrita con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc).⁵ Su composición consiste de un 12 a 20 % de cromo y un bajo contenido de carbón (hasta un 0.08%). Los aceros especiales que pertenecen a esta familia son el 430, 409 y 434; estos tienen las características de ser magnéticos, dúctiles y resistentes a la corrosión. Pero tienen la desventaja de que su dureza no puede ser incrementada por tratamiento térmico.¹¹

El segundo, es la familia del acero especial martensítico que también corresponde a la serie 400, y como su nombre lo indica tiene una configuración metalográfica de martensita con una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (bct).⁵ Su composición de esta familia es de un 12 a 18 % de cromo y teniendo un contenido de carbono entre 0.1 a 1.2 %. Los aceros especiales incluidos en esta familia son el 410, 420 y 430. Estos aceros especiales tienen las cualidades de ser magnéticos y pueden ser endurecidos por tratamiento térmico.¹¹

Por último, está la familia del acero especial austenítico que corresponde a la serie 200 y 300; tal y como su nombre lo indica tienen una configuración metalográfica de austenita gama con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc).⁵ La diferencia entre la serie 200 y la 300 es que la serie 200 son aleaciones de cromo, manganeso y nitrógeno. Mientras que la serie 300 son aleaciones principalmente de cromo y níquel, por lo que su composición mínima de la serie 300 es de 18% cromo y 8 % de níquel.⁵ La elevada cantidad de níquel y cromo aumenta su resistencia a la corrosión y ayuda a modificar su estructura cristalina de ferrita a austenita. Esta es la familia de acero especial más utilizada a nivel industrial y por lo tanto tiene diversas aplicaciones y ramificaciones de diferentes aceros especiales. Entre ellos están los aceros especiales 304, 304L, 316, 316L, 310 y 317, cuyas propiedades incluyen excelente resistencia a la corrosión, no requieren de tratamiento térmico para endurecer, no son magnéticos, son resistentes a temperaturas criogénicas y elevadas.¹¹

2.3. Diagramas de $pM' = f(pH)$

Los diagramas pM' vs pH son diagramas de zona de predominio que ayudan a conocer el pH de precipitación a cualquier concentración.⁷ Son muy utilizados para: a) la separación de metales de una mezcla de estos en una solución, b) conocer las especies presentes en una solución y c) en casos como el níquel (II) y cromo (III), establecer o definir su pH de redisolución. Al igual que la definición matemática del pH ($-\log[H^+]$) el pM también es el $-\log$ de la concentración del ion metálico, por lo tanto, entre más pequeño sea el pM, más grande será la concentración del ion metálico. Se generan y presentan los diagramas pM en función de pH para el hierro (III), cromo (III) y níquel (II), con los cuales se establecen las condiciones de trabajo para la separación de estos tres elementos.

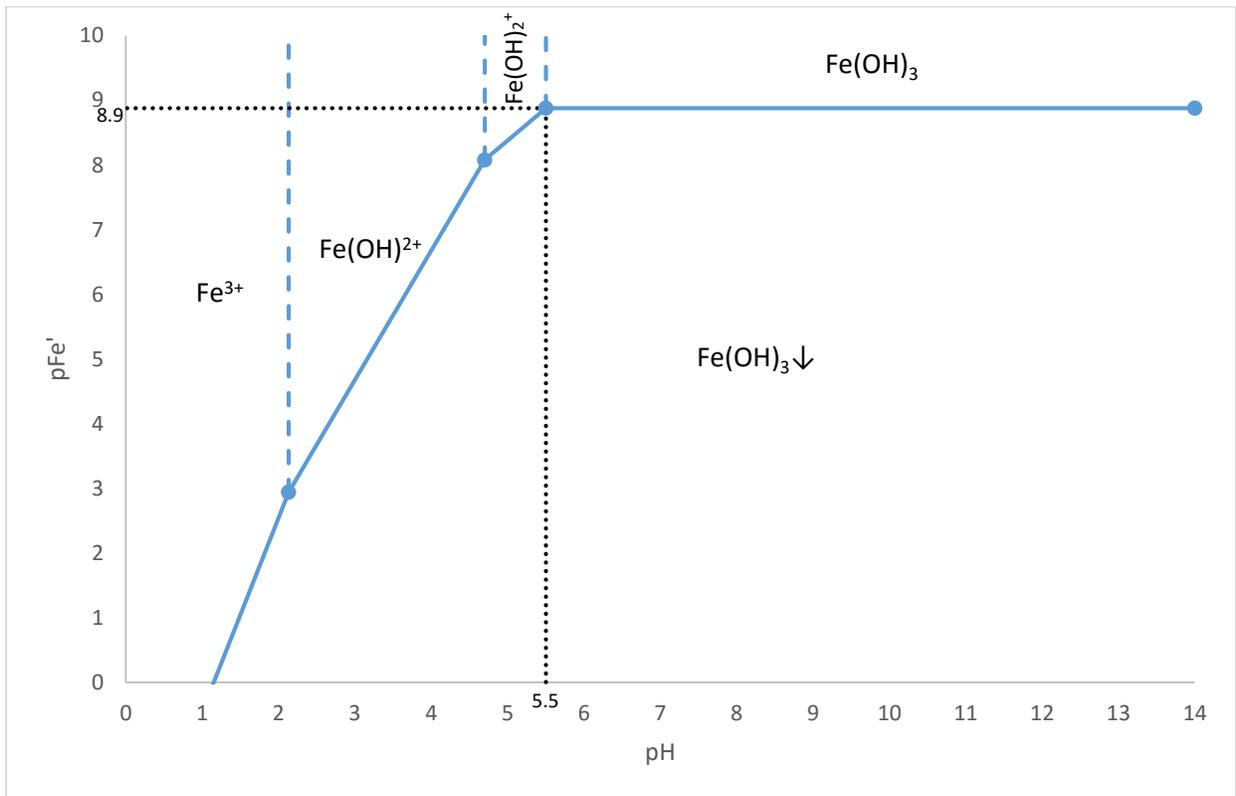


Figura 2. Diagrama de zona de predominio para el hierro (III) y sus hidroxocomplejos a diferentes pH

En este diagrama se aprecia las diferentes especies de hierro (III) presentes a diferentes concentraciones y un intervalo de pH de 0 a 14. Como se puede observar el precipitado de hidróxido de hierro se presenta desde pH de 1 para concentraciones altas de hierro (III) por ejemplo 1 M ($pFe' = 0$) y pH de 5.5 para soluciones muy diluidas de hierro (III) con una concentración de $1 \times 10^{-8.9} M$ ($pFe' = 8.9$).

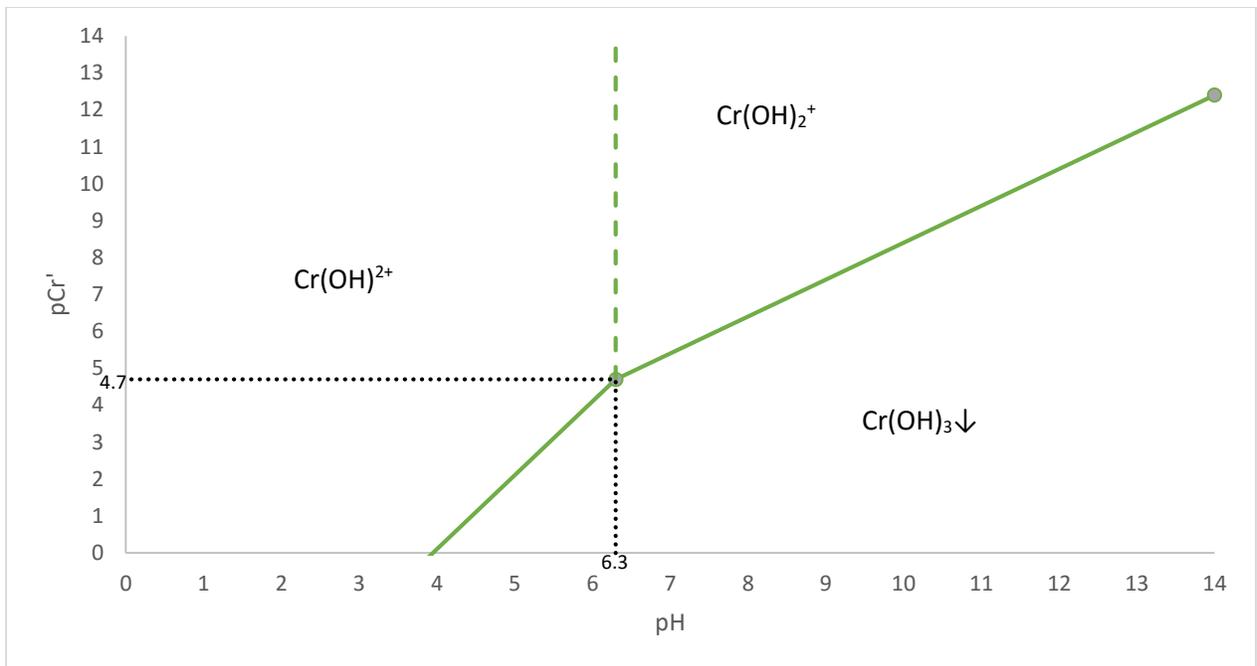


Figura 3. Diagrama de zona de predominio para el cromo (III) y sus hidroxocomplejos a diferentes pH

Para el diagrama de cromo (III) se puede observar que la precipitación empezará a un pH mayor que el del hierro (III), para concentraciones altas de cromo (III) (1 M) el pH de precipitación empezará en 4 mientras que para concentraciones menores a $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($p\text{Cr}' = 4.7$) el pH de precipitación se dará desde un pH de 6.3 hasta 14.

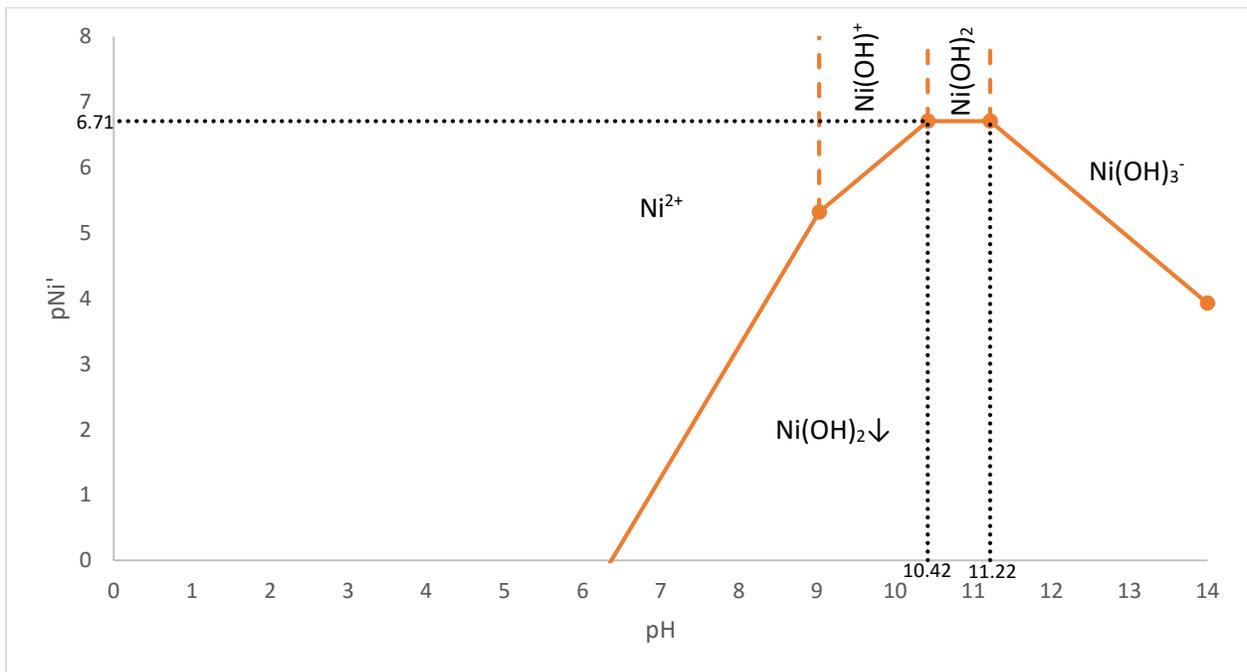


Figura 4. Diagrama de zona de predominio para el níquel (II) y sus hidroxocomplejos a diferentes pH

El níquel (II) tiene un pH de precipitación mucho mayor que el cromo (III) y el hierro (III), el cual empieza en un pH de 6.37 para concentraciones 1 M ($pNi' = 0$) y se detiene en 10.42 para una concentración de $1.9 \times 10^{-7} M$ ($pNi' = 6.71$). Como también se puede observar existe una parte donde se redisuelve, esto pasará a valores de pH entre de 11.22 y 14, con concentraciones de $1.2 \times 10^{-4} M$ ($pNi' = 3.93$) y $1.9 \times 10^{-7} M$. Para concentraciones mayores a $1.2 \times 10^{-4} M$ se puede observar que no existirá la redisolución.

