



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



15
29j

APLICACIONES DE LAS PELICULAS DE OXIDO
SOBRE ACERO INOXIDABLE 316 (POSAI-316):
- COMO ELECTRODO DE REFERENCIA.
- COMO ELECTRODO INDICADOR REDOX EN LA
CUANTIFICACION DE FeSO_4 EN H_2SO_4 CON
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ COMO VALORANTE.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MIGUEL ANGEL REYES COLIN
ASESOR: Q.F.B. JOSE DE JESUS PEREZ SAAVEDRA
CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

1994

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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
AVENIDA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR

DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

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

AT'N: 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, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Aplicaciones de las Películas de Óxido Sobre Acero Inoxidable

316 (POSAT-316): - Como Electrodo de Referencia

- Como Electrodo Indicador Redox en la Cuantificación de

FeSO₄ en H₂SO₄ con K₂Cr₂O₇ como Valorante.

que presenta el pasante: Miguel Angel Reyes Colín

con número de cuenta: 8305526-3 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida 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"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 13 de Septiembre de 1994

PRESIDENTE Q. M. Cecilia González Ibarra

VOCAL M. en C. Guadalupe Pérez Caballero

SECRETARIO Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra

PRIMER SUPLENTE M. en C. Alberto Rojas Hernández

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Ricardo P. Hernández Galicia

DEDICATORIAS.

A Dios por darme la vida para disfrutar de todo; y a Dios por no darme todo en la vida; porque en cada esfuerzo que hago para lograr mis objetivos; experimento el placer que se obtiene cuando estos se alcanzan.

"Honra a tu padre y a tu Madre para que resulten largos tus días sobre el suelo que Jehová tu Dios te da."

Éxodo 20:3-12.

A mis hermanos: Gloria, Fidencio, Ezequiel, Roberto, Arturo, Margarita, Guadalupe, María de los Angeles y Gerardo; por permitirme disfrutar de su compañía en los momentos buenos y malos; y que a pesar de las pequeñas diferencias que algunas veces afloran entre nosotros, eso es precisamente el lazo que se hace más fuerte para mantenemos unidos.

A la familia que cada uno de mis hermanos ha formado, en especial a mis sobrinos.

A los amigos, que Dios me ha dado, a quienes les debo momentos inolvidables y que algunas veces se enpolvan por el olvido.

*A quien obedece a sus propias reglas porque se sabe en lo cierto;
a quien cosecha un especial placer en hacer algo bien;
a quien adivina algo más que lo que sus ojos ven;
a quien prefiere Volar a comprar y comer...*

AGRADECIMIENTOS.

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos al Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra, asesor de la tesis, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, y por todo el apoyo brindado; sin alguna condición; para poder concluir este trabajo de tesis.

A la profesora Q. María Eugenia Carbajal Arenas por sus asesorías y comentarios al inicio de la experimentación.

A la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, porque siempre hay alguien a quién recurrir en los momentos de duda.

Al p.I.Q. René Francisco Alcantar Negrete, por la elaboración de las figuras del montaje experimental que se reportan en el presente trabajo.

A la División de Cursos en Seguridad Industrial y Operación de Plantas Industriales, del Instituto Mexicano del Petróleo; en especial a la Ing. Sofía García Lagunas y al Ing. Armando Verduzco Venegas por el apoyo y oportunidades brindadas durante el tiempo que fuimos compañeros de trabajo.

El trabajo experimental de esta tesis se llevó a cabo en el laboratorio L-112 de la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1; bajo la supervisión del Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra.

ÍNDICE

	PÁGINA.
INTRODUCCIÓN.	1
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.	3
1.1 Antecedentes.	3
1.2 Titulaciones redox.	5
1.3 Variación de los potenciales de oxidorreducción con [H ⁺].	7
1.4 Relación entre los potenciales de oxidorreducción del sistema y la formación de complejos.	9
1.5 Electroodos indicadores redox.	10
1.6 Formación de películas superficiales en metales.	10
1.7 La idea de usar las Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable como electrodos inertes en valoraciones redox.	11
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.	13
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	14
3.1 Metodología Experimental.	15
3.1.1 <i>Etapa (a). Elaboración y prueba del electrodo de estado sólido a partir del acero inoxidable 316.</i>	15
3.1.2 <i>Etapa (b). Prueba del intervalo de validez del sistema seleccionado de POSAI.</i>	18
3.1.3 <i>Etapa (c). Utilización del electrodo de POSAI-316 en la cuantificación de Fe²⁺ en ácido sulfúrico utilizando dicromato como valorante.</i>	20
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.	23
4.1 Resultados.	23
4.2 Análisis de resultados.	27
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.	32
BIBLIOGRAFÍA.	34
ANEXO I. Resultados y gráficas de las valoraciones ácido-base.	36

ANEXO II. Resultados y gráficas de las mediciones de pH en el intervalo de validez del sistema.	41
ANEXO III. Resultados y gráficas de las valoraciones redox.	51
IIIa. Determinación del volumen de punto de equivalencia para las valoraciones redox.	52
ANEXO IV. ASPECTOS ESTADÍSTICOS.	69
IVa. Determinación del intervalo de confianza de la pendiente nernstiana m del sistema POSAI-316.	69
IVb. Prueba de hipótesis para el sistema POSAI-316, como electrodo indicador de pH, en el intervalo de pH de 1 a 13.	70
IVc. Prueba de hipótesis para el sistema POSAI-316 como electrodo indicador redox.	73

INTRODUCCIÓN.

Los métodos analíticos para cuantificar sustancias o para determinar parámetros fisicoquímicos son simples y muy variados, algunos de ellos son muy sofisticados y requieren de equipos e instalaciones muy costosas, otros métodos son sencillos y de bajo costo pero pocas veces usados, no porque sean inapropiados sino porque de manera general poco se conocen, como puede ser el caso de la potenciometría a intensidad nula, que usualmente sólo se trabaja en la determinación de pH dejando de lado otras múltiples aplicaciones como son: estudios cinéticos, determinación de parámetros tales como constantes de equilibrio, potenciales de oxidorreducción, etc. El equipo para estos estudios potenciométricos sólo requiere de un potenciómetro de alta impedancia, electrodos indicadores de platino, pH, plata o de referencia. Aunque esta instrumentación es relativamente barata, aún puede minimizarse buscando sustitutos para los electrodos mencionados. La base para estas posibles sustituciones puede encontrarse en los diversos trabajos de investigación que han demostrado que las placas de acero inoxidable cubiertas con una película de sus óxidos, obtenidas por tratamiento térmico o químico, presentan respuesta al pH en un amplio intervalo y por lo tanto pueden utilizarse como electrodos indicadores de pH.

Según los reportes⁽¹⁾ los aceros inoxidables que han dado mejores resultados son los aceros inoxidables tipo 304 y tipo 316.

En la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, a través de la Sección de Química Analítica se han desarrollado diversos trabajos ^(2, 3, 4, 5) encaminados a obtener electrodos de estado sólido selectivos a protones mediante la aplicación de las Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable (POSAI).

En los mencionados trabajos se muestra que el sistema POSAI-304 obtenido por tratamiento químico o POSAI-304 y POSAI-316 obtenidos por tratamiento térmico, presentan respuesta de tipo lineal cuando se mide el potencial de una solución en función del pH de la misma. La ecuación que describe el comportamiento de los aceros tratados tiene una relación aproximada a:

$$E = k - 0.059 \text{ pH} \dots \dots \dots \text{Ecuación de Nernst.}$$

El comportamiento de los sistemas mencionados se mantiene aun en presencia de los siguientes iones: sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), el par amonio/amoniaco ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), sodio (Na^+) y potasio (K^+); mas no asi en presencia de cloruros (Cl^-), en donde los sistemas ya no presentan respuestas de tipo nernstiano o lineal. Las investigaciones reportan que las POSAI-316, obtenidas por tratamiento químico, pueden usarse como electrodos indicadores de pH, aun en presencia del ión cloruro.

En el presente trabajo de tesis se muestra que el sistema POSAI-316, obtenido por tratamiento químico, puede usarse como electrodo selectivo de protones, como electrodo de referencia; así como electrodo indicador redox en la cuantificación de FeSO_4 en H_2SO_4 empleando $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como valorante; siendo el sistema POSAI-316 una alternativa para sustituir algunos electrodos comerciales de elevado costo.

El presente trabajo de investigación está estructurado de la siguiente manera:

- **Introducción.** En donde se da un resumen del trabajo.
- **Capítulo 1.** Generalidades del trabajo, aspectos teóricos, así como la definición de una reacción de óxidorreducción y su importancia.
- **Capítulo 2.** En este capítulo se dan los objetivos particulares de este trabajo.
- **Capítulo 3.** Desarrollo experimental, en donde se describe detalladamente cada una de las partes que comprenden la metodología experimental.
- **Capítulo 4.** En este capítulo se muestra al tratamiento de los datos obtenidos experimentalmente y el análisis de los mismos.
- **Capítulo 5.** Conclusiones del trabajo.

Además se incluyen cuatro anexos en donde se reportan los resultados experimentales y los aspectos estadísticos relacionados a los resultados.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.

1.1 ANTECEDENTES

Casi todos los esfuerzos encaminados a descubrir electrodos indicadores del ión hidronio, para determinar el pH (acidez o basicidad) de las soluciones, han tenido gran importancia en todos los órdenes de la química y la bioquímica; por ejemplo, la producción de las fibras sintéticas modernas depende de un control rígido del pH. El pH regula la disponibilidad de los nutrientes precisos para el crecimiento de las plantas y para la actividad de las bacterias. La producción de alimentos y el mantenimiento del balance ecológico apropiado de un río o un lago dependen del pH ya que el pH de las aguas afecta directamente a las funciones fisiológicas y a la utilización del agua por animales y plantas. La industria controlará, por tanto, el pH de las aguas residuales para mantener el equilibrio ecológico. A menudo es necesaria la medida exacta del pH en el laboratorio al estudiar procesos químicos que intenten establecer las condiciones requeridas para un análisis o determinar las condiciones apropiadas de una reacción. Por todo esto que se acaba de mencionar, puede afirmarse que la medida del pH es una de las operaciones más frecuentes.

En la actualidad casi todas las medidas del pH se efectúan con electrodos de vidrio, el cual consta de un tubo de vidrio de paredes gruesas y en cuyo interior tiene un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata; también en el mismo extremo tiene un bulbo de vidrio de composición especial.

En la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, se han llevado a cabo investigaciones y trabajos de tesis, con el objetivo de sustituir al electrodo de vidrio por electrodos de estado sólido, que pueden ser más económicos y que pueden prepararse fácilmente a nivel laboratorio. Las investigaciones han sido encaminadas a la elaboración de aceros tratados térmica o químicamente, los cuales son selectivos a los iones hidrógeno, teniendo una respuesta de tipo lineal cuando se mide el potencial de una solución en función del pH de la misma.

Los reportes de la literatura internacional, muestran que los aceros que han presentado mejor respuesta son: el acero inoxidable 304 (18% Cr, 8% Ni, 74% Fe) y el acero inoxidable 316 (17% Cr, 12% Ni, 2.5% Mo, 68.5% Fe) con película de óxido obtenida por tratamiento químico o acero inoxidable 304 con película de óxido obtenida por tratamiento térmico^(1, 6).

La ecuación que describe el comportamiento de los aceros inoxidable tiene una relación aproximada a:

$$E = k - 0.059 \text{ pH} \dots\dots\dots \text{Ecuación de Nernst. (1)}$$

En los trabajos de tesis realizados en la FESC-UNAM se ha demostrado que el acero inoxidable 304 tratado químicamente forma una película de óxido, con lo cual el sistema de POSAI obtenido presenta respuesta al pH. La respuesta es de tipo lineal en, el seguimiento de una valoración ácido-base, si se toman lecturas del potencial E como una función del pH de la solución misma durante el proceso de valoración y se construye una gráfica de $E = f(\text{pH})$ con los datos obtenidos⁽³⁾. Lo anterior se comprobó con valoraciones de ácido fosfórico (H_3PO_4) con hidróxido de sodio (NaOH). Del mencionado trabajo de tesis se concluyó que las POSAI-304, obtenidas por tratamiento químico, sirven como sensores de protones y por lo tanto registran los cambios de pH de un sistema ácido-base.

Otra de las investigaciones realizadas mostró que los aceros inoxidable 304 y 316, cuando se someten a un tratamiento térmico, también sirven como sensores de pH en el intervalo de pH de 2 a 11⁽⁴⁾. Los sistemas obtenidos mediante tratamiento térmico al igual que el sistema POSAI-304 obtenido por tratamiento químico presentan selectividad por los protones en el intervalo de pH de 2 a 11, aún en presencia de los iones: SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , Na^+ y $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; pero en presencia de los iones Cl^- los sistemas elaborados no son selectivos a los iones hidrógeno. Además los electrodos obtenidos no tienen una diferencia significativa en la pendiente registrada de $E = k - (0.0665 \pm 0.00763)^{(3)} \text{ pH}$ para el sistema POSAI-316 y $E = k - (0.0639 \pm 0.00335) \text{ pH}^{(3)}$ para el sistema POSAI-304 que por lo tanto tienen una relación aproximada a:

$$E = k - 0.059 \text{ pH} \tag{2}$$

Si en la anterior relación se mantiene constante el pH, el electrodo de POSAI medirá un potencial constante y la ecuación (2) puede simplificarse a:

$$E = K \tag{3}$$

en donde la constante k que depende de la composición de la película de óxido, está incluida en la constante K, así como el pH.

Partiendo de la ecuación (2) se deduce que si el sistema POSAI se mantiene sumergido en una solución de pH constante, puede utilizarse como un electrodo de referencia.

Uno de los mencionados trabajos de tesis⁽⁵⁾ retomó las conclusiones de los anteriores, para mostrar que las películas de óxido en acero inoxidable 316 obtenidas por tratamiento químico, pueden utilizarse como electrodos indicadores selectivos a protones y en su caso como un posible electrodo de referencia. Lo anterior se demostró al utilizar el sistema de POSAI-316 en el seguimiento de diversas valoraciones ácido-base para construir curvas de valoración.

1.2 TITULACIONES REDOX.

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. La medición directa del potencial del electrodo está asociada con la actividad* de un ión activo cuando éste participa en el equilibrio electroquímico que provoca cambios en la fuerza electromotriz del sistema.