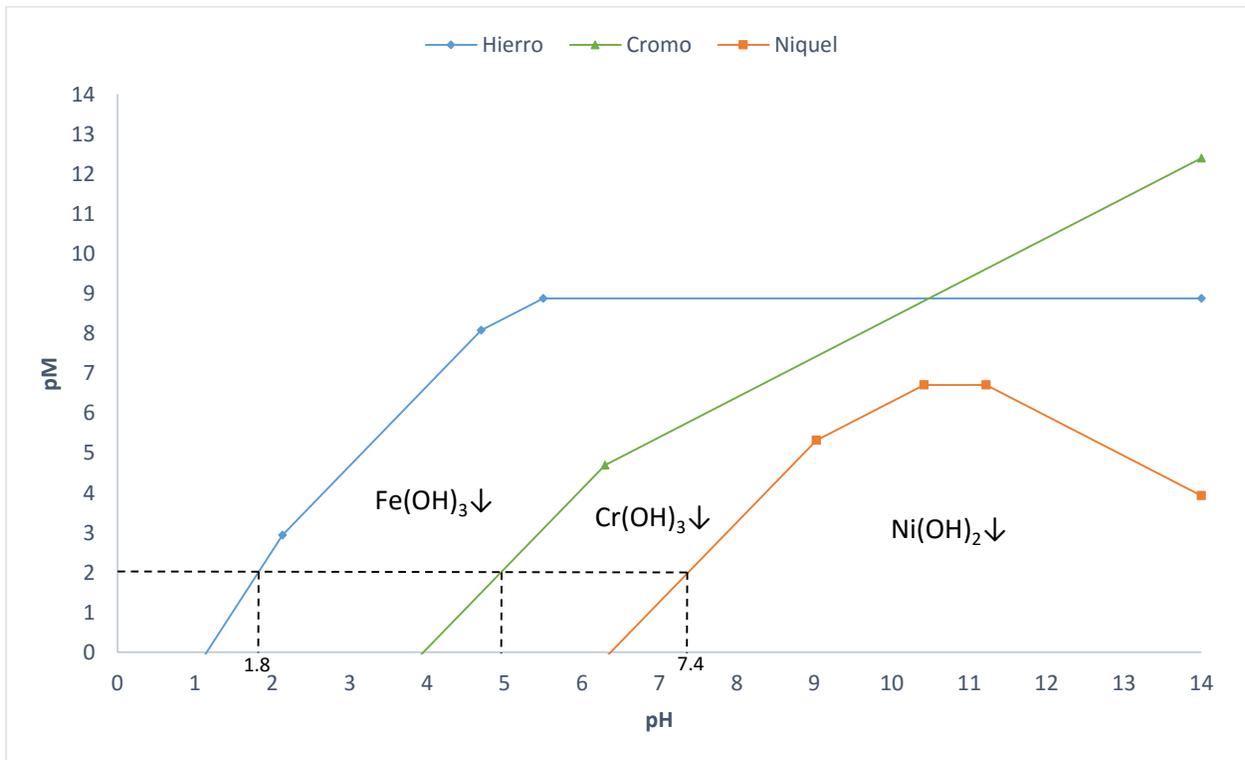


Figura 5. Diagrama de zona de predominio para el hierro (III), cromo (III) y níquel (II)

Un diagrama en el cual se encuentran todos los iones metálicos proporciona información sobre qué especie precipitará primero, a qué pH precipitará cada especie y a qué pH se deberá detener la precipitación de cada elemento. Se toma como ejemplo una solución que contiene hierro (III), cromo (III) y níquel (II), los tres a una concentración de 0.01 M, equivalente a un pM de 2. El primer ion metálico a precipitar es el hierro (III) a un pH de 1.8, seguido por el cromo (III) a un pH de 5 y finalizando con níquel (II) a un pH de 7.4.

En el caso de que las concentraciones de los iones metálicos sean diferentes se obtiene el pM del primer ion metálico, se intersecta con su respectivo diagrama y se lee el pH de precipitación. Para conocer donde se debe detener la precipitación, se calcula el pM del segundo ion metálico a precipitar, se intersecta este valor con su respectivo diagrama y se obtiene el pH al cual empieza a precipitar dicho ion metálico. El pH de precipitación del segundo ion metálico será el indicador para dejar de precipitar el primer ion metálico.

2.4. Identificación de níquel (II), cromo (III) y hierro (III)

Para explicar la identificación de níquel (II), cromo (III) y hierro (III) es necesario explicar cómo se lleva a cabo la reacción entre el ion metálico y un ligando (también llamado ligante). El ligante es la especie (OH^- , Cl^- , NH_3) que se une al ion metálico por medio de un enlace coordinado. En un enlace coordinado el ligante proporciona el par de electrones para poder enlazarse con el ion metálico.¹³ Al producto de un ion metálico y un ligante se le denomina complejo y está representado por la siguiente reacción química.



En caso que el ligante involucre coordinación formando un anillo con el metal, se le llama agente quelante o quelato, en el cual el agente quelante tiene dos o más átomos donadores. Cuando el ligante se une al ion metálico por solo un átomo, el ligante se denomina monodentado, por ejemplo: hidroxilo, haluro y amino. Por otra parte, un ligante que tiene más de un sitio de coordinación, se le denomina multidentado por ejemplo el EDTA.¹³

El agente quelante más utilizado por su estabilidad, estequiometría y sitios de coordinación es el ácido etilendiaminotetracético o EDTA. El EDTA totalmente desprotonado tiene seis átomos donadores, el número de coordinación depende del número de protones perdidos y, por lo tanto, varía dependiendo del pH. Se ha recurrido a simplificar el nombre del etilendiaminotetracético con simplemente Y^{4-} ; en la sección de anexo se puede apreciar las diferentes especies de EDTA a diferentes pH. La siguiente imagen muestra al cobre (ion metálico) siendo encerrado por el EDTA.

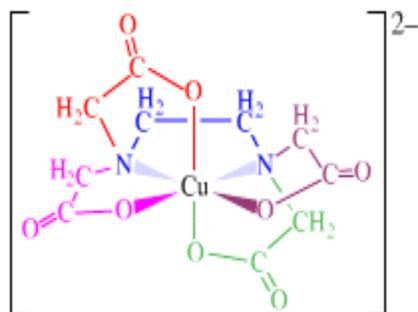
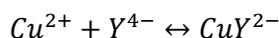
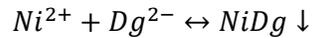


Figura 6. Ilustración de la formación del complejo ejemplificando con cobre (II)-EDTA

2.4.1. Níquel (II)

La identificación de níquel (II) se da por medio de la adición de un ligante que formara un complejo. Algunos de los ligantes selectivo para el níquel (II) incluyen a la dimetilglioxima y la salicilaldoxima. La dimetilglioxima forma un complejo con el níquel (II) de color rosa que es fácil de identificar, mientras que la salicilaldoxima forma un complejo amarillo.¹⁰ Ambos complejos (níquel (II)-dimetilglioxima y níquel (II)-salicilaldoxima) precipitan por lo que este método de identificación también se puede usar para análisis gravimétrico.

Se utiliza la dimetilgloxima por varias razones: la primera, es que la reacción entre la dimetilgloxima y el níquel (II) es rápida. La segunda, es que el complejo que se genera es un precipitado de color rosa con el cual se puede identificar la presencia de níquel (II). Por último, la dimetilgloxima sí forma complejos con otros iones metálicos, pero ninguno de esos metales se encuentra en el acero especial 304. Para que se pueda llevar a cabo la reacción, a una alícuota de solución de níquel (II) se le agrega hidróxido de amonio reactivo analítico para aumentar el pH; enseguida se le agrega dimetilgloxima como reactivo analítico, en cuanto el níquel (II) entra en contacto con el agente quelante se forma un precipitado y el color de la solución se torna rosa. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Para confirmar esto, se genera un diagrama de concentración de dimetilgloxima (pDg') contra concentración de protones (pH).

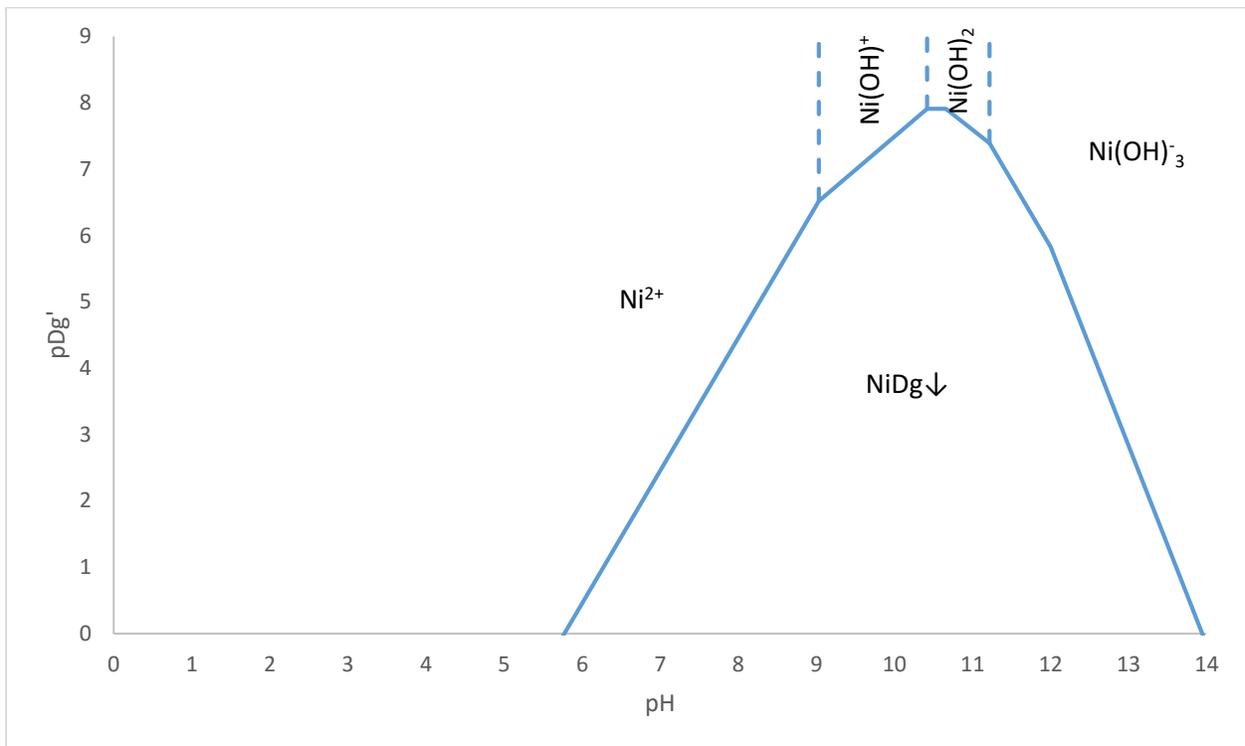


Figura 7. Diagrama de zona de predominio para el sistema níquel (II)-dimetilgloxima a diferentes pH

Como se puede observar en el diagrama el complejo níquel (II)-dimetilgloxima ($NiDg$) principalmente se forma en medio básico, el cual se puede generar agregando hidróxido de amonio. Se debe tener precaución de no trabajar a pH's mayores a 12 y una concentración baja de dimetilgloxima ya que el níquel pasará a $Ni(OH)_3^-$ y se evitará la formación del complejo níquel (II)-dimetilgloxima.

2.4.2. Hierro (III)

Las pruebas de identificación de hierro (III) se pueden llevar a cabo con los ligantes cupferron, tiocianato, oxina y 1-nitroso-2-naftol. Los ligantes como cupferron, oxina y 1-nitroso-2-naftol formaran un complejo

con el hierro (III) que precipitara, haciendo que sea fácil de identificar. Por otra parte, el tiocianato no precipita con el hierro (III) pero el color del complejo es un rojo oscuro.¹⁰

Se utiliza tiocianato de potasio para identificar hierro (III) en la solución ya que el color de la solución pasara de transparente a un rojo oscuro. A diferencia del EDTA, el tiocianato es monodentado por lo tanto dos moléculas de tiocianato se enlazan con el hierro (III).



La prueba se debe realizar a pH ácido (menor a 5.5) para garantizar que se tenga en todo momento el hierro (III) como ion y no un hidroxocomplejo o precipitado. Como se puede observar en el diagrama, existen dos complejos que se pueden formar, el primero es $Fe(SCN)^{2+}$ y el segundo $Fe(SCN)_2^{+}$. El segundo complejo es el que buscamos obtener, ya que es más estable. Para garantizar la formación del segundo complejo, se requiere de la adición de tiocianato de potasio en la cantidad estequiométricamente necesaria.

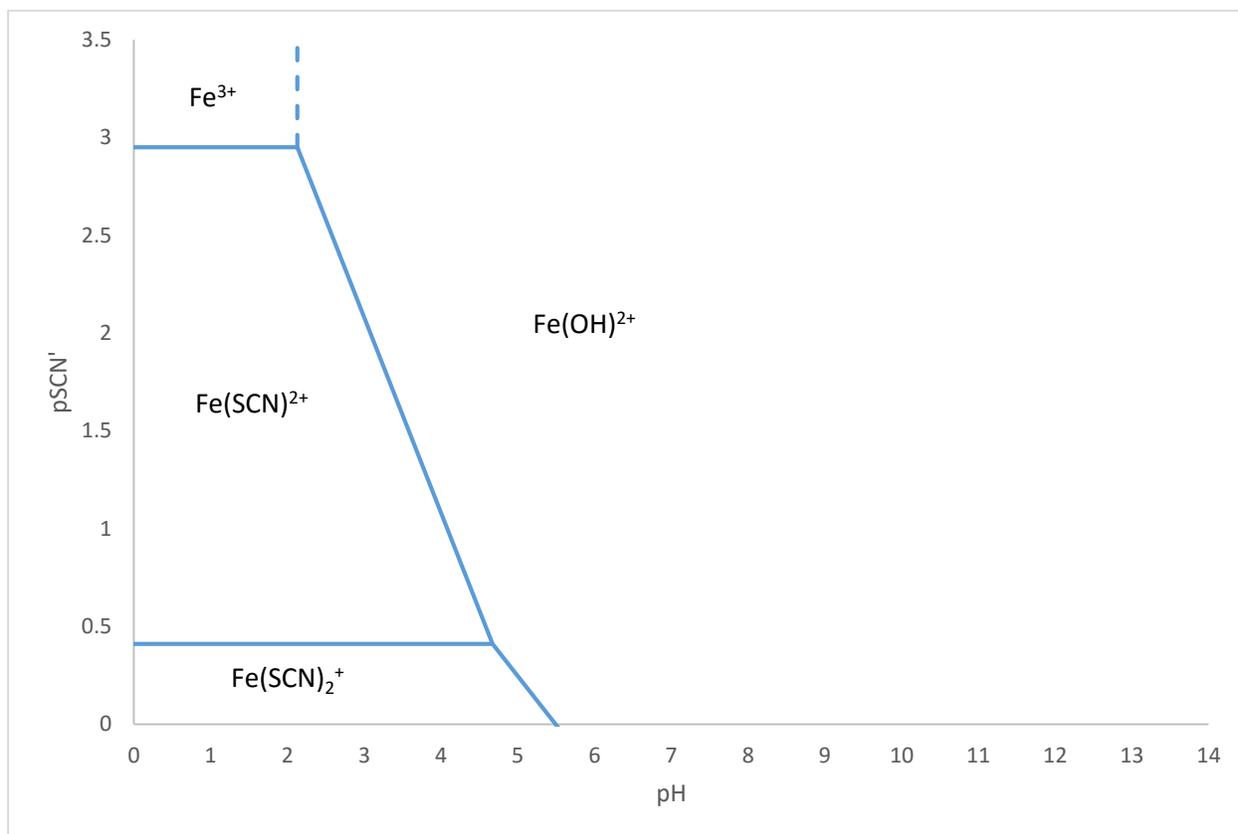


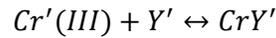
Figura 8. Diagrama de zona de predominio para el sistema hierro (III)-tiocianato a diferentes pH

Es sencillo de identificar el complejo hierro (III)-tiocianato, ya que su color característico es rojo oscuro. La dificultad se encuentra a pH mayores de 5.5, donde no se forma ninguno de los complejos de hierro (III)-tiocianato, lo cual es lógico debido a que a pH mayores de 5.5 el hierro (III) se encuentra como hidroxocomplejo o precipitado.