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)⁽⁷⁾. En términos generales se puede representar el equilibrio electroquímico generado de la siguiente manera:



el modelo matemático que permite explicar el comportamiento del potencial de una solución que contiene las especies químicas Ox y Red es:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \dots \dots \dots (5)$$

en donde:

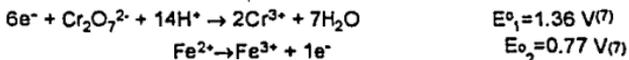
E es el potencial que toma el electrodo

E° es el potencial normal del electrodo y es constante para el par redox, a 25 °C.

El potencial estándar de una reacción redox E° se define como el potencial del sistema en el que todas las actividades⁵ o concentraciones son iguales a la unidad a una temperatura y presión dadas.

En la referencia (3) se trata con más detalle el tema de electrodos si se requiere de más consulta.

La titulación redox se basa en una reacción de oxidorreducción entre la especie por analizar o analito y el titulante. Por ejemplo, una de las reacciones redox que más ha sido estudiada por la literatura es la reacción entre el Fe²⁺ y el Cr₂O₇²⁻ en medio ácido⁽⁷⁾:



La constante de equilibrio de la reacción de titulación es fácil de calcular a partir del potencial estándar de reducción de cada semireacción involucrada:

$$K = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.059}} = 10^{\frac{6(1.36 - 0.77)}{0.059}} = 10^{60} \dots\dots\dots(7)$$

* La actividad a_x de un ión x en solución (a 25 °C), se relaciona con su concentración C_x , mediante la ecuación $a_x = \gamma_x C_x$; en donde γ_x es el coeficiente de la actividad del ión x y depende de la fuerza iónica de la solución. Así mismo, para soluciones diluidas es prácticamente la unidad, lo cual permite aproximar la actividad con la concentración⁽⁷⁾.

En la práctica, la reacción ocurre con bastante rapidez a temperatura ambiente, para hacer de esta valoración un método analítico satisfactorio. El valor enorme de la constante de equilibrio asegura que la reacción es "cuantitativa" (o sea, completa).

El principal uso del dicromato es la valoración del hierro (II), que se utiliza bien directamente para el análisis del hierro, bien indirectamente para la determinación de oxidantes que se han hecho reaccionar con un exceso de hierro (II) el cual se valora con dicromato⁽⁶⁾.

Si las dos semireacciones implicadas en una valoración redox se comportan reversiblemente frente a un electrodo adecuado, las formas de las curvas de valoración deben concordar estrechamente con las trazadas a partir de los valores calculados, aunque el potencial del electrodo alcance su valor de equilibrio más y más lentamente al aumentar la dilución.

La valoración de Fe(II) representa un ejemplo práctico importante, que sirve también para ilustrar diversos principios como los que se citan a continuación.

1.3 VARIACIÓN DE LOS POTENCIALES DE OXIDORREDUCCIÓN CON [H⁺].

Si en la reacción de oxidación-reducción toman parte *m* iones hidrógeno, entonces el valor del potencial de oxidorreducción *E* depende no sólo de la concentración del oxidante y reductor, sino también de la concentración de los iones hidrógeno.

En este caso la ecuación (5) obtiene la forma:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]} \dots\dots\dots (8)$$

Cuando [Ox]=[Red] y [H⁺] = 1 M, log [Ox]/[Red] = log 1 = 0, y E=E^o.

En forma general la ecuación (8) tiene el aspecto:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]^b} \dots\dots\dots (9)$$

donde a , b , y m expresan, respectivamente, los valores numéricos de los coeficientes del oxidante, reductor y los iones hidrógeno.

La variación de la concentración de los iones hidrógeno influye mucho en el valor del potencial de oxidorreducción. Siempre que H^+ aparezca en una reacción redox, o que los reactivos y productos sean ácidos o bases; los potenciales de reducción dependerán del pH.

El *potencial formal* es el potencial de reducción válido en condiciones *específicas* (las cuales incluyen pH, fuerza iónica, concentración de agentes complejantes, etc.) y se simboliza como E° (léase "E cero prima").

Cambiando $[\text{H}^+]$, se puede disminuir o aumentar el potencial de oxidorreducción, lo que permite realizar las reacciones deseadas redox de unos iones dados en presencia de los iones de otros oxidoreductores⁽⁷⁾. En el caso de la valoración de Fe(II); como el par Fe(III)-Fe(II) se comporta reversiblemente, se logra obtener muy aproximadamente la forma de la curva predicha teóricamente por la ecuación (9), siempre que la composición del electrólito sea esencialmente constante durante la valoración excepto en lo que se refiere a la razón de concentraciones $[\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]$. Esta condición es necesaria para que el potencial formal E° se mantenga constante durante la valoración.

Se pueden distinguir tres efectos sobre la razón de actividades $a_{\text{Fe(III)}}/a_{\text{Fe(II)}}$ al aumentar la concentración de un ácido particular cualquiera⁽⁸⁾:

1. Al aumentar la fuerza iónica tiende a disminuir la razón de los coeficientes de actividad $\gamma_{\text{Fe(III)}}/\gamma_{\text{Fe(II)}}$; y, por lo tanto, la razón de actividades.
2. Al aumentar la concentración del ión hidrógeno tiende a aumentar la razón de actividades por supresión de la hidrólisis del Fe(III).

3. Al aumentar la concentración aniónica la razón de actividades puede tender a disminuir por formación de los complejos de Fe(II) con preferencia a los de Fe(III) ya que los complejos con Fe(III) generalmente son más estables.

El primer y el tercer efectos dan lugar a una disminución del valor de E° ; el segundo causa un efecto contrario, aumenta E° .

En la valoración de Fe(II), antes del punto de equivalencia las formas de las curvas son independientes de la naturaleza del oxidante.

El valor de E° es mayor en presencia de ácido perclórico, debido a que la hidrólisis del Fe(III) es ampliamente reprimida y a que el ión perclorato tiene poca tendencia a formar complejos. En ácido sulfúrico y en ácido fosfórico, predomina la formación del complejo con Fe(III), y E° es apreciablemente menor.

1.4 RELACIÓN ENTRE LOS POTENCIALES DE OXIDORREDUCCIÓN DEL SISTEMA Y LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS.

Los valores de los potenciales de oxidación-reducción de los sistemas dependen de la capacidad de los iones en forma oxidada (por ejemplo, Fe^{3+}) y (o) forma reducida (por ejemplo, Fe^{2+}) de formar complejos (con ligandos).

Los iones complejos se caracterizan por el hecho de que sus potenciales de oxidación-reducción son completamente distintos en comparación con los iones de partida. Por ello, como resultado de la formación de los complejos varía el valor del potencial del sistema. En el caso en que los iones de formas oxidada y reducida forman complejos en diferente medida al añadir uno u otro ligando, la relación $[Ox]/[Red]$ o aumenta, o disminuye^(10, 11).

Por ejemplo, cuando al sistema $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e^{-}$, que se caracteriza por tener $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ igual a 0.77 V, se añade sulfatos (SO_4^{2-})⁽¹⁰⁾, los iones Fe^{3+} forman iones complejos con el ion sulfato⁽¹⁵⁾ y por lo tanto la relación $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ (es decir, la relación $[Ox]/[Red]$ disminuye, y el potencial del sistema se vuelve $E^{\circ} = 0.68$ V⁽⁷⁾.

1.5 ELECTRODOS INDICADORES REDOX.

En los métodos redox se utiliza un electrodo indicador para detectar la presencia o el cambio de la concentración de las formas oxidada y reducida de una pareja redox. Normalmente, el electrodo indicador suele ser un metal noble inerte, como el platino (Pt), y el potencial de celda se mide frente a un electrodo de referencia⁽⁶⁾. Como se mencionó, 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 a otro con las especies reactivas en solución.

En este tipo de celda, el Pt no interviene en la reacción electroquímica de la semicelda sino que actúa como colector de los electrones que toman parte en la reacción; sin embargo, existen otras sustancias que no sólo sirven de colectoras de electrones sino que también participan en la reacción; por ejemplo, un alambre de zinc responde a la concentración de Zn(II), uno de cobre a la de Cu(II). Estos y otros metales sirven de electrodos selectivos de sus propios iones⁽¹²⁾.

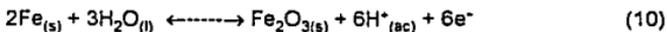
En los casos en que el platino reacciona con la solución electrolítica, generalmente puede utilizarse un electrodo de oro. El oro es más inerte que el platino. Los electrodos metálicos funcionan mejor cuando la superficie es grande y limpia. Un remojo breve en ácido nítrico concentrado, seguido por un enjuague con agua destilada, con frecuencia es eficaz para limpiar la superficie de un electrodo⁽⁷⁾.

1.6 FORMACION DE PELÍCULAS SUPERFICIALES EN METALES.

La mayoría de los metales, cuando se exponen al aire seco a temperatura ambiente, adquieren una delgada película de óxido. Debido a la acción electroquímica, se forma una película similar que también se favorece por la presencia de aire.

Cuando las condiciones de pH y potencial son las apropiadas, se desarrollan películas superficiales de óxido o de hidróxido que frenan la corrosión e incluso pueden detenerla por completo⁽¹³⁾. Hay que señalar que en la práctica las películas son heterogéneas y sobre todo muy delgadas (2-10nm). La película "pasiva" que se forma espontáneamente, para el caso del hierro, consiste de un óxido complejo que se aproxima a Fe_3O_4 y Fe_2O_3 en sus superficies interior y exterior, respectivamente, y el conjunto estabilizado se debe a una capa absorbida de moléculas de oxígeno, si bien

ésta es seguida rápidamente (después de unos cuantos segundos), por reacciones de oxidación tales como:



hasta que se frena el crecimiento debido a la resistencia eléctrica que ofrece la película. La superficie engrosa un poco hasta que el espesor alcanza unas cuantas capas atómicas. La literatura reporta que el espesor de película de óxido obtenida mediante tratamiento químico alcanza espesores que fluctúan entre 70 y 100 nm. Para el tratamiento térmico a 800 °C están en un intervalo de 30 a 50 nm⁽¹⁾. Estas películas "pasivas" son lo suficientemente delgadas que, si bien sirven como una barrera iónica más o menos efectiva entre el metal y el electrolito, permiten el paso de electrones por el efecto túnel (*electron tunnelling*) y mantienen las reacciones catódicas tales como la reducción del oxígeno o la reducción de protones. Lo que es más, estas películas no presentan las propiedades semiconductoras volumínicas de los óxidos simples, sino que tienden a tener un comportamiento "metálico" y, debido a los defectos estructurales de la red, permiten cierta conducción catiónica y por lo tanto, la disolución anódica, aunque lenta⁽¹³⁾. De aquí que; si la película tiene un comportamiento metálico, pueda utilizarse como un electrodo de características semejantes a un electrodo indicador redox.

1.7 LA IDEA DE USAR LAS POSAI COMO ELECTRODOS INERTES EN VALORACIONES REDOX.

Debido a la acción electroquímica de un agente oxidante sobre la superficie de un acero; en este caso específico del acero inoxidable tipo 316, se forma una película de óxido la cual pasiva a la superficie del metal de manera que se detiene la corrosión. La película de óxido es lo suficientemente delgada que permite el paso de electrones por el efecto túnel, de tal forma que la POSAI adquiere un comportamiento metálico.

Las POSAI, que son semiconductoras pueden utilizarse como electrodos inertes, porque están pasivadas, por lo que no reaccionan con las soluciones en donde se sumergen.

Si las POSAI-316 sirven para realizar una medición de pH, y la medida de pH es una medida de potencial, entonces las POSAI-316 servirán para medir el potencial de una reacción redox.

Además de inerte, porque está pasivado, el sistema POSAI-316 tiene un comportamiento metálico con lo cual cumplirá en el simple cometido de transportar electrones en la celda donde se lleve a cabo la reacción redox.

CAPITULO 2. OBJETIVOS.

- Llevar a cabo la validación del acero inoxidable 316 con POSAI, obtenida por tratamiento químico, como electrodo indicador de pH y seleccionar el acero de trabajo, al comparar los resultados obtenidos con los de la bibliografía.
- Determinar el intervalo de pH de validez del sistema seleccionado, utilizando como sistema referencial el mismo sistema.
- Probar que el sistema seleccionado sirve como electrodo de referencia.
- Comprobar que el sistema seleccionado de POSAI puede utilizarse como electrodo indicador redox, en la cuantificación de FeSO_4 en H_2SO_4 con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como valorante.

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Equipo.

- 2 Potenciómetros. Corning* modelo 7.
- 2 Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata. Coming.
- 1 Electrodo de vidrio. Corning, No. de cat. 476022.
- 1 Parrilla con agitación magnética. Thermolyne*.
- 1 Barra magnética.
- 1 Balanza analítica. Mettler* modelo H72.
- 1 Agitador magnético. Corning modelo PC-353.
- 1 Termómetro de 0-100 °C. Taylor*.
- 1 Amortiguador electrónico.

Material.

- 1 Bureta de 10 ml.
- 4 Pipetas volumétricas (1, 10, 25 y 50 ml)
- 1 Pipeta graduada de 10 ml.
- 1 Soporte universal con pinzas y nuez.
- 1 Espátula de acero.
- 1 Puente de agar-agar.
- Conexiones y cableado eléctrico necesario.
- Lija de agua No. 400.
- 1 Perilla.
- 1 Pizeta.
- 5 Matraces volumétricos de 50, 100, 250, 500 y 1000 ml.
- 1 Vidrio de reloj.
- Vasos de precipitado de 50 y 100 ml.
- Acero inoxidable tipo 316.

* Corning, Thermolyne, Mettler y Taylor, son marcas registradas de material, equipo e instrumentos para laboratorio.

El material de vidrio utilizado es de la marca Pyrex.

Reactivos.

- Trióxido de cromo. (CrO_3). Baker*.
- Ácido sulfúrico. (H_2SO_4). Baker.
- Hidróxido de sodio. (NaOH). Merck*.
- Ácido fosfórico. (H_3PO_4). Baker.
- Hidróxido de potasio. (KOH). Merck.
- Sulfato de sodio. (Na_2SO_4). Baker.
- Nitrato de potasio. (KNO_3). Baker.
- Hidróxido de amonio. (NH_4OH). Baker.
- Cloruro de potasio. (KCl). Baker.
- Cloruro de sodio. (NaCl). Baker.
- Ácido clorhídrico. (HCl). Merck.
- Ácido nítrico. (HNO_3). Merck.
- Borax. ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Baker.
- Ftalato ácido de potasio. ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$). Merck.
- Dicromato de potasio. ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Baker.
- Solución buffer de pH = 10.00 ± 0.05 @ 25 °C. pHidrión.
- Agua destilada.