2.4.3. Cromo (III)

Los métodos de identificación para el cromo (III) incluyen el agente quelante EDTA y la oxidación a cromato. La adición de EDTA formará un complejo con el cromo (III) que se muestra de color morado, dependiendo de la concentración de cromo (III) será el tono del color.³ Por otra parte, la oxidación de cromo (III) a cromato tendrá como resultado una solución de color amarilla.

En este caso, la prueba de identificación de cromo (III) se realiza con EDTA (la concentración del EDTA debe ser estequiométricamente el doble que del cromo (III)) amortiguado en un pH de 5.5 con una solución buffer de ácido acético 1 M. Como se explicó con anterioridad el EDTA es un agente quelante multidentado por lo que la estequiometría de la reacción con cromo (III) es de 1:1, es decir el EDTA encierra al cromo (III). La reacción es la siguiente:



En esta reacción el complejo formado presenta un color morado después de una hora, o 15 minutos si se calienta la solución. El siguiente diagrama muestra las especies presentes a medida que va cambiando el pH.

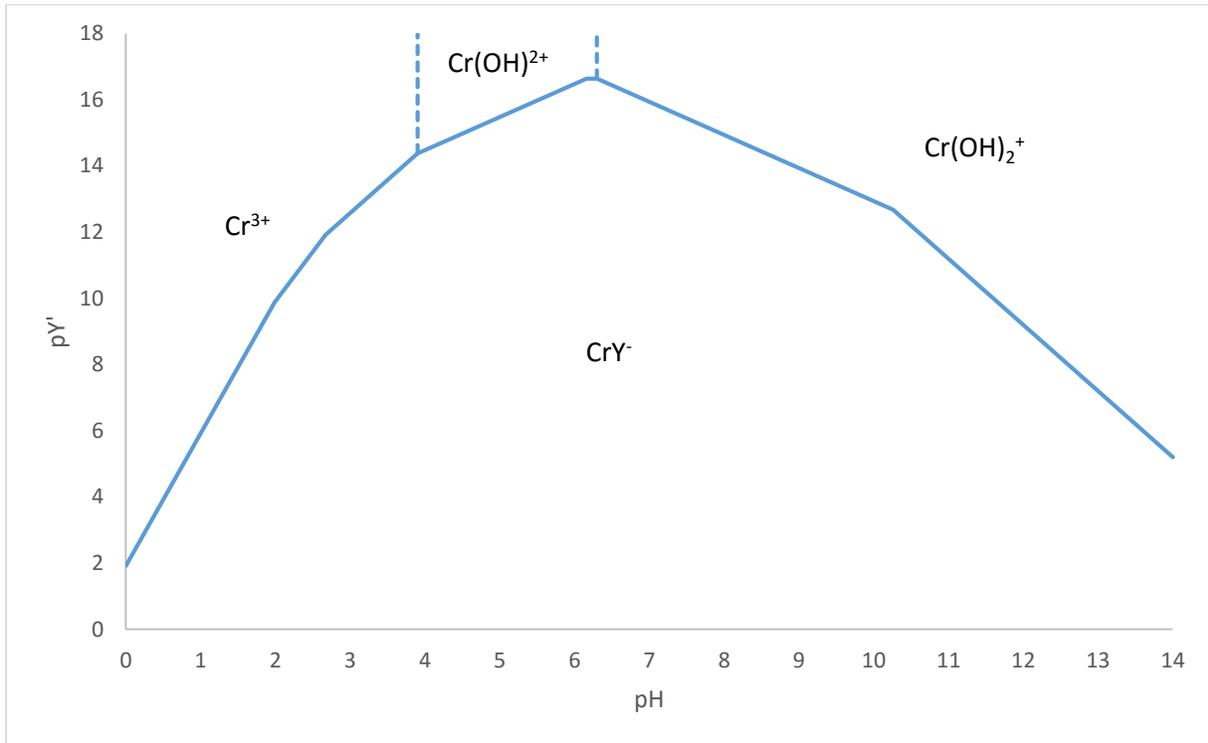


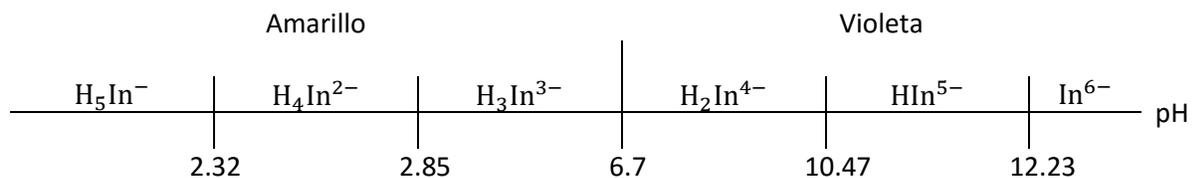
Figura 9. Diagrama de zona de predominio para el sistema cromo (II)-EDTA a diferentes pH

Como se puede observar en el diagrama, la reacción se puede llevar a cabo a cualquier pH siempre y cuando la concentración de EDTA sea 1 M ($pY = 0$). Esta reacción de cromo (III) con EDTA es termodinámicamente posible, pero la reacción es de cinética lenta y es necesario calentar la muestra a baño maría a aproximadamente 50 °C. El calentamiento acelera la reacción y permite observar el complejo de cromo (III)-EDTA en un tiempo no mayor a 15 minutos. La solución de ácido acético 1 M pH de 5.5 garantiza un pH constante durante la prueba.

2.5. Cuantificación de níquel (II) y hierro (III)

2.5.1. Níquel (II)

Los métodos para cuantificar níquel (II) incluyen análisis gravimétrico, valoración por retroceso y espectrofotometría. El análisis gravimétrico consta de precipitar al níquel (II) con un ligante para después pesar el sólido y así obtener la cantidad de níquel (II) en la muestra.² La espectrofotometría consiste en medir la absorbancia a medida que se agregue algún ligante que cambie la absorbancia inicial.⁸ La valoración por retroceso se utiliza cuando el analito reacciona lentamente, precipita o llega a bloquear al indicador. La técnica consiste en agregar un exceso de EDTA al analito para formar un complejo, el resto del EDTA es valorado con un ion metálico (zinc (II)) en presencia de un indicador.¹⁰ Al conocer las moles de EDTA agregadas y las que reaccionaron con el zinc (II) (por medio del volumen de vire) se puede conocer la cantidad de EDTA que reacciono con el analito. Por ende, se puede conocer la cantidad del analito; en este caso la cantidad de níquel (II). Se utilizará la valoración por retroceso para cuantificar la cantidad de níquel (II), para esto se toma una alícuota de la solución de níquel (II) y se le añade un volumen conocido de EDTA estandarizado. Esto ocasionará que se forme el complejo níquel (II)-EDTA (NiY^{2-}). El EDTA debe estar en exceso para garantizar que reaccione con todo el níquel (II) y poder valorar el zinc (II) (el exceso de EDTA es determinado calculando el volumen de vire deseado). También se le agrega a la alícuota un volumen de ácido acético pH de 5.5 (tres veces mayor al volumen de la alícuota) y una mínima cantidad de naranja de xilenol. El ácido acético garantiza un pH constante de 5.5 en el cual el indicador naranja de xilenol vira de amarillo a rojo. El naranja de xilenol es un indicador metalocrómico, también llamado indicador de ion metálico. Como indicador de ion metálico, puede formar un complejo estable con el zinc (II), lo cual hace este indicador ideal para la valoración por retroceso. Al inicio se tendrá el complejo níquel (II)-EDTA, una cantidad de ácido acético y el indicador metalocrómico libre en la solución. Cuando el indicador metalocrómico está libre en la solución el color es amarillo, pero cuando se añade zinc (II) hasta el volumen de vire, la solución se torna roja. El volumen de vire es el punto donde el zinc (II) agregado ha reaccionado con el EDTA de exceso. La siguiente escala de zona de predominio muestra el color del indicador a diferentes valores de pH.¹⁰

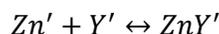


Para poder conocer la concentración de níquel (II) se relaciona la concentración de las soluciones estandarizadas y su volumen agregado. Primero se deben conocer las milimoles de zinc (II) que reaccionan con el EDTA.

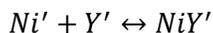
$$V_{vire} \cdot C_{Zn^{2+}} = n_{Zn^{2+}}$$

$$V_{EDTA} \cdot C_{EDTA} = n_{EDTA}$$

La reacción que se lleva a cabo es de estequiometría 1:1



Dada esta información las moles de EDTA se restan a las milimoles de zinc (II), dando como resultado las milimoles de EDTA que reaccionaron con el níquel (II). Esto se cumple dado a que la estequiometria de la reacción de níquel (II) con EDTA también es 1:1.



$$n_{EDTA} - n_{Zn^{2+}} = n_{Ni^{2+}}$$

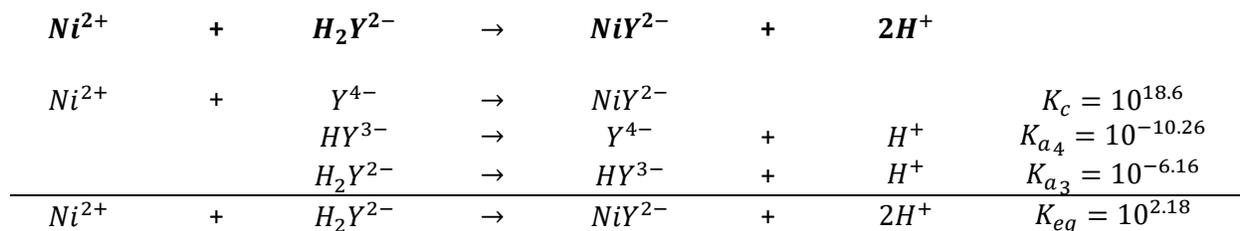
Con las milimoles de níquel (II) conocidas, se dividen entre el volumen de la alícuota y se tiene como resultado la concentración de la solución:

$$C_{Ni^{2+}} = \frac{n_{Ni^{2+}}}{V_{Ni^{2+}}}$$

Lo último, es verificar que las reacciones se lleven a cabo, calculando las constantes de equilibrio y las constantes condicionales. Se verifica las especies presentes de níquel (II), EDTA y zinc (II) con los diagramas de zona de predominio localizados en la sección de anexos.

Tabla 1. Especies presentes en la cuantificación de níquel (II) a pH de 5.5

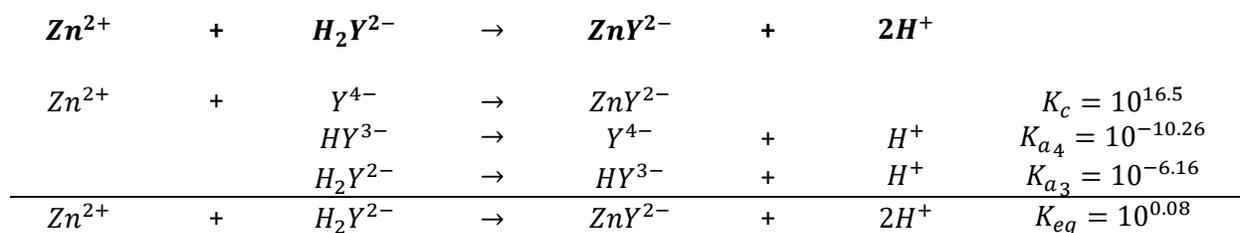
pH	Especies		
5.5	Ni^{2+}	Zn^{2+}	H_2Y^-



$$K_{eq} = \frac{[H^+]^2[NiY^{2-}]}{[H_2Y^{2-}][Ni^{2+}]}$$

$$K'_{eq} = \frac{K_{eq}}{[H^+]^2} = \frac{[NiY^{2-}]}{[H_2Y^{2-}][Ni^{2+}]}$$

$$K'_{eq} = \frac{10^{2.18}}{[10^{-5.5}]^2} = 10^{13.18}$$



$$K_{eq} = \frac{[H^+]^2 [ZnY^{2-}]}{[H_2Y^{2-}] [Zn^{2+}]}$$

$$K'_{eq} = \frac{K_{eq}}{[H^+]^2} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[H_2Y^{2-}] [Zn^{2+}]}$$

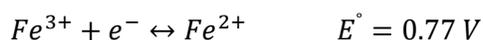
$$K'_{eq} = \frac{10^{0.08}}{[10^{-5.5}]^2} = 10^{11.08}$$

Observando las constantes de equilibrio y constantes condicionales, se concluye que ambas reacciones se llevan a cabo.

2.5.2. Hierro (III)

Al igual que el níquel (II) se puede utilizar un análisis gravimétrico o la espectrofotometría para cuantificar la cantidad de hierro (III). De igual manera también se puede recurrir a una valoración complejométrica, una valoración complejométrica es aquella reacción entre un ion metálico con un ligante. Los iones metálicos actúan como un ácido de Lewis, dado que pueden aceptar electrones provenientes del ligante, por consecuencia el ligante es considerado una base de Lewis.¹⁰ El ligante más utilizado es el EDTA por su estabilidad con los iones metálicos y su estequiometría 1:1 con la mayoría de éstos. Prácticamente todos los elementos de la tabla periódica pueden determinarse con EDTA, como es el caso del hierro (III) y del hierro (II). Ambos iones metálicos forman un complejo con el EDTA, pero lo que diferencia dicha formación es su constante de complejación. Esta diferencia en la constante de formación es lo que ayudará a que sólo se lleve a cabo la valoración de hierro (III) con EDTA y no hierro (II) con EDTA. La valoración complejométrica de hierro (III) contempla una solución de hierro (III) en presencia de hierro (II) a un pH impuesto entre 1.99 y 2.67, mismo que garantiza las condiciones adecuadas para poder llevar a cabo la reacción.⁴ Después la solución de hierro (III)-hierro (II) es titulada con EDTA, la cual es seguida potenciométricamente.