* Baker y Merck son marcas registradas de reactivos en grado analítico.

3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

3.1.1 Etapa (a). Elaboración y prueba del electrodo de estado sólido a partir del acero inoxidable 316.

Se cortan alambres de acero inoxidable 316 de una longitud aproximada de 10 cm, se lavan para eliminar la grasa y suciedad que tenga en la superficie.

En 100 ml de una solución de CrO_3 2.5 M en H_2SO_4 5 M, se sumergen aproximadamente 8 cm de la longitud de los alambres a una temperatura de 70 °C en agitación constante durante un tiempo de 17 minutos⁽¹⁾. Los sistemas de POSAI-316 obtenidos se utilizan como electrodos de medida.

Para observar si el electrodo de acero presenta una respuesta de tipo nernstiano, se hacen las siguientes pruebas:

Con un amortiguador electrónico se chequea que dos potenciómetros funcionen correctamente. En caso afirmativo, se calibra el sistema electrodo-potenciómetro, acoplado a cada uno de los potenciómetros un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y un electrodo indicador de vidrio. Con una solución buffer estandarizada de pH=10.00 se hace una primera medición hasta lograr una lectura estable de 10.00. Ya calibrados los potenciómetros se acopla a uno de ellos un electrodo de acero en lugar del electrodo de vidrio.

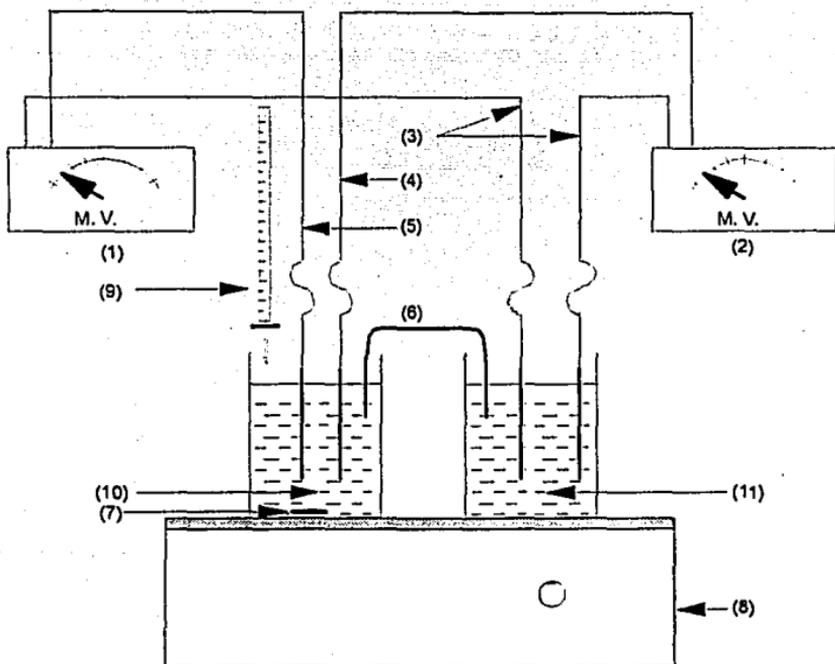
En un vaso de precipitados de 100 ml se agregan aproximadamente 80 ml de nitrato de potasio y se introducen ahí los electrodos de referencia de plata/cloruro de plata de cada uno de los potenciómetros. En otro vaso de precipitados se colocan 50 ml de una solución de ácido fosfórico de una concentración aproximada de 0.01 M y se introducen los electrodos de vidrio y de acero respectivamente. Se colocan los vasos de precipitados sobre un agitador magnético y se conectan entre sí los vasos mediante un puente de agar-agar. Se introduce una barra magnética, en la solución a valorar de ácido fosfórico, para tener agitación continua.

Se procede a valorar el ácido fosfórico 0.01 M con una solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0.2 M. La adición del volumen de valorante se hace de 0.5 ml, y cerca de cada punto de equivalencia se hace en porciones más pequeñas de 0.25 ml.

Después de cada adición se mide el pH de la solución con el electrodo de vidrio, y con el electrodo de acero se mide el potencial de la solución. El montaje experimental se muestra en la figura 1. Se realizaron diez valoraciones de ácido fosfórico 0.01 M con hidróxido de sodio 0.2 M.

Para la evaluación de la posible interferencia de algunos iones en solución, sobre la respuesta del electrodo se realizaron las siguientes valoraciones:

- para los iones potasio, se valoró el ácido fosfórico con hidróxido de potasio.
- para los iones nitrato, se valoró el ácido fosfórico con hidróxido de potasio con un amortiguamiento de la solución en nitrato de potasio 0.1 y 0.5 M.
- para los iones sulfato, se valoró ácido fosfórico con hidróxido de potasio, amortiguando la solución con sulfato de sodio 0.1 y 0.5 M.
- para el par amonio/amoniaco se valoró el hidróxido de amonio con el ácido sulfúrico.
- para los iones cloruro, se valora ácido fosfórico con hidróxido de sodio, amortiguando la solución en cloruro de sodio de 0.1 a 0.5 M.



- (1).- Potenciómetro, medidor de pH.
- (2).- Potenciómetro, medidor de potencial.
- (3).- Electrodo de referencia de Ag/AgCl.
- (4).- Electrodo indicador de POSAI-316.
- (5).- Electrodo indicador de vidrio.
- (6).- Puente salino de agar-agar.
- (7).- Barra magnética.
- (8).- Agitador magnético.
- (9).- Bureta con solución valorante. (NaOH).
- (10).- Solución a valorar . (H_3PO_4).
- (11).- Solución salina. (KNO_3).

Figura 1. Montaje experimental para valorar 50 ml de H_3PO_4 0.01 M con NaOH 0.2 M.

3.1.2 Etapa (b). Prueba del intervalo de validez del sistema seleccionado de POSAI.

Adelantando conclusiones, en los resultados observados de la etapa anterior, etapa (a), se observó que el sistema elaborado mantiene su comportamiento de selectividad de protones aún en presencia de los iones cloruro, hasta una concentración de cloruros de 0.2 M. Como consecuencia se comparan los resultados obtenidos, con los que reporta la bibliografía para los sistemas POSAI-304 obtenida por tratamiento químico y para los sistemas POSAI-304 o POSAI-316 obtenidos por tratamiento térmico, puede observarse entonces que el único sistema que mantiene el comportamiento nernstiano aún en presencia de cloruros es el sistema POSAI-316 obtenido por tratamiento químico.

En base a lo anterior se eligió el sistema POSAI-316 como sistema de trabajo para cubrir los objetivos restantes.

Para probar el intervalo de validez del sistema POSAI-316 en el rango que abarca el pH, se llevó a cabo lo siguiente:

- Se preparó una serie de soluciones amortiguadoras de pH que abarcan un intervalo de pH de 1 a 13, basados en las composiciones que recomienda la National Bureau of Standards (NBS)⁽¹⁴⁾ para cada una de las soluciones buffer. Además se prepararon soluciones 1 M de hidróxido de sodio y soluciones 0.5 y 1 M de ácido nítrico.