El hierro (III) forma un par electroquímico con el hierro (II), con un valor de potencial “normal” para condiciones estándar (25°C, 1M, electrodo de hidrógeno) de 0.77 V.¹⁰



A este par electroquímico lo rige la siguiente ecuación de Nernst, la cual fundamenta el seguimiento potenciométrico de la reacción complejométrica:

$$E = E^\circ - \frac{0.06V}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$$

$$E = 0.77V - 0.06V \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

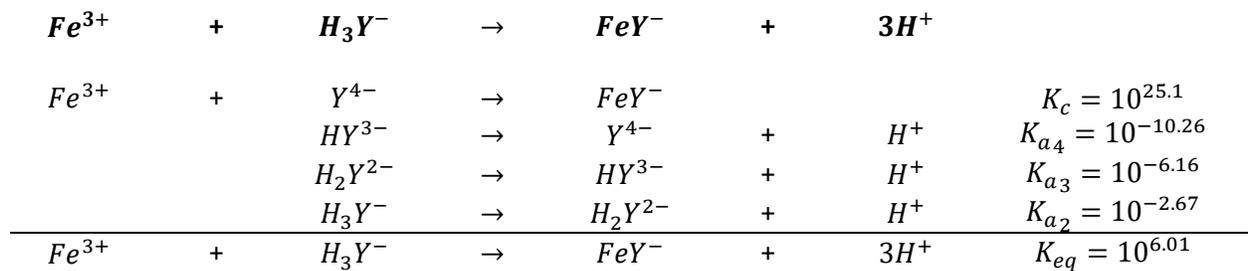
En la reacción complejométrica no hay intercambio de electrones, el potencial que se genera es debido a la presencia de las dos especies, hierro (III) y hierro (II). El cambio en la concentración de hierro (III) se debe a la adición de EDTA que formará el complejo hierro (III)-EDTA, por lo tanto, disminuye la concentración de hierro (III) libre. Esta formación del complejo también causará un cambio en el potencial, cambio que es leído con un electrodo combinado de platino conectado a un potenciómetro. En el momento que todo el hierro (III) se compleje con EDTA, el potencial cambiará drásticamente, indicando el volumen de punto de equivalencia. Dicho cambio en el potencial se debe a que todo el hierro (III) libre en la solución se compleje con el EDTA agregado.

Se tiene la ventaja de que el hierro (II) está en concentraciones tan pequeñas y con un pH adecuado que la reacción de hierro (II) y EDTA no se lleva a cabo, lo cual se puede comprobar con constantes de equilibrio.

Utilizando los diagramas de zona de predominio (incluidos en el anexo), se ubican las especies de hierro (III), hierro (II) y EDTA que predominan a un pH elegido de 2.4. Con las especies conocidas, se puede calcular la constante de equilibrio y la constante condicional de cada ion metálico con el EDTA.

Tabla 2. Especies presentes en la cuantificación de hierro (III) a pH de 2.4

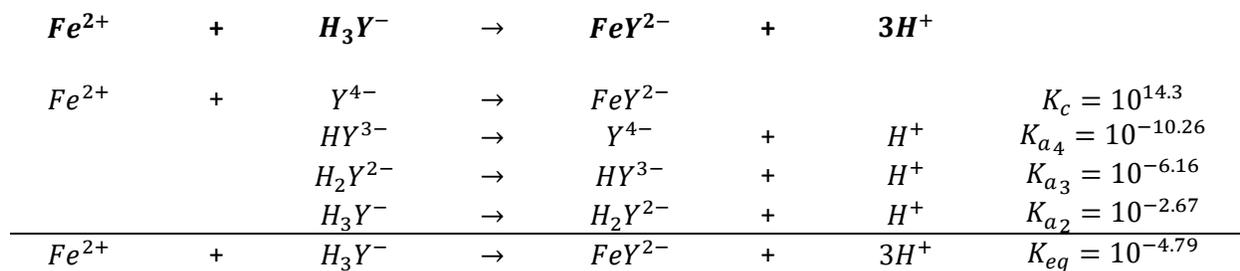
pH	Especies		
2.4	Fe^{3+}	Fe^{2+}	H_3Y^-



$$K_{eq} = \frac{[H^+]^3 [FeY^-]}{[H_3Y^-] [Fe^{3+}]}$$

$$K'_{eq} = \frac{K_{eq}}{[H^+]^3} = \frac{[FeY^-]}{[H_3Y^-] [Fe^{3+}]}$$

$$K'_{eq} = \frac{10^{6.01}}{[10^{-2.4}]^3} = 10^{13.21}$$



$$K_{eq} = \frac{[H^+]^3 [FeY^{2-}]}{[H_3Y^-][Fe^{2+}]}$$

$$K'_{eq} = \frac{K_{eq}}{[H^+]^3} = \frac{[FeY^{2-}]}{[H_3Y^-][Fe^{2+}]}$$

$$K'_{eq} = \frac{10^{-4.79}}{[10^{-2.4}]^3} = 10^{2.41}$$

Observando las constantes de equilibrio condicionales se aprecia que la técnica de valoración de hierro (III) con EDTA en presencia de hierro (II) es válida, por la razón que la constante de equilibrio condicional del hierro (III) es mucho más grande que la del hierro (II); promoviendo de esta forma el complejo hierro (III)-EDTA (FeY^-) y cumpliendo el objetivo de cuantificar el hierro (III).

Capítulo 3: Metodología

3.1. Ataque del acero especial 304

Los cálculos para la masa de acero especial 304 y las concentraciones teóricas de cada ion metálico se encuentran en el anexo.

1. Se cortó un trozo de acero especial 304 de aproximadamente 5 cm de largo y se fraccionó en pedazos más pequeños. En un contenedor de plástico se colocaron los trozos de acero especial 304 hasta que se alcanzó un peso de 0.367 g.
2. Se vaciaron los 0.367 g de acero especial 304 a un vaso de precipitados de 250 mL y se llevó a la campana de extracción. Se colocó una parrilla en la campana de extracción y sobre la parrilla el vaso de precipitados de 250 mL, calentando a una temperatura de 100 °C.
3. Se prepararon 12 mL de agua regia (3:1 ácido clorhídrico y ácido nítrico) en una probeta de 20 mL. Lentamente se vertieron 3 mL de agua regia en el vaso de precipitado de 250 mL, poco a poco se fue agregando más agua regia hasta utilizar los 12 mL.
4. Una vez disuelto el acero especial 304, se incrementó la temperatura para evaporar la mayor parte de la solución y obtener una solución viscosa. Se retiró la solución viscosa de la parrilla y se dejó enfriar antes de ser aforado.
5. Por último, se agregó agua destilada a la solución viscosa y se trasvasó la solución a un matraz aforado de 50 mL.

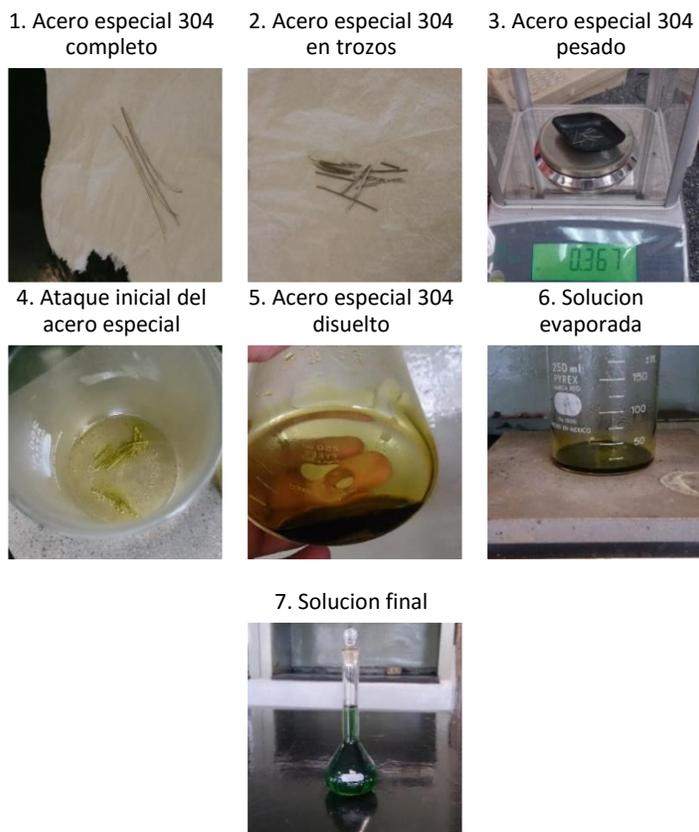


Figura 10. Imágenes para el ataque del acero especial 304

3.2. Separación de hierro (III), cromo (III) y níquel (II)

1. Se vertieron 10 mL de la solución recién preparada en un vaso de precipitados de 50 mL. En el mismo vaso de precipitados se colocó una barra magnética y un electrodo de vidrio Oakton serie 110 con el cual se leyó el pH inicial de 1.09. Por último, el vaso de precipitados fue colocado sobre un agitador magnético y se ajustó el electrodo de vidrio Oakton serie 110 con una pinza de tres dedos.
2. Se agregaron 3 hojuelas de hidróxido de sodio reactivo analítico para aumentar el pH. Siendo necesario agregar después, 3 gotas de ácido sulfúrico reactivo analítico para mejorar la precipitación. Para finalizar se llegó a un pH de 3.5 con hojuelas de hidróxido de sodio.
3. Una vez en pH de 3.5 se utilizaron las soluciones de hidróxido de sodio 2 M y 0.5 M para incrementar el pH hasta llegar a 4.02.
4. En un pH de 4.02 se pasó el precipitado obtenido junto con la solución a tubos de ensayo. Se lavó el vaso de precipitados de 50 mL y el electrodo de vidrio Oakton serie 110 con agua destilada para recuperar el precipitado.
5. Los tubos de ensayo que contenían la solución y el precipitado se ajustaron a un mismo peso en una balanza de dos platos y se introdujeron a la centrífuga Solbat J-40. La solución se centrifugó a 3300 RPM por 3 minutos para garantizar la sedimentación del precipitado.
6. Se retiraron los tubos de ensayo de la centrífuga Solbat J-40 para poder separar el precipitado de la solución.

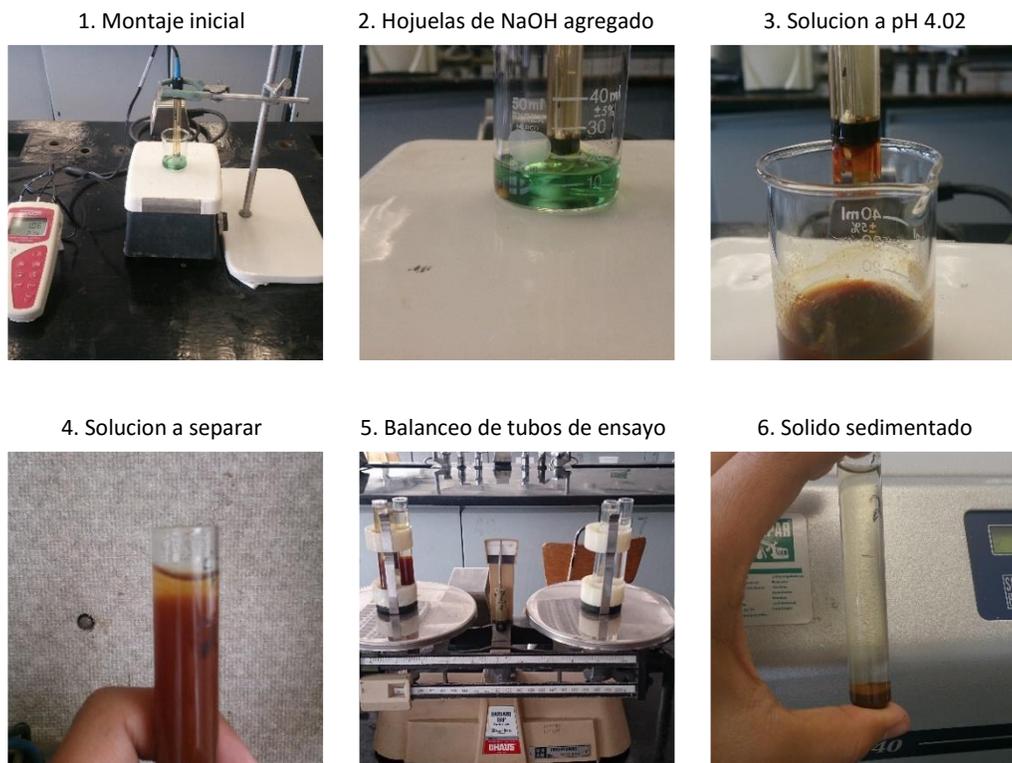


Figura 11. Imágenes para la separación de hierro (III), cromo (III) y níquel (II)

3.3. Preparación de soluciones

1. Al precipitado en los tubos de ensayo que contiene el hierro (III) se le agregó ácido sulfúrico reactivo analítico para disolverlo. La solución resultante se aforó en un matraz aforado de 50 mL para obtener las concentraciones de hierro (III) de 0.01879 M. A esta solución se le llamó "solución A".
2. De los 50 mL de la solución A se obtuvieron 25 mL y se colocaron en un vaso de precipitados de 50 mL.
3. A los 25 mL se le añadieron 20 mg de sulfato ferroso amoniacal y se ajustó el pH a 2.4 utilizando ácido sulfúrico 0.5 M.
4. Los 25 mL se aforaron en un matraz aforado de 50 mL para obtener concentraciones de hierro (III) de 0.009393 M. A esta segunda solución se le llamo "solución B".
5. El sobrenadante en los tubos de ensayo que contiene níquel (II) y cromo (III) se aforó en un matraz aforado de 50 mL para tener una concentración de níquel (II) de 0.002014 M y una concentración de cromo (III) de 0.005104 M. A esta última solución se le llamo "solución C".

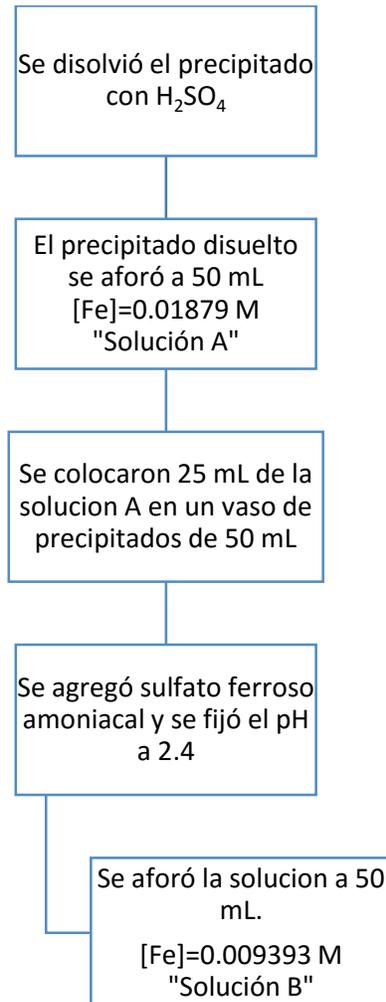


Figura 12. Diagrama de flujo de la preparación de la solución A y B

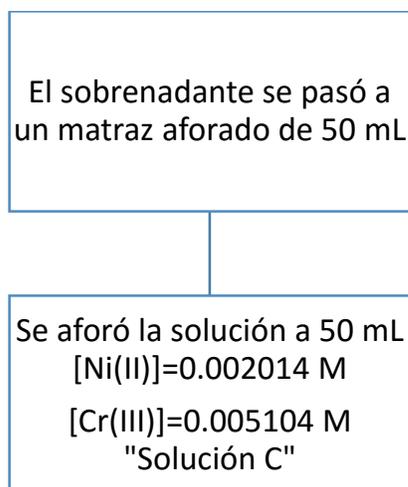


Figura 13. Diagrama de flujo de la preparación de la solución C

3.4. Pruebas de Identificación

1. Se realizaron las pruebas de identificación en la solución A, ya que contiene una mayor concentración de hierro (III) (y posiblemente cromo (III)) y en la solución C, debido a que esta solución contiene níquel (II) y cromo (III).
2. Se vertieron en 3 tubos de ensayo 2 mL de la solución A y en otros 3 tubos de ensayo 2 mL la solución C.
3. Se etiquetaron los tubos de ensayo del uno al seis para identificar cada prueba.

Tabla 3. Esquema para las pruebas de identificación de hierro (III), cromo (III) y níquel (II)

Solución	Prueba de Fe (III)	Prueba de Cr (III)	Prueba de Ni (II)
A	1	3	5
C	2	4	6

4. Para la prueba de identificación de hierro (III) se agregó tiocianato de potasio reactivo analítico a los tubos de ensayo marcados con el número uno y dos.
5. Para la prueba de identificación de cromo (III) se adicionaron a los tubos de ensayo marcados con los números tres y cuatro, 2 mL de ácido acético 1 M a pH de 5.5 y 3 mL de EDTA estandarizado 0.01 M. Se calentaron los tubos de ensayo a baño maría por 15 minutos y después se dejaron enfriar.
6. Para la prueba de identificación de níquel (II) se añadieron a los tubos de ensayo marcados con los números cinco y seis, 2 mL de hidróxido de amonio reactivo analítico y dimetilgloxima.

3.5. Cuantificación de hierro (III) y níquel (II)

3.5.1. Hierro (III)

1. Se tomó una alícuota de 10 mL de la solución B y se colocó en un vaso de fondo cóncavo.
2. Se colocó el vaso de fondo cóncavo sobre un agitador magnético y se adicionó una barra magnética.
3. Se llenó una bureta de 10 mL con EDTA estandarizado 0.01 M y se colocó en un soporte universal.
4. El potenciómetro Oakton serie 110 se calibró en cerrando el circuito con la entrada del indicador y la de referencia. Se verificó que el electrodo combinado de platino Oakton serie 110 estuviera saturado de cloruro de potasio.
5. Se introdujo el electrodo combinado de platino Oakton serie 110 en los 10 mL de solución B y se tomó la lectura del potencial.
6. Se hicieron adiciones de EDTA de 1 mL hasta llegar a un volumen de 8 mL. A partir de 8 mL las adiciones se realizaron cada 0.5 mL y posteriormente cada 0.1 mL.
7. Se hicieron adiciones de 1 mL después del volumen de punto de equivalencia hasta llegar a 13 mL de adición.

3.5.2. Níquel (II)

1. En un vaso de fondo cóncavo se agregaron 2 mL de solución de níquel 0.002014 M, 6 mL de ácido acético 1 M (pH de 5.5), 2 mL de EDTA 0.01 M y una ligera cantidad de naranja de xilenol.
2. En un soporte universal se colocó una bureta de 10 mL que contenía sulfato de zinc estandarizado 0.0128 M.
3. Se colocó el vaso de fondo cóncavo sobre un agitador magnético y se agregó una barra magnética; una vez que la solución se tornara amarilla se comenzó la adición de sulfato de zinc estandarizado 0.0128 M.
4. El volumen de vire se obtuvo cuando la solución cambió de color amarillo a rojo.
5. Se repitió la valoración 3 veces para verificar que el volumen de vire fuera el mismo.

Capítulo 4: Resultados y Discusión de resultados

4.1. Pruebas de identificación

En la parte izquierda de las siguientes imágenes se muestra la solución A, mientras que en la parte derecha de las imágenes está la solución C.

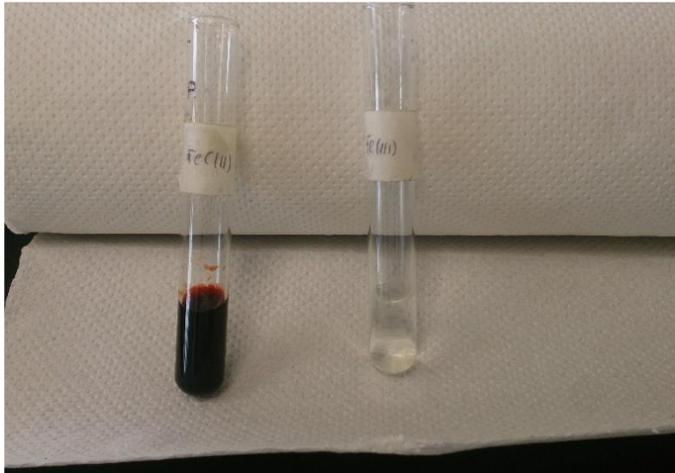


Figura 14. Prueba de identificación de hierro (III) en la solución A y C



Figura 15. Prueba de identificación de cromo (III) en la solución A y C



Figura 16. Prueba de identificación de níquel (II) en la solución A y C

4.2. Cuantificación de hierro (III) y níquel (II)

4.2.1. Hierro (III)

Tabla 4. Volumen agregado de EDTA 0.01 M y potencial obtenido para la valoración de hierro (III) en presencia de hierro (II) con EDTA a pH de 2.4

V(mL)	E(mV)
0	568
1	568
2	565
3	563
4	559
5	556
6	550
7	541
8	529
8.5	517
9	493

V(mL)	E(mV)
9.1	482
9.2	469
9.3	373
9.35	322
9.45	269
9.5	256
10	206
11	198.5
12	193.4
13	192.6
9.1	482

4.2.2. Níquel (II)

Tabla 5. Resultados para la valoración por retroceso de níquel (II) a pH de 5.5

$V_{aliquota}(mL)$	$V_{EDTA}(mL)$	$[EDTA] (M)$	$V_{HAc}(mL)$	$V_{vire}(mL)$	$[ZnSO_4] (M)$
2	2	0.01	6	1.25	0.0128

Capítulo 5: Análisis de Resultados

Se puede observar en los resultados que la cuantificación y separación del hierro (III) y níquel (II) se llevaron a cabo con un mínimo de error, sin dejar de notar que el comportamiento del acero especial 304, no fue el esperado teóricamente.

5.1. Análisis de pruebas de identificación para el hierro (III), cromo (III) y níquel (II)

5.1.1. Hierro (III)

Analizando los resultados obtenidos en las pruebas de identificación, se observa en figura 14 (Prueba de identificación de hierro (III) en la solución A y C) que la prueba de identificación de hierro (III) sólo la solución A es positiva, esto es lo que se esperaba ya que el hierro (III) tiene un pH de inicio de precipitación de 1.49. El color rojo es característico del complejo hierro (III)-tiocianato por lo que se puede definir que todo el hierro (III) se encuentra en la solución A. En cambio, no se obtuvo hierro (III) en la solución C ya que no presentó la coloración roja al adicionar tiocianato.

5.1.2. Cromo (III)

En la prueba de identificación de cromo (III) se puede observar en la figura 15 (Prueba de identificación de cromo (III) en la solución A y C) que la solución A tiene el color característico del complejo cromo (III)-EDTA, mientras que la solución C no presenta coloración alguna cuando se adicionó EDTA. De acuerdo al diagrama de zonas de predominio, el cromo (III) no debió empezar a precipitar, sino hasta un pH de 4.5. Pero estos resultados muestran que para un pH de 4.02 el cromo (III) ya precipitó casi en su totalidad, y se localiza únicamente en la solución A. De lo anterior se comprueba que la separación del hierro (III) y el cromo (III) no se logró como se esperaba.

5.1.3. Níquel (II)

En cuanto a los resultados de la prueba de identificación del níquel (II) la figura 16 (Prueba de identificación de níquel (II) en la solución A y C) muestra que sólo la solución C presentó el color rosa característico del complejo níquel (II)-dimetilglioxima. Efectuando la prueba en la solución A, ésta presenta precipitado, debido a la adición de hidróxido de amonio que precipita al hierro (III) y cromo (III); con esto se comprobó que no existe presencia de níquel (II) en la solución A.

En un análisis general se puede decir que el hierro (III) se pudo separar completamente del níquel (II). Pero el cromo (III) presentó un comportamiento no esperado en cuanto a su pH de precipitación; por lo tanto, la solución A es una mezcla de hierro (III) y cromo (III). Esta mezcla dificultó la cuantificación de cromo (III), pero permitió la cuantificación de hierro (III).

5.2. Análisis de la cuantificación para el hierro (III) y níquel (II)

5.2.1. Hierro (III)

La cuantificación del hierro (III) se realizó por medio de una valoración complejométrica en la cual se adicionó de EDTA estandarizado 0.01 M en presencia de hierro (II) a un pH de 2.4. Como se muestra en la tabla 4 (Volumen agregado de EDTA 0.01 M y potencial obtenido para la valoración de hierro (III) en presencia de hierro (II) con EDTA a pH de 2.4) se tiene la adición de EDTA y el valor del potencial a cada adición. Estos resultados fueron graficados para obtener una curva de valoración y observar la cuantitatividad. Como se explicó en el marco teórico, el fundamento de la técnica es formar el complejo hierro (III)-EDTA para disminuir la cantidad de hierro (III) libre. Cabe mencionar que el cromo (III) no interfirió en la cuantificación del hierro (III) ya que la reacción del cromo (III) con EDTA es de cinética lenta, permitiendo así que solo se lleve a cabo la reacción de hierro (III) con EDTA. Si existiera alguna interferencia del cromo (III) se observaría un segundo salto al inicio de la valoración. Graficando los datos de la tabla 4, se obtiene la siguiente curva de valoración en la cual se puede observar que no existe interferencia del cromo (III) y que la valoración es cuantitativa

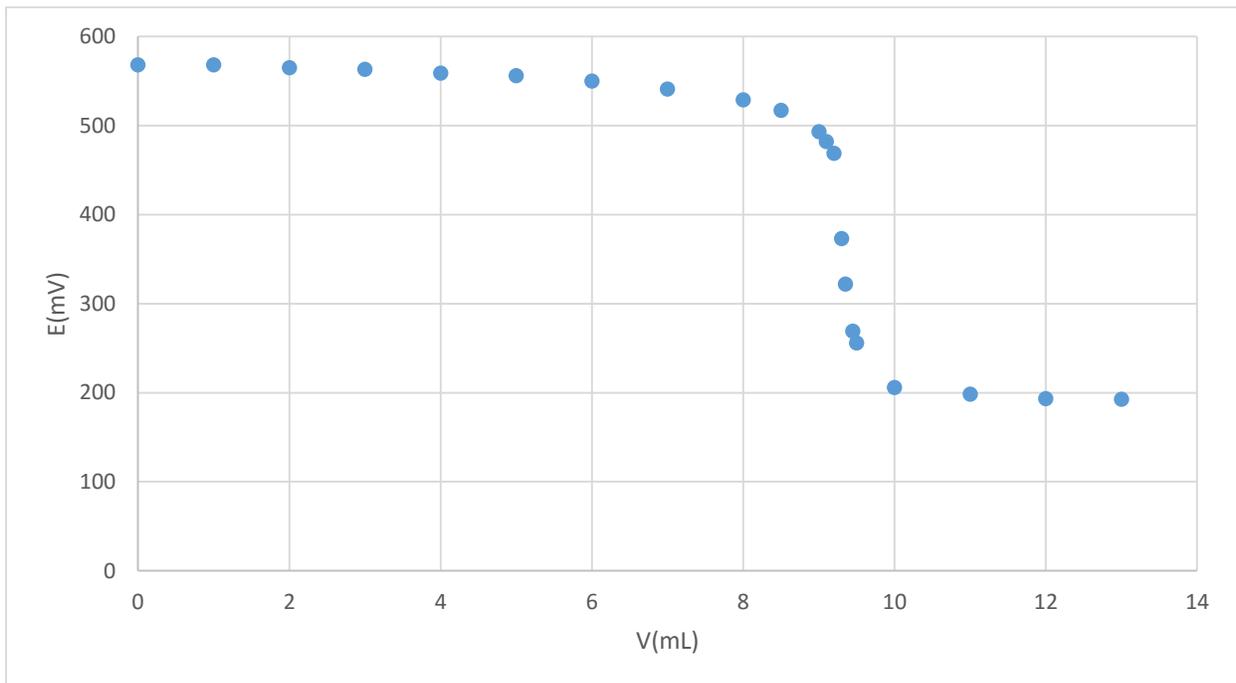


Figura 17. Potencial contra volumen agregado de EDTA 0.01 M en presencia de hierro (II) a pH de 2.4

Utilizando los datos de la tabla 4, se utilizó el método de la segunda derivada $\left(\frac{d^2E}{dV^2} \text{ vs } V_{promedio}\right)$, en el cual se obtuvo una gráfica que proporciono el volumen de punto de equivalencia. Como se puede observar en la figura 18 (Segunda derivada contra volumen agregado de EDTA 0.01 M), se obtuvo un volumen de punto de equivalencia cercano a 9ml.

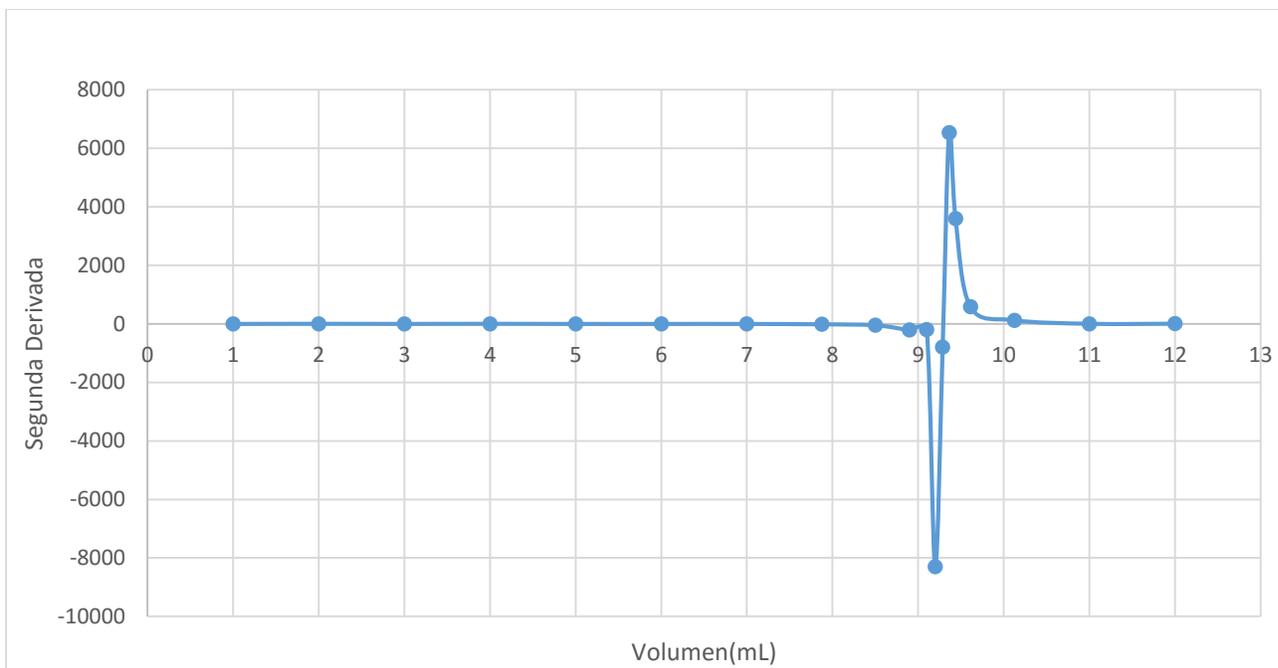


Figura 18. Segunda derivada contra volumen agregado de EDTA 0.01 M

Para obtener el volumen de punto de equivalencia exacto se hizo un acercamiento en la figura 18, en donde el valor de la segunda derivada es igual a cero (entre los dos picos de la gráfica). Como se puede observar en la figura 19, el volumen de punto de equivalencia está en un valor de 9.296 mL.