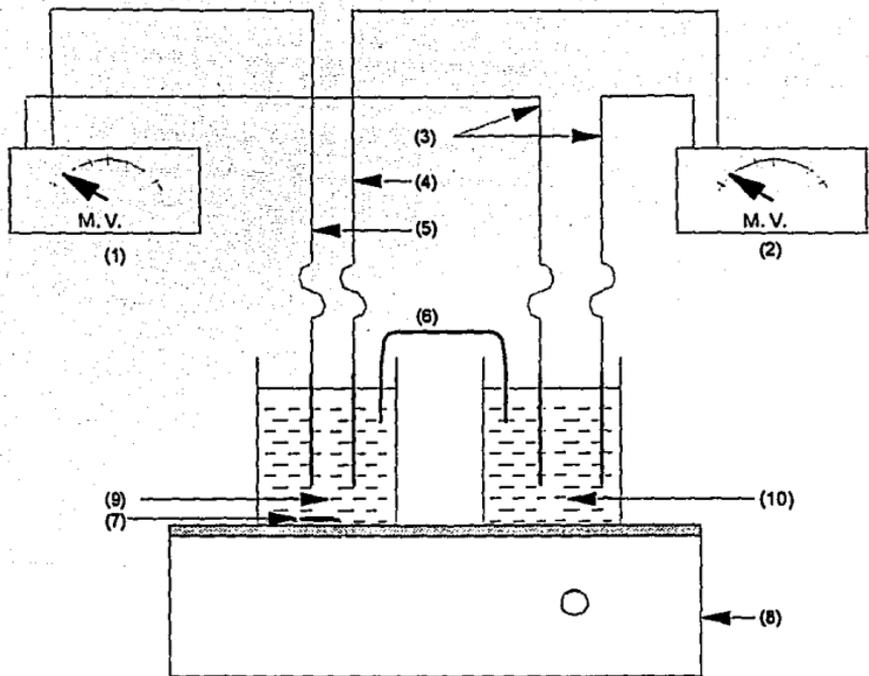
- A dos potenciómetros se les conecta el amortiguador electrónico para verificar que funcionen correctamente. En caso afirmativo se le acopla a cada uno de los potenciómetros un electrodo de POSAI-316, para utilizarlo como electrodo de referencia.

- A uno de los potenciómetros se le conecta un electrodo de vidrio, al otro un electrodo de POSAI-316.

- Los electrodos de POSAI-316 que se utilizan como electrodos de referencia se sumergen en una solución amortiguadora de pH aproximadamente de 11.00*.

- Los electrodos indicadores, de vidrio y de acero, se sumergen en una solución estandarizada de pH=10.00, procediendo a calibrar los sistemas electrodo-potenciómetro. Los vasos de precipitado que contienen las soluciones se unen con un puente de agar-agar. El montaje experimental se muestra en la figura 2.

* El pH en donde se sumergen los sistemas POSAI-316 debe ser aproximadamente de 11.0 para que las lecturas de pH puedan leerse dentro de la escala que señala el potenciómetro. En caso de utilizar otro valor en el pH de la solución buffer, las lecturas de pH caen en una escala virtual; es decir, las medidas caen fuera de la escala del potenciómetro y no puede tomarse la lectura.



- (1), (2).- Potenciómetro, medidor de pH y de potencial.
 (3).- Electrodo de referencia de POSAL-316.
 (4).- Electrodo indicador de POSAL-316.
 (5).- Electrodo indicador de vidrio.
 (6).- Puente salino de agar-agar.
 (7).- Barra magnética.
 (8).- Agitador magnético.
 (9).- Solución amortiguadora de pH a medir.
 (10).- Solución amortiguadora de pH = 11.00.

Figura 2.- Montaje experimental para medir el pH de diferentes soluciones amortiguadoras de pH.

- Ya calibrados los sistemas electrodo-potenciómetro se procede a medir el pH y el potencial de cada una de las soluciones buffer preparadas, con cada uno de los potenciómetros. Es esta etapa se mide el pH y el potencial E con el mismo potenciómetro.

Las soluciones buffer que se utilizaron tienen los valores de pH de 1.0, 2.0, 3.0, 4.2, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 12.0 y 13.0.

Se repite el procedimiento para cuatro muestras de POSAI-316 elaboradas.

3.1.3 Etapa (c). Utilización del electrodo de POSAI-316 en la cuantificación de Fe^{2+} en ácido sulfúrico utilizando dicromato como valorante.

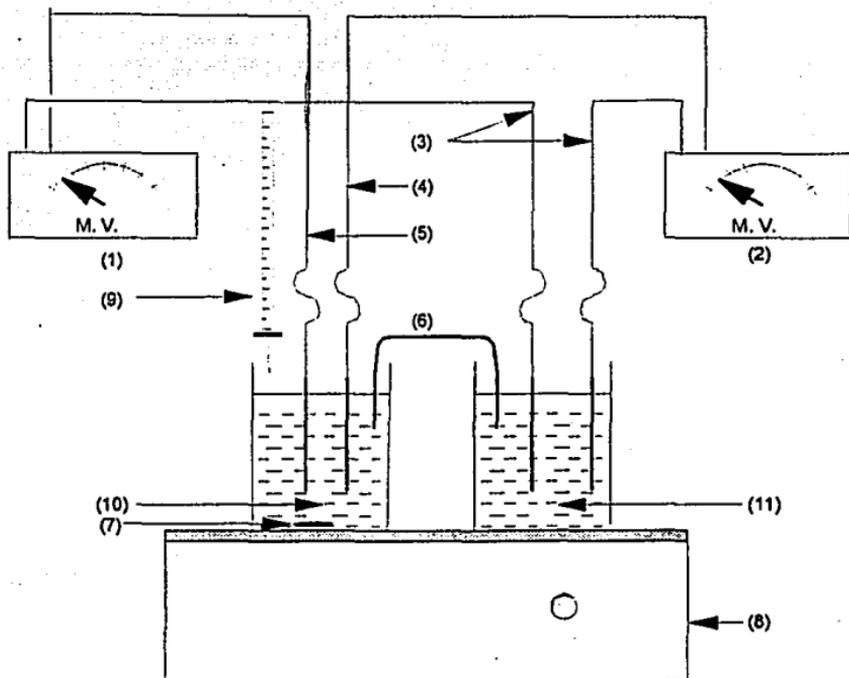
En esta parte experimental se realiza la valoración potenciométrica de $Fe(II)$ con dicromato potásico, empleando un par de electrodos POSAI-316/(plata/cloruro de plata).

Procedimiento. Se prepara una solución 0.1 M de $K_2Cr_2O_7$ pesando exactamente alrededor de 2.9428 grs del patrón primario $K_2Cr_2O_7$ y se diluye a 100 ml con agua destilada. La molaridad exacta para el dicromato fue de 0.100 ± 0.00005 M; que para los fines prácticos se referirá 0.1 M. Se preparan 500 ml de una solución de $FeSO_4$ aproximadamente 0.05 M, pesando 6.8685 grs de $FeSO_4$ disolviendo en un poco de agua destilada, se le agregan 25 ml de H_2SO_4 concentrado y se afora a 500 ml con agua destilada. La concentración final calculada de $Fe(II)$ fué de 0.050 ± 0.00005 M, que para nuestros fines prácticos se considera de 0.05 M.

Se toma una alícuota de 50 ml de Fe^{2+} 0.05 M para valorar con la solución de dicromato potásico 0.1 M.

Montaje Experimental.