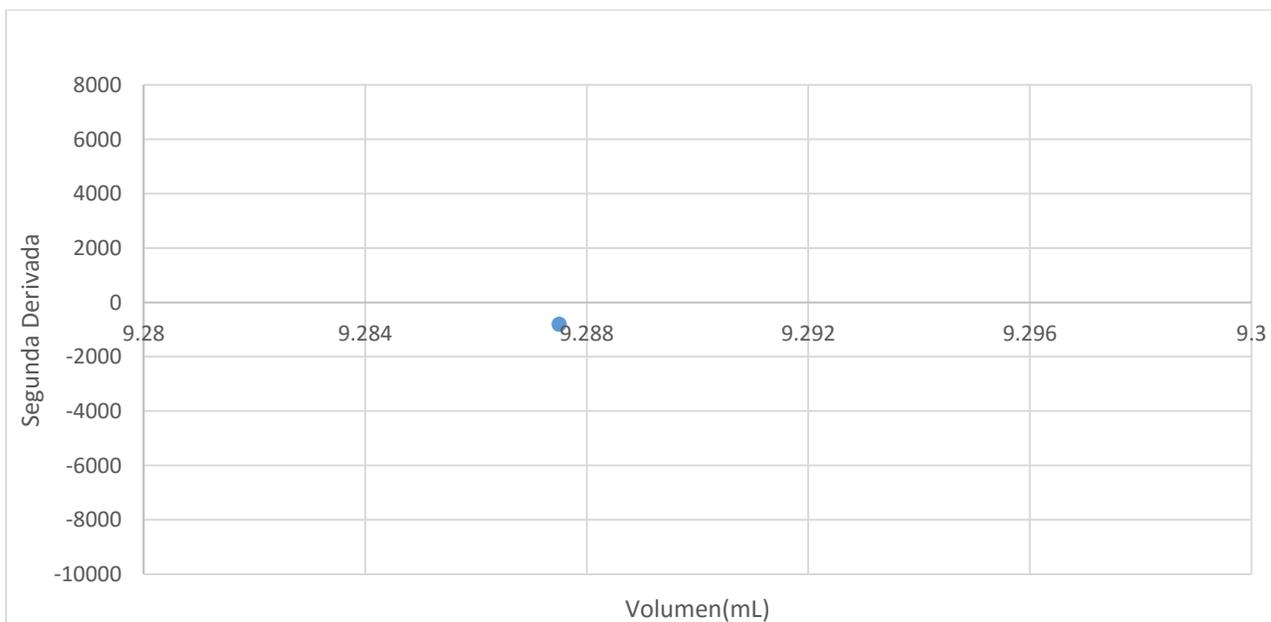


Figura 19. Acercamiento de la segunda derivada contra volumen agregado de EDTA 0.01 M

Conociendo la alícuota, el volumen de punto de equivalencia, y la concentración del EDTA estandarizado se pudo calcular la concentración experimental del hierro (III). También se comparó la concentración de hierro (III) obtenida experimentalmente con la concentración de hierro (III) que se espera teóricamente de 0.009393M (calculado incluido en el anexo), para obtener el porcentaje de error que se muestra en la tabla 5 (Resultados para la valoración de hierro (III) en presencia de hierro (II) con EDTA 0.01 M a un pH de 2.4).

Tabla 6. Concentración experimental obtenida y su comparación con la teórica del hierro (III)

$V_{alícuota}(mL)$	$V_{PE}(mL)$	$[EDTA](M)$	$[Fe(III)]_{Teo}(M)$	$[Fe(III)]_{Exp}(M)$	%Error
10	9.296	0.01	0.009393	0.009297	1.02

Como se observa se obtuvo un error del 1.02%, al cual se le atribuye a errores experimentales tal como la pérdida de hierro (III) por el vaciado del vaso de precipitados de 50 mL a los tubos de ensayo. Con estos resultados se comprueba que el hierro (III) se pudo cuantificar sin la interferencia del cromo (III) y que la separación y el método de cuantificación son válidos.

5.2.2. Níquel (II)

En cuanto a la cuantificación del níquel (II) no se tuvo alguna interferencia de los otros iones metálicos por lo que se realizó una valoración de retroceso. Como se explicó en la metodología implica una adición de EDTA, ácido acético 1 M (pH 5.5) y naranjada xilenol como indicador. Para esta valoración no se obtuvo ninguna gráfica, solo se contó con la información de la tabla 5 (Resultados para la valoración por retroceso de níquel (II) a pH de 5.5); estos datos se utilizaron para el cálculo de la concentración de níquel (II). Primero se calculó las milimoles de níquel (II) utilizando la concentración de EDTA estandarizado, el volumen de EDTA agregado, la concentración de sulfato de zinc estandarizado y el volumen de vire.

$$n_{Ni(II)} = C_{EDTA} * V_{EDTA} - C_{ZnSO_4} * V_{vire}$$

$$n_{Ni(II)} = 0.01 M * 2 mL - 0.0128 M * 1.25 mL = 0.004 mmol$$

Estas milimoles de níquel (II) se dividieron entre el volumen de la alícuota, para obtener la concentración.

$$C_{Ni(II)} = \frac{n_{Ni(II)}}{V_{muestra}} = \frac{0.004 mmol}{2 mL} = 0.002 M$$

Por último, se pudo comparar la concentración obtenida experimentalmente con la concentración teórica de níquel (II) de 0.002014 M (calculado incluido en el anexo). De esta forma se obtuvo un porcentaje de error para poder discutir la efectividad de la separación y la cuantificación.

Tabla 7. Concentración experimental obtenida y su comparación con la teórica del níquel (II)

$[Ni(II)]_{Exp}(M)$	$[Ni(II)]_{Teo}(M)$	%Error
0.002	0.002014	0.7

El error obtenido de la experimentación fue del 0.7% por lo que se concluyó que el método de cuantificación es válido y que la separación también fue exitosa, ya que se separó el níquel (II) del hierro (III) y el cromo (III) confirmando la utilidad de los diagramas de zona de predominio. De igual forma se podría disminuir el error experimental con una bureta con mayor precisión.

5.3. Aproximación de la cantidad de cromo (III)

Por último, teniendo en cuenta que el cromo (III) no se separó del hierro (III) y que el cromo (III) es de cinética lenta, se realizaron varios métodos para poder cuantificar a dicho elemento sin que el hierro (III) interfiriera. Entre ellos se encuentran valoraciones por retroceso, valoraciones espectrofotométricas, ley de Lambert-Beer, espectrofotometría derivada y valoración Redox. No se pudo cuantificar el cromo (III) por ninguna técnica espectrofotométrica ya que el hierro (III) precipitaba; este precipitado de hierro (III) causaba interferencias en la medición espectrofotométrica del cromo (III) por lo que nunca se llegó a un volumen de punto de equivalencia. En cuanto a las valoraciones Redox, el cromo (III) se oxidó a dicromato y fue valorado con sulfato ferroso amoniacal estandarizado. No obstante, en las valoraciones la solución de dicromato no mostraba ningún punto de equivalencia ya que el potencial caía rápidamente con la adición de un volumen de 0.05 mL. Se realizó una valoración por retroceso para cuantificar la cantidad de hierro (III) y cromo (III) en la muestra. Con la concentración de hierro (III) conocida (por medio de una valoración complejométrica) se pudo hacer una diferencia entre las moles totales (obtenidas por la valoración por retroceso) y las moles de hierro (III). Lo que el resto de las moles le correspondían al cromo (III), sin embargo, la valoración por retroceso tenía un error experimental del 25%, por lo que se descartó. Asimismo, las valoraciones realizadas tardaban más de una hora por la razón que la reacción de cromo (III) con EDTA es de cinética lenta. Para acelerar la reacción de cromo (III) con EDTA se calentaron las soluciones, sin embargo, las técnicas realizadas aún mostraban un error mayor al 25 % o mayor. Ya que la cuantificación de la mezcla no fue exitosa, se recurrió a separar el cromo (III) del hierro (III) utilizando sulfuro de sodio como ligante para el hierro (III). El sulfuro forma un complejo estable con el hierro (III) el cual se muestra como precipitado; por otra parte, el complejo de cromo (III) con sulfuro no está reportado por lo que se puede afirmar que el sulfuro no es un ligando para el cromo (III). Teóricamente la adición de sulfuro en la mezcla de hierro (III) y cromo (III) precipitaría al hierro (III), dejando intacto al cromo (III). Se realizó este procedimiento para separar al cromo (III) de la mezcla, pero nunca se pudo comprobar si la separación fue exitosa ya que en las pruebas de identificación el color morado característico del complejo cromo (III)-EDTA nunca fue visible. Consecuentemente, la única solución fue calcular un aproximado de la cantidad de cromo (III) por diferencia entre la masa cuantificada de hierro (III), níquel (II), los constituyentes del acero especial 304 y la masa teórica del acero especial 304. Se calculó la cantidad en masa del hierro (III) en la solución primaria, utilizando los factores de dilución correspondientes:

$$[Fe(III)]_{Exp} = 0.009297 M$$

$$[Fe(III)] = 0.009297 M \left(\frac{50 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \right) = 0.018594 M$$

$$[Fe(III)]_{inicial} = 0.018594 M \left(\frac{50 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \right) = 0.09297 M$$

$$m_{Fe(III)} = 0.09297 M(0.05 L) \left(\frac{55.845 g}{1 mol} \right)$$

$$m_{Fe(III)} = 0.25960 g$$

De igual forma, se calculó la cantidad en masa del níquel (II) en la solución primaria mediante los factores de dilución correspondientes:

$$[Ni(II)]_{Exp} = 0.002 M$$

$$[Ni(II)]_{inicial} = 0.002 M \left(\frac{50mL}{10mL} \right) = 0.01 M$$

$$m_{Ni(II)} = 0.01 M(0.05 L) \left(\frac{58.6934 g}{1 mol} \right)$$

$$m_{Ni(II)} = 0.02935 g$$

Después se calculó la masa del resto de los constituyentes del acero especial 304 excluyendo al níquel (II), cromo (III) y hierro (III).

$$m_{304} = 0.367 g$$

$$\%_{componentes} = 2.403 \%$$

$$m_{componentes} = 0.367 g * 0.02403 = 0.00882g$$

Por último, se hizo la resta entre la masa del acero especial 304 (0.367 g que se pesaron), la masa del hierro (III), el níquel (II) y el resto de los elementos constituyentes del acero especial 304. De esta forma se pudo comparar la masa aproximada del cromo (III) con la masa teórica de 0.06635 g (calculado incluido en el anexo) y obtener un porcentaje de error.

$$m_{Cr(III)} = m_{304} - (m_{Ni(II)} + m_{Fe(III)} + m_{componentes})$$

$$m_{Cr(III)} = 0.367g - (0.02935 + 0.25960g + 0.00882g)$$

$$m_{Cr(III),aprox} = 0.06923g$$

Tabla 8. Masa aproximada y su comparación con la teórica del cromo (III)

$m_{aprox}(g)$	$m_{Teo}(g)$	%Error
0.06923	0.06635	4.34

Ya que ningún método de cuantificación o separación funcionó para el cromo (III) se recurrió a calcular un aproximado, en el cual se observa que el error es de un 4.34%. Este error es bajo, pero no es un error que se calculó a partir de una cuantificación, sino de una aproximación.

Capítulo 6: Conclusiones

Se logró separar el hierro (III) del níquel (II) en el acero especial 304 utilizando los resultados del estudio de los diagramas de zona de predominio. Por otra parte, se realizó un intento de separar el cromo (III) del hierro (III) con sulfuro de sodio, pero nunca se pudo comprobar mediante las pruebas de identificación si la separación fue exitosa. Asimismo, se pudo cuantificar el hierro (III) con un error del 1.02 % y 0.7 % para la cuantificación del níquel (II). Cabe mencionar que para la cuantificación del hierro (III) no se tuvo interferencia del cromo (III) dado a que este mismo reacciona lentamente con el EDTA. Se pudo hacer un estimado de la cantidad de cromo (III) presente, por medio de una diferencia entre hierro (III), níquel (II), los constituyentes del acero especial y la cantidad de acero especial 304 pesado; obteniendo así un error del 4.34%. Se recomienda un método alternativo para poder cuantificar la cantidad de cromo (III) en el acero especial 304, por ejemplo, utilizar la absorción atómica para cuantificar el cromo (III) en la solución B. Se puede también concluir con base a los resultados obtenidos que lo experimental no siempre sigue el esquema de lo teórico, ya que existen variables que pueden afectar el comportamiento experimental y no se toman en cuenta en el esquema teórico.