El montaje experimental que se utilizó para la valoración redox, prácticamente es el mismo montaje que se utilizó para la etapa (a) de la parte experimental. La diferencia reside prácticamente en que; para el caso de la valoración redox, se utilizó un electrodo indicador de platino en un potenciómetro y en el otro potenciómetro un electrodo POSAI-316 como electrodo indicador redox. Para calibrar los sistemas electrodo-potenciómetro solamente se utilizó el amortiguador electrónico. El montaje se muestra en la figura 3.



- (1), (2).- Potenciómetro, medidor de potencial.
 (3).- Electrodo de referencia de Ag/AgCl.
 (4).- Electrodo indicador de POSAI-316.
 (5).- Electrodo indicador de platino.
 (6).- Puente salino de agar-agar.
 (7).- Barra magnética.
 (8).- Agitador magnético.
 (9).- Bureta con solución valorante. ($K_2Cr_2O_7$).
 (10).- Solución a valorar. ($Fe(II)$).
 (11).- Solución salina. (KNO_3).

Figura 3. Montaje experimental para cuantificar $Fe(II)$ en H_2SO_4 con $K_2Cr_2O_7$ como valorante.

Se procedió a valorar la alícuota de 50 ml de Fe^{2+} 0.05 M con el dicromato de potasio 0.1 M, agregando volúmenes de valorante de 0.5 ml y cerca del volumen de punto de equivalencia (V.P.E.) se agregan volúmenes de 0.25 ml. Se mide el potencial de la solución a cada volumen de valorante agregado, con cada uno de los potenciómetros. El potencial de la solución se anota cuando se estabiliza el mismo después de cada adición de valorante. Se realizaron nueve valoraciones redox adicionales.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1 RESULTADOS.

De la etapa (a) del desarrollo experimental se obtuvieron los datos que se reportan en las tablas 1,2 y 3 del anexo I. Además los datos experimentales condensados y donde se comparan los sistemas de POSAI obtenidos por tratamiento químico y tratamiento térmico para los aceros inoxidables 304 y 316 se reportan en la siguiente tabla 1.

		ACERO INOXIDABLE			
		304*		316**	
T R Q T A	T	A	-0.06369	A	-0.06651
	E	B	-0.06263	B	-0.06452
	R	C	-0.06710	C	-0.06567
	M	D	-0.06254	D	-0.06259
	I	E	-----	E	-----
	C	F	-0.06299	F	-0.06567
	O	G	-0.06384	G	-0.06499
M		304**		316@	
I E N T O	Q	A	-0.05881	A	-0.05698
	U	B	-0.06043	B	-0.05605
	I	C	-0.05762	C	-0.06221
	M	D	-0.06140	D	-0.06226
	I	E	-----	E	-0.05740
	C	F	-0.06268	F	-0.05742
	O	G	-0.06018	G	-0.05872

Tabla 1. Comparación de las pendientes m experimentales en las POSAI-304 y POSAI-316 obtenidas por tratamiento térmico y tratamiento químico.

* Datos recopilados de la referencia 2.

** Datos obtenidos de la referencia 3.

@ Datos que se obtuvieron en la experimentación de este trabajo.

Donde:

m tiene unidades de V/pH .

A: Es el valor de la pendiente m al titular H_3PO_4 con $NaOH$.

B: Es el valor de la pendiente m al titular H_3PO_4 con KOH .

C: Es el valor de la pendiente m al titular $H_3PO_4 + SO_4^{2-}$ con KOH .

D: Es el valor de la pendiente m al titular $H_3PO_4 + NO_3^-$ con KOH .

E: Es el valor de la pendiente m al titular $H_3PO_4 + Cl^-$ con KOH .

F: Es el valor de la pendiente m al titular NH_4OH con H_2SO_4 .

G: Es el valor de la pendiente m promedio.

De la etapa (b) del desarrollo experimental, los datos que se obtuvieron están reportados en el anexo II; en donde se incluyen tanto los datos numéricos que se obtuvieron durante la experimentación; así como las gráficas de potencial como función del pH experimental, $E=f(pH_{exp})$, y pH experimental como función del pH teórico, $pH_{exp}=f(pH_{teórico})$, para cada muestra del sistema de POSAI-316 probado.

A continuación se muestran los datos estadísticos condensados de la etapa (b), tabla 2 y tabla 3, del desarrollo experimental para cada experimento realizado con el electrodo correspondiente para medir pH,

$pH_{exp}=f(pH_{teórico})$	n	a	b	r^2
vidrio (I)	12	0.3293	0.9772	0.9987
POSAI (I)	12	0.96501	0.9192	0.9981
POSAI (II)	12	0.03239	0.9995	0.9993
vidrio (II)	12	0.3213	0.97055	0.9965
POSAI (III)	12	0.5876	0.92348	0.9955
POSAI (IV)	12	0.5130	0.9262	0.9854

Tabla 2. Comparación de los valores de la pendiente b al medir el pH, con los electrodos de vidrio y POSAI-316, y graficarlos contra los valores esperados de pH.

$E=f(\text{pH}_{exp})$	n	a	b	r^2
vidrio (I)	16	412.4373	-59.6741	0.9997
POSAI (I)	16	406.4544	-58.7323	0.9997
POSAI (II)	15	411.6531	-58.8656	0.9998
vidrio (II)	17	415.4863	-59.6469	0.9995
POSAI (III)	14	420.6550	-60.0400	0.9995
POSAI (IV)	14	425.2302	-59.9732	0.9977

Tabla 3. Comparación de los valores obtenidos de la pendiente nernstiana m , para cada electrodo, al medir el pH de diferentes soluciones amortiguadoras de pH.

en donde:

n es el número de datos involucrados en la recta,

a es la ordenada al origen,

b es la pendiente de la función,

r^2 es la correlación obtenida.

De la etapa (c) de la parte experimental se reportan los datos obtenidos y las gráficas correspondientes de potencial en función de los mililitros de valorante agregado, $E=f(\text{ml valorante})$ en el anexo III. El volumen de punto de equivalencia (V.P.E.) para cada valoración, se determinó mediante el método de la segunda derivada⁽¹⁵⁾; la memoria de cálculo se encuentra en el anexo III.

En el anexo IV se reportan los aspectos estadísticos de la parte experimental para la etapa (a) y para la etapa (c).

Los datos que a continuación se muestran, tabla 4 y figura 4, corresponden a la primera valoración redox de Fe(II) en medio ácido con dicromato.

ml de valorante	E(mV) platino	E(mV) POSAI-316
0.00	330	380
0.50	385	385
1.00	405	395
1.50	420	410
2.00	430	420
2.50	440	430
3.00	460	445
3.50	475	460
4.00	500	475
4.30	540	510
4.50	920	655
5.00	960	730
5.50	970	750
6.00	980	770
6.50	990	780
7.00	990	785
7.50	1000	800
8.00	1000	800
8.50	1005	805
9.00	1005	815
9.50	1010	820
10.00	1010	825

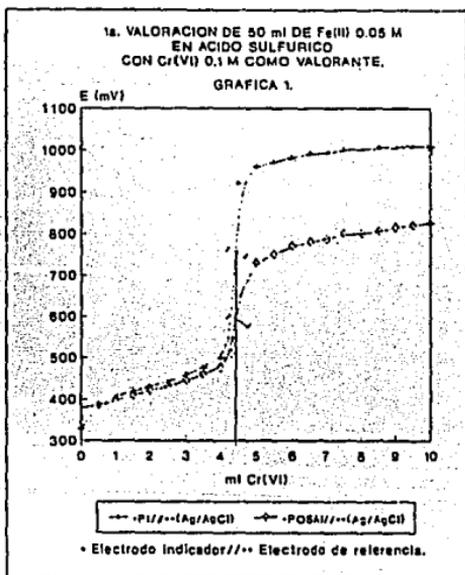


Tabla 4, figura 4. Datos correspondientes a la primera valoración de 50 ml de Fe²⁺ 0.05 M en H₂SO₄ con K₂Cr₂O₇ 0.1 M como valorante.