Capítulo 7: Referencias

1. AK Steel Corporation. (2007). Stainless Steel Comparator. Consultada el 12 de marzo de 2016. http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/Stainless_Steel_Comparator.pdf
2. Ayres, G. H. (1970). Análisis Químico Cuantitativo. (2ª ed.) México: Harla.
3. Boef, D. G., Jong, J., Krijin C., Poppe H. (1960). Spectrophotometric Determination of Chromium(III) with EDTA. *Analytica Chimica Acta*. 23: 557-564.
4. Burgaud, C., Rouchon, V., Wattiaux, A., Bleton, J., Sabot, R., Refait, P. (2010). Determination of the Fe(II)/Fe(III) ratio in iron gall inks by potentiometry: A preliminary study. *J. of Elect. Chem.* 650(1): 16-23.
5. CENDI. Clasificación de Aceros Inoxidables. Consultada el 10 de marzo de 2016. <http://www.ingefilter.com/pdf/Manual%20Acero%20Inoxidable.pdf>
6. Chiyoda Corporation. (2014). Alliance for Licensing of Chiyoda's Own Process Technology for Acetic Acid Production. Consultada el 4 de octubre de 2015. <https://www.chiyoda-corp.com/technology/en/gtl/acetica.html>
7. Córdova Hernández, A., Silva, T. (1993). Diagramas de Zona de Predominio Aplicados al Análisis Químico. México: UAM.
8. Day, A. Jr., Underwood, L. (1989). Química Analítica Cuantitativa. (5ª ed) México: Prentice Hall.
9. Dean, J. A. (1999). Lange's Handbook of Chemistry. (15ª ed.) New York: McGraw-Hill.
10. Harris, D. (2010). Quantitative Chemical Analysis. (8ed). New York: W.H. Freeman and Company.
11. Madre Sediles, M.A., Franco Gimeno J.M. (1999). Metalografía y Tratamientos Térmicos. Consultada el 8 de julio de 2015. http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/16-_TT_aceros_inoxidables_v2.pdf
12. Multimet. Conocimientos Básicos Sobre el Acero Inoxidable. Consultada el 4 de julio de 2015. <http://www.multimet.net/pdf/introduccionacero.pdf>
13. Pérez Arévalo J.F. (2011). Folleto de Reacciones de Formación de Complejos. México.
14. PerkinElmer. (1996). Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. Estados Unidos: PerkinElmer Inc.

15. Ringbom, A. (1973). Formación de Complejos en Química Analítica. España: Alhambra
16. Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (2001). Principios de Análisis Instrumental. (5ª ed). España: McGraw-Hill.

Anexo

A.1. Tabla de material, equipo y reactivos utilizados.

Material y Equipo		Reactivos
1 Bureta de 10 mL	10 Tubos de ensayo	Ácido clorhídrico R.A.
1 Pipeta volumétrica de 1 mL	1 Gradilla	Ácido nítrico R.A.
1 Pipeta volumétrica de 2 mL	1 Probeta de 20 mL	EDTA 0.01 M
1 Pipeta volumétrica de 3 mL	1 Balanza de dos platos	Sulfato de zinc 0.0128 M
1 Pipeta volumétrica de 5 mL	1 Varilla de vidrio	Ácido acético 1 M, pH=5.5
1 Pipeta volumétrica de 10 mL	1 Piseta	Hidróxido de sodio 2 M
1 Pipeta graduada de 1 mL	1 Soporte universal	Hidróxido de sodio 0.5 M
2 Pipetas graduadas de 10 mL	2 Pinzas de tres dedos	Hidróxido de sodio R.A.
3 Vasos de precipitados de 50 mL	1 Perilla de tres pasos	Ácido sulfúrico 1 M
1 Vasos de precipitados de 100 mL	1 Micro-espátula	Ácido sulfúrico 0.05 M
1 Vasos de precipitados de 250 mL	1 Parrilla	Ácido sulfúrico R.A.
1 Vaso de precipitados de 500 mL	1 Agitador magnético	Agua destilada
1 Matraz aforado de 10 mL	2 Barras de agitación	Sulfato ferroso amoniacal R.A.
1 Matraz aforado de 50 mL	1 Pinza para alambre	Naranja de xilenol R.A.
2 Matraces aforados de 100 mL	1 vaso de fondo cóncavo	Acero especial 304
1 Centrífuga Solbat J-40		Tiocianato de potasio R.A.
1 Electrodo combinado de platino Oakton serie 110		Hidróxido de amonio R.A.
1 Potenciómetro con electrodo de vidrio Oakton serie 110		

A.2. Cálculos Teóricos.

Se empezó calculando la masa que se requeriría de acero especial 304 para tener una concentración inicial de níquel (II) de 0.01 M, considerando un volumen de 50 mL de solución. Para estos cálculos se utilizó la hoja de especificaciones (anexada) que contiene información sobre el porcentaje en masa de cada ion metálico en el acero especial 304. De los cuales los de interés son hierro (III) con un 71.467 %_{masa}, níquel (III) con 8.05 %_{masa} y cromo (III) con 18.08 %_{masa}.

$$X g_{Ni} = 50 \text{ mL} \left(\frac{0.01 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \right) \left(\frac{58.6934 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.02935 g_{Ni}$$

Conociendo que el 8.05 %_{masa} es del níquel (II), se hizo la relación para calcular la masa de acero especial 304 que se requirió pesar:

$$X g_{304} = \left(\frac{100 \%}{8.05 \%} \right) 0.02935 g_{Ni}$$

$$X g_{304} = 0.36456 g_{304}$$

Teniendo la masa total, se realizó nuevamente una relación para obtener la masa correspondiente del hierro (III) y cromo (III).

$$X_{g_{Fe}} = \left(\frac{71.467 \%}{100 \%} \right) 0.36456 g_{304}$$

$$X_{g_{Fe}} = 0.26054 g_{Fe}$$

$$X_{g_{Cr}} = \left(\frac{18.08 \%}{100 \%} \right) 0.36456 g_{304}$$

$$X_{g_{Cr}} = 0.06591 g_{Cr}$$

Con la masa de cada metal se calculó la concentración de cada una. Considerando el volumen de aforo de 50 mL.

Hierro (III)

$$C_{Fe} = 0.26054 g_{Fe} \left(\frac{1 \text{ mol}}{55.845 \text{ g}} \right) \left(\frac{1}{50 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right)$$

$$C_{Fe} = 0.09331 \text{ M}$$

Cromo (III)

$$C_{Cr} = 0.06591 g_{Cr} \left(\frac{1 \text{ mol}}{51.9961 \text{ g}} \right) \left(\frac{1}{50 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right)$$

$$C_{Cr} = 0.02535 \text{ M}$$

A.3. Cálculos Experimentales.

Se corrigieron los cálculos para la masa y concentración de cada ion metálico, ya que no fue la masa teórica (0.36456 g) la que se pesó, sino 0.367 g de acero especial 304.

$$X_{g_{Fe}} = \left(\frac{71.467 \%}{100 \%} \right) 0.367 g_{304}$$

$$X_{g_{Fe}} = 0.2628 g_{Fe}$$

$$C_{Fe} = 0.2628 g_{Fe} \left(\frac{1 \text{ mol}}{55.845 \text{ g}} \right) \left(\frac{1}{50 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right)$$

$$C_{Fe} = 0.09393 \text{ M}$$

$$X g_{Cr} = \left(\frac{18.08\%}{100\%}\right) 0.367 g_{304}$$

$$X g_{Cr} = 0.06635 g_{Cr}$$

$$C_{Cr} = 0.06635 g_{Cr} \left(\frac{1 \text{ mol}}{51.9961 \text{ g}}\right) \left(\frac{1}{50 \text{ mL}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right)$$

$$C_{Cr} = 0.02552 \text{ M}$$

$$X g_{Ni} = \left(\frac{8.05\%}{100\%}\right) 0.367 g_{304}$$

$$X g_{Ni} = 0.02954 g_{Ni}$$

$$C_{Ni} = 0.02954 g_{Ni} \left(\frac{1 \text{ mol}}{58.6934 \text{ g}}\right) \left(\frac{1}{50 \text{ mL}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right)$$

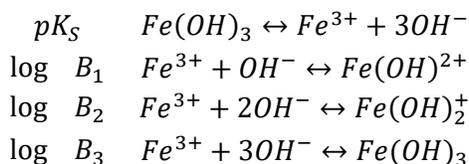
$$C_{Ni} = 0.01007 \text{ M}$$

A.4. Construcción de los diagramas $pM' = f(pH)$

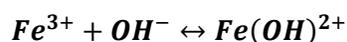
Los datos para la construcción de los diagramas de $pM' = f(pH)$ fueron obtenidos del "Lange's Handbook of Chemistry".⁹

Metal	pK_S	$\log B_1$	$\log B_2$	$\log B_3$
Hierro (III)	38.55	11.87	21.17	29.67
Cromo (III)	30.2	10.1	17.8	-
Níquel (II)	15.26	4.97	8.55	11.33

Se realizará un ejemplo con el hierro (III) para ilustrar como se generaron los diagramas:



Con los datos de las constantes de formación, se calculó el pH en el cual cambian las especies de hierro (III). Se comenzó con el primer complejo formado en el que se presenta el cambio de Fe^{3+} a $Fe(OH)^{2+}$.



$$\frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}][OH^-]} = B_1$$

Se consideró la concentración de $Fe(OH)^{2+}$ y Fe^{3+} iguales, por lo que se cancelaron. Se substituyó el valor de la constante de formación (B_1).

$$\frac{1}{[OH^-]} = 10^{11.87}$$

Despejando la concentración de hidróxido se aplicó el -log a ambos lados de la ecuación.

$$[OH^-] = \frac{1}{10^{11.87}}$$

$$-\log [OH^-] = -\log \frac{1}{10^{11.87}}$$

$$pOH = 11.87$$

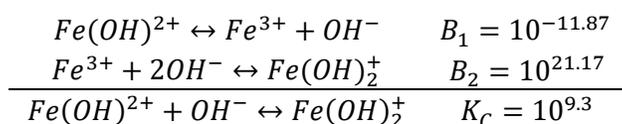
Se pasó de pOH a pH utilizando la pK_w .

$$pH = pK_w - pOH$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 - 11.87$$

$$pH = 2.13$$

Se calculó la segunda especie, que va de $Fe(OH)^{2+}$ a $Fe(OH)_2^+$.



$$\frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe(OH)^{2+}][OH^-]} = K_C$$

Se consideró la concentración de $Fe(OH)_2^+$ igual a $Fe(OH)^{2+}$ y se substituyó el valor de la constante condicional (K_C).

$$\frac{1}{[OH^-]} = 10^{9.3}$$

Se despejo la concentración de hidróxido.

$$[OH^-] = \frac{1}{10^{9.3}}$$

$$-\log [OH^-] = -\log \frac{1}{10^{9.3}}$$

$$pOH = 9.3$$

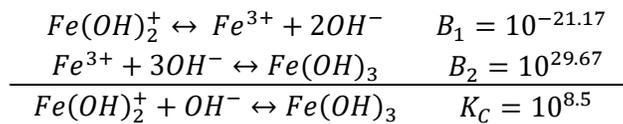
Se pasó de pOH a pH utilizando la pK_W .

$$pH = pK_W - pOH$$

$$pH = pK_W - pOH = 14 - 9.3$$

$$pH = 4.7$$

Se calculó la tercera especie que va de $Fe(OH)_2^+$ a $Fe(OH)_3$.



$$\frac{[Fe(OH)_3]}{[Fe(OH)_2^+][OH^-]} = K_C$$

Se consideró nuevamente la concentración de $Fe(OH)_3$ igual a $Fe(OH)_2^+$ y se sustituyó el valor de la constante condicional (K_C).

$$\frac{1}{[OH^-]} = 10^{8.5}$$

Se despejo la concentración de Hidróxido.

$$[OH^-] = \frac{1}{10^{8.5}}$$

$$-\log [OH^-] = -\log \frac{1}{10^{8.5}}$$

$$pOH = 8.5$$

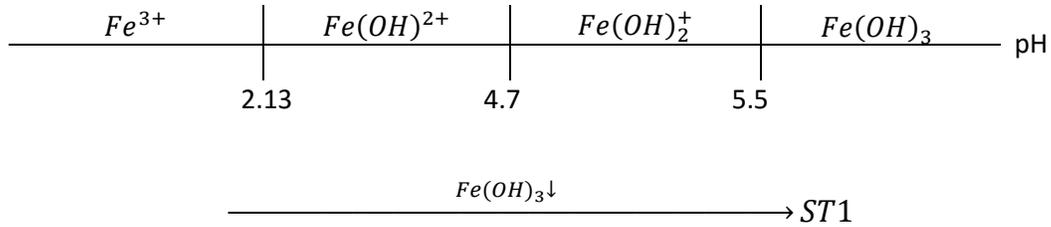
Se pasó de pOH a pH utilizando la pK_W .

$$pH = pK_W - pOH$$

$$pH = pK_W - pOH = 14 - 8.5$$

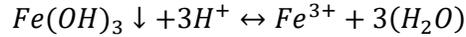
$$pH = 5.5$$

Se planteó la escala de pH y la escala de trabajo.



Se generó el diagrama de pFe' contra pH habiendo planteado los intervalos de pH en los cuales se encuentra cada especie. El primero intervalo fue de 0 a 2.13, donde existe la especie Fe^{3+} que pasa a $Fe(OH)_3 \downarrow$. Para balancear la ecuación, se usó agua (H_2O) y protones (H^+).

$$pH \leq 2.13$$



Se reescribió la ecuación y se omitió el agua por tener actividad de 1 y al $Fe(OH)_3$ por ser sólido.

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]^3} = K_{eq}$$

$$K_{eq} = \frac{K_S}{[K_W]^3} = \frac{10^{-38.55}}{[10^{-14}]^3} = 10^{3.45}$$

$$K_{eq} = 10^{3.45}$$

Se reordenó la ecuación y se obtuvo la concentración de hierro (III) en función del pH .

$$[Fe^{3+}] = K_{eq}[H^+]^3$$

$$[Fe^{3+}] = 10^{3.45}[H^+]^3$$

$$-\log[Fe^{3+}] = -\log(10^{3.45}) - \log[H^+]^3$$

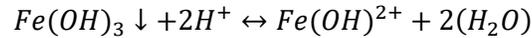
$$pFe' = -3.45 + 3pH$$

La ecuación resultante sólo se aplicó para un intervalo de pH de 0 a 2.13.

pH	pFe'
0	-3.45
2.13	2.94

Se realizó el procedimiento anterior para el segundo intervalo que fue de 2.13 a 4.7 en la escala de pH.

$$2.13 \leq \text{pH} \leq 4.7$$



$$\frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = K_{eq}$$

Se reordeno la ecuación y se obtuvo la concentración de hierro (III) en función del pH.

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = K_{eq}[\text{H}^+]^2$$

$$-\log[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = -\log(K_{eq}) - \log[\text{H}^+]^2$$

$$\text{pFe}' = \text{p}K_{eq} + 2\text{pH}$$

Teniendo la ecuación se retomó el valor de pH y pFe' y se calculó el valor de $\text{p}K_{eq}$

pH	pFe'
2.13	2.94

$$\text{p}K_{eq} = \text{pFe}' - 2\text{pH}$$

$$\text{p}K_{eq} = 2.94 - 2(2.13) = -1.32$$

Teniendo el valor de $\text{p}K_{eq}$ se sustituyó en la ecuación:

$$\text{pFe}' = \text{p}K_{eq} + 2\text{pH}$$

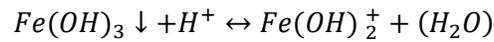
$$\text{pFe}' = -1.32 + 2\text{pH}$$

Señalando que la ecuación solo se aplicó para un intervalo de pH de 2.13 a 4.7.

pH	pFe'
2.13	2.94
4.7	8.08

El siguiente intervalo fue de 4.7 a 5.5 en la escala de pH

$$4.7 \leq pH \leq 5.5$$



$$\frac{[Fe(OH)_2^+]}{[H^+]} = K_{eq}$$

Se reordeno la ecuación y se obtuvo la concentración de hierro (III) en función del pH.

$$[Fe(OH)_2^+] = K_{eq}[H^+]$$

$$-\log[Fe(OH)_2^+] = -\log(K_{eq}) - \log[H^+]$$

$$pFe' = pK_{eq} + pH$$

Teniendo la ecuación se retomó el valor de pH y pFe' y se calculó el valor de pK_{eq}

pH	pFe'
4.7	8.08

$$pK_{eq} = pFe' - pH$$

$$pK_{eq} = 8.08 - 4.7 = 3.38$$

Teniendo el valor de pK_{eq} se sustituyó en la ecuación:

$$pFe' = pK_{eq} + pH$$

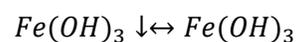
$$pFe' = 3.38 + pH$$

Señalando que la ecuación solo se aplicó para un intervalo de pH de 4.7 a 5.5.

pH	pFe'
4.7	6.2
5.5	8.88

Por ultimo está el intervalo de 5.5 a 14 en la escala de pH

$$5.5 \leq pH \leq 14$$



$$[Fe(OH)_3] = K_{eq}$$

Se aplicó el $-\log$ a ambos lados de la ecuación y se obtuvo la siguiente ecuación.

$$pFe' = pK_{eq}$$

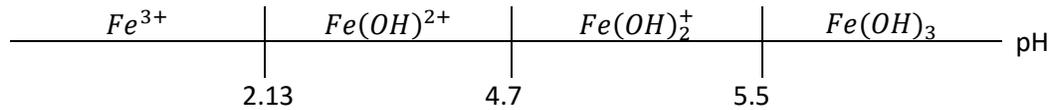
En este caso el valor de pFe' no depende del pH por lo que el valor de pFe' se mantendrá constante desde un pH de 5.5 hasta 14

pH	pFe'
5.5	8.88
14	8.88

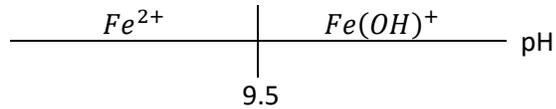
Para generar los diagramas de cromo (III) y níquel (II) se siguió el mismo procedimiento.

A.5 Escalas de Zona de Predominio^{9,10,15}

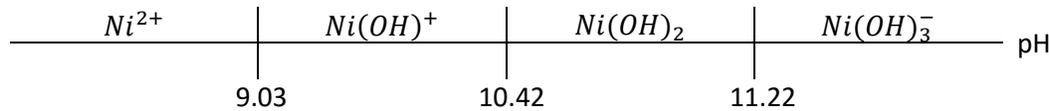
Hierro (III)



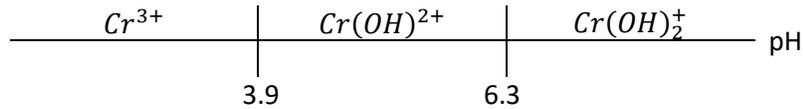
Hierro (II)



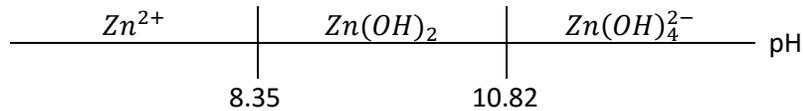
Níquel (II)



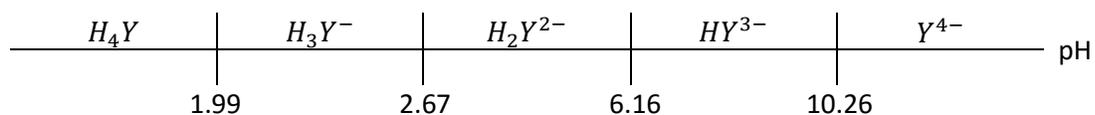
Cromo (III)



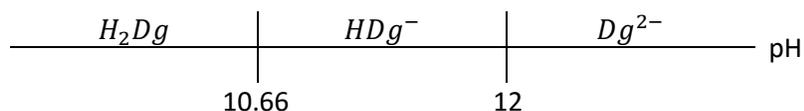
Zinc (II)



EDTA



Dimetilglioxima



A.6 Estandarización de soluciones

Para estandarizar las soluciones de sulfato de zinc y EDTA primero se estandarizo una solución de hidróxido de sodio cuya concentración era de 0.01 M aproximadamente. Se utilizó ácido clorhídrico 0.1 M estandarizado y una alícuota de hidróxido de sodio de 10 mL. La curva de valoración muestra un volumen de punto de equivalencia de 0.985 mL (utilizando el método de la segunda derivada).

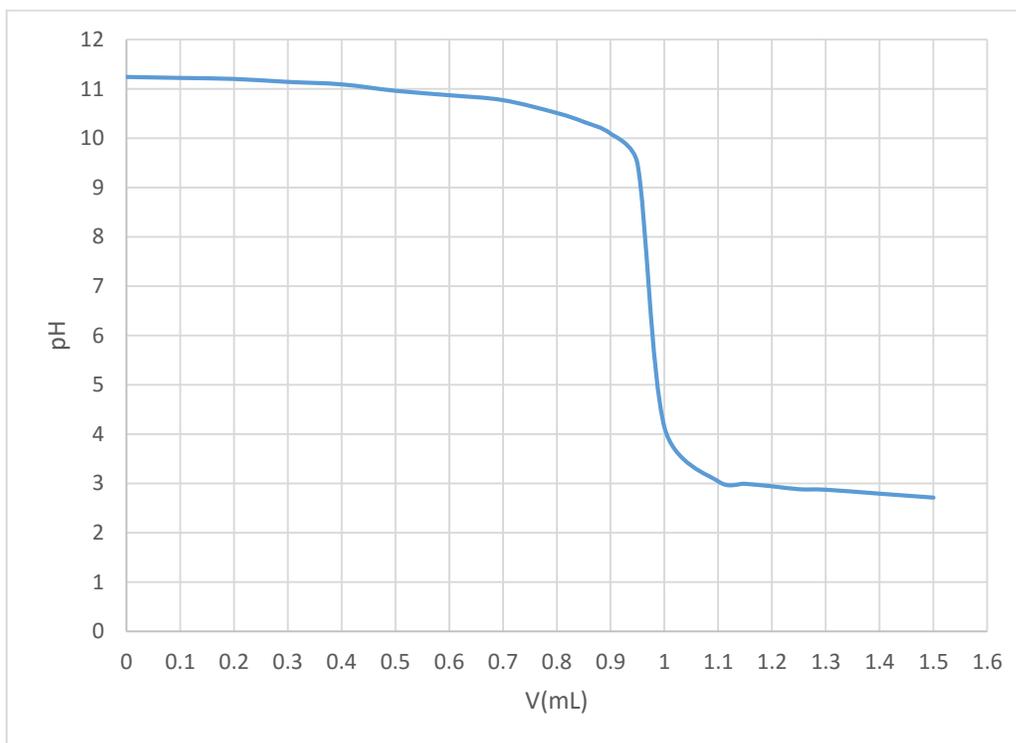


Figura A.6.1. Curva de valoración para el hidróxido de sodio con ácido clorhídrico 0.01 M

Conociendo el volumen de punto de equivalencia, la concentración del ácido clorhídrico y la alícuota se pudo calcular la concentración del hidróxido de sodio.

$$C_{OH^-} = \frac{C_{H^+} * V_{H^+}}{V_{OH^-}}$$

$$C_{OH^-} = \frac{0.1 M * 0.985 mL}{10 mL} = 0.00985 M$$

$$C_{OH^-} = 0.00985 M$$

Conociendo la concentración de hidróxido de sodio se realizó una valoración de EDTA. Antes de la valoración se agregó cloruro de bario 1 M para completar al EDTA y de esta forma se pudiera desprotonar, haciendo que solo ocurra un salto cuantitativo. Se tomó una alícuota de 3 mL de EDTA 0.01 M y se valoró con hidróxido de sodio 0.00985 M. La grafica siguiente muestra un volumen de punto de equivalencia de aproximadamente 6.09 mL (utilizando el método de la segunda derivada).

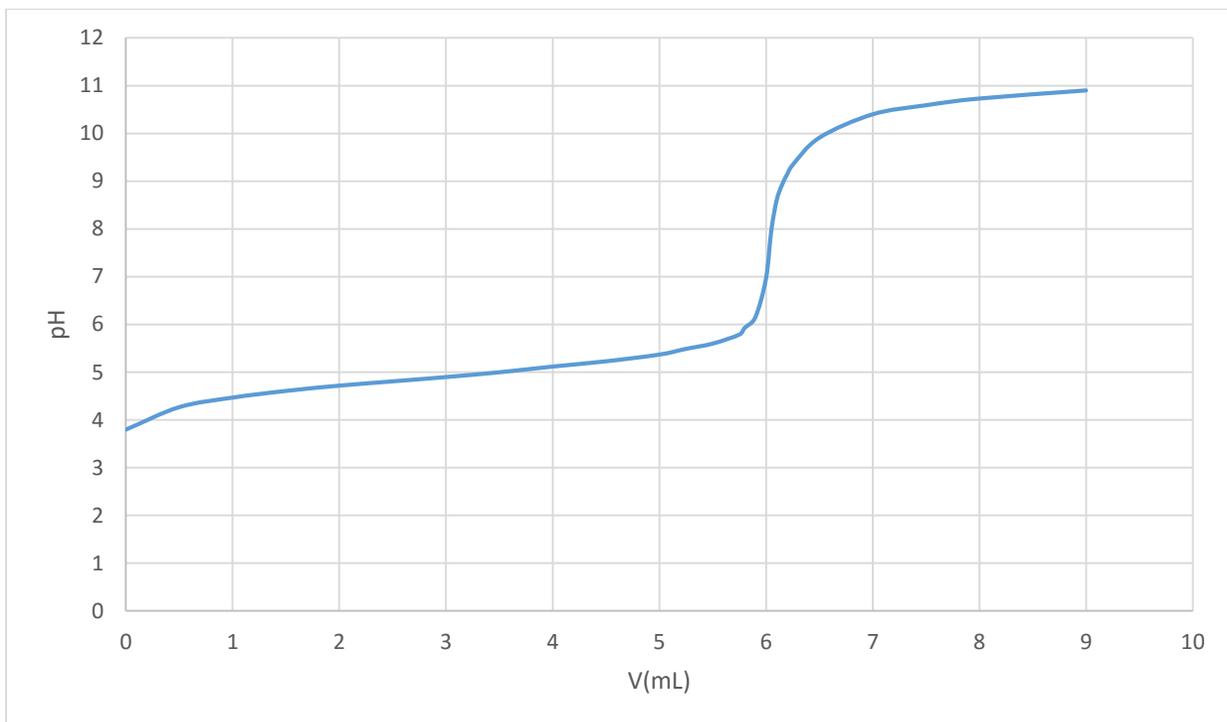
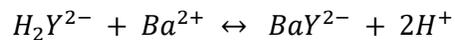


Figura A.6.2. Curva de valoración para el EDTA con hidróxido de sodio 0.00985 M

Se calculó la concentración del EDTA con el volumen de punto de equivalencia, el volumen de la alícuota y la concentración del hidróxido de sodio estandarizado.

$$C_{EDTA} = \frac{C_{OH^-} * V_{OH^-}}{V_{EDTA}}$$

$$C_{EDTA} = \frac{0.00985 M * 6.09 mL}{3 mL * 2} = 0.01 M$$

$$C_{EDTA} = 0.01 M$$

Por último, se estandarizo el sulfato de zinc utilizando el EDTA estandarizado, el indicador metalocrómico naranja de xilenol y ácido acético 1 M (pH de 5.5). Se utilizó una alícuota de 3 mL de sulfato de zinc, 6 mL de ácido acético 1 M y se agregó naranja de xilenol. Se adiciono EDTA con una bureta hasta el que el vire se diera de rojo a amarillo. Teniendo la concentración de EDTA estandarizado, la alícuota de sulfato de zinc y el volumen de vire se calculó la concentración del sulfato de zinc.

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{C_{EDTA} * V_{EDTA}}{V_{Zn^{2+}}}$$

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{0.01 M * 3.85 mL}{3 mL}$$

$$C_{Zn^{2+}} = 0.0128 M$$

Proveedora de Alambres Deinfra

LOTE NO. 11-0109 KOS

Nº 38909



KOSWIRE, INC.

4600 CANTRELL ROAD,
FLOWERY BRANCH GA 30542
U.S.A.
TEL : (770) 965-1145 FAX : (770) 965-1147

Inspection Certificate

DATE OF ISSUE: 2011-01-25

DESCRIPTION	STAINLESS STEEL WIRE FOR SPRING (WPB)		
MILL CERT. NO.	LA1-201101A-0205	GRADE	AISI 302
P.O NO.	5002031	DIAMETER	0.0240 INCH
INVOICE NO.	S110125/03 (S10B048-02)	FINISH	DU S-CO (COIL)
CONTRACTOR	INTERWIRE GROUP (HEAD OFFICE)	QUANTITY	2,030.8 LBS (23 COILS)
CUSTOMER	INTERWIRE GROUP (HEAD OFFICE)	APP. SPEC	ASTM A 313-08

CHEMICAL COMPOSITION

A representative sample (coils, reels, spools) has been tested and certified with the following values: (wt%)

COMPONENT CR. NO.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	N
KNAX00486	0.0710	0.3100	1.2200	0.0320	0.0010	8.0500	18.0800	0.3700	0.3300	0.0690

INSPECTION RESULTS

This sample is considered representative of the whole lot of material.

WRAP TEST Accepted
COIL TEST Accepted.

ITEMS COIL NO.	SIZE (INCH)	T/S (MPST)	CAST HELIX ()	WRAP/COIL TEST ()	Weight (lbs)	LOT NO.	REMARK
	+0.0005 -0.0005	322.0 292.0					
1	0.0239	298.1	GOOD	GOOD	88.2	ID1204-01215-0001	KNAX00495
5	0.0239	296.2	GOOD		88.2	ID1204-01215-0005	
10	0.0239	305.9	GOOD		88.2	ID1204-01215-0010	
11	0.0239	306.9	GOOD		88.2	ID1204-01216-0011	
14	0.0239	311.0	GOOD		88.2	ID1204-01216-0014	
19	0.0239	297.8	GOOD		88.2	ID1204-01216-0019	
23	0.0239	303.9	GOOD		88.2	ID1204-01216-0023	

REMARKS

We hereby certify that the material described herein has been made in accordance with the specification of the order.

[Signature]
MANAGER OF Q.C Dept.

Este certificado ampara 1 kg.

De Material 5532.024

Factura No. AA7939

104-94(03)