En la tabla siguiente, tabla 5, se muestran los datos condensados de los V.P.E. calculados para cada valoración redox efectuada.

		V. P. E.	
		Platino	POSAI-316
V	1	4.4000	4.4220
A	2	4.3700	4.3800
L	3	4.0412	4.2420
O	4	4.3640	4.3750
R	5	4.3720	4.3690
A	6	4.3710	4.3750
C	7	4.3710	4.3780
I	8	4.2500	4.2660
Ó	9	4.3670	4.3680
N	10	4.3680	4.3790
promedio		4.3274	4.3554
σ		0.1081	0.0558

TABLA 5. Datos correspondientes a los V.P.E. de las valoraciones redox efectuadas, en donde σ es la desviación estándar de los V.P.E's.

4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Etapa (a), Elaboración y prueba del electrodo de estado sólido selectivo de protones a partir del acero inoxidable 316 mediante tratamiento químico.

Al trazar las gráficas de $E=f(\text{pH})$, se obtuvieron unas 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 tablas de la 1 a la 3 del anexo I. Los resultados muestran, estadísticamente hablando, que existe una función lineal en el intervalo de pH de 2 a 11.

Para el sistema POSAI-316 obtenido por tratamiento químico $E=f(\text{pH})$ es lineal en soluciones que contienen cloruros hasta una concentración de 0.2 M. Para concentraciones de cloruros mayores, la linealidad ya no se presenta. En las demás valoraciones la linealidad tiene muy poca variación en su pendiente m , debido a que se trabajó a temperatura ambiente y no se controló la fuerza iónica de las soluciones. Y la ecuación que describe la linealidad, es la siguiente:

$$E = k - (0.05698 \pm 0.001642) \text{ pH} \quad (11)$$

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

$$-55.8091 \leq m \leq -58.1589$$

De acuerdo al análisis y tratamiento de datos efectuados en este punto para la etapa (a) del desarrollo experimental, se puede afirmar que la respuesta del electrodo es selectiva para los protones en el intervalo de pH de 2 a 11, aún en presencia de los iones cloruro.

La linealidad de las funciones $E=f(\text{pH})$ para el sistema POSAI-316 obtenido por tratamiento químico, tienen pendientes mayores a 0.056 V/pH y menores de 0.061 V/pH. Las correlaciones r^2 son mayores de 0.99 (ver anexo I).

Debido a que el sistema POSAI-316 obtenido por tratamiento químico es el único sistema de POSAI que mantiene su respuesta nernstiana en presencia de cloruros (el sistema POSAI-304 obtenido por tratamiento químico y los sistemas POSAI-304 o POSAI-316 obtenidos por tratamiento térmico no lo mantienen), se seleccionó el acero inoxidable tipo 316 como acero de trabajo

Etapa (b). Prueba del intervalo de validez para el pH del sistema seleccionado de POSAI.

El sistema seleccionado fue el de POSAI-316 obtenido por tratamiento químico. Al igual que en el punto anterior, se efectúa un análisis estadístico para las gráficas $E=f(\text{pH}_{\text{exp}})$ y $\text{pH}_{\text{exp}}=f(\text{pH}_{\text{teórico}})$, en donde para definir el intervalo de pH en que la función es lineal, se aplica el método de regresión lineal al conjunto de puntos que caen en una línea recta.

Con los valores reportados en las gráficas del anexo II se comprueba estadísticamente que:

$E=f(\text{pH})$ en el intervalo de pH de 2 a 13 tiene un comportamiento lineal y de tipo nernstiano. La función tiene una correlación r^2 mayor de 0.999 y una pendiente m mayor de 0.058 V/pH y no mayor de 0.060 V/pH.

Del tratamiento estadístico de los datos al analizar las gráficas de $\text{pH}_{\text{exp}}=f(\text{pH}_{\text{teórico}})$, puede comprobarse que el sistema POSAI-316 obtenido por tratamiento químico tiene lecturas de pH muy cercanas al valor teórico de las soluciones y pueden compararse con las respuestas del electrodo de vidrio; lo que requirió de un estudio estadístico para determinar el grado de confiabilidad del sistema POSAI-316 en la medición del pH en soluciones. Los aspectos estadísticos de la etapa (b) se encuentran reportados en el anexo IVb.

Por la evidencia estadística del anexo IVb, el sistema obtenido tiene respuesta semejante al electrodo de vidrio para medir el pH en el intervalo de pH de 2 a 13. Además el electrodo de acero elaborado tiene respuestas más rápidas (2 a 3 seg) que el electrodo de vidrio.

En las gráficas y datos reportados puede observarse que el sistema no presenta respuesta nernstiana para pH's menores a 2 en presencia de iones cloruro. En el rango de pH mayor a 13 el sistema se comporta semejante al electrodo de vidrio. Se recomienda verificar el comportamiento o respuesta del electrodo de acero, al comparar su respuesta frente a un electrodo especial para medir pH's muy básicos y poder concluir sobre su respuesta en el intervalo de pH de 13 a 14.

En relación a la utilidad del sistema POSAI-316 como sistema de referencia, puede observarse en los datos obtenidos y en las gráficas de la etapa (b), anexo II, que el sistema sumergido en una solución de pH constante aproximadamente de 11.00, mantiene una composición invariable, de manera que mantiene su potencial constante. Esa semicelda que tiene el potencial constante puede utilizarse como electrodo de referencia. Lo anterior puede comprobarse porque se pudo medir el pH de las soluciones buffer, tanto con el electrodo de vidrio utilizando un electrodo de referencia de POSAI-316, como con un electrodo indicador de POSAI-316 utilizando sistema POSAI-316 como electrodo de referencia.

Etapa (c). Utilización del sistema POSAI-316 como electrodo indicador redox en la cuantificación de Fe(II) en medio ácido con dicromato potásico como valorante.

Cabe hacer mención en esta parte, que al realizar una primera valoración redox, el electrodo de platino tuvo un comportamiento semejante al POSAI-316. Lo anterior debido a que el platino es relativamente "inerte", que con el uso y el almacenamiento, el platino desarrolla una capa "pasiva", que de no eliminarla previamente, da resultados equivalentes a los del sistema POSAI-316 para la valoración redox efectuada, esto es, disminuye el salto de potencial en el V.P.E. En esta parte experimental la capa pasivante se eliminó, sumergiendo el electrodo de platino en la solución oxidante generadora de POSAI.

Los datos y cálculos teóricos indican que el volumen de punto de equivalencia calculado para la valoración efectuada es de 4.17 ml. En los resultados experimentales se observa que para el sistema Pt//Ag/AgCl, el volumen de punto de equivalencia promedio es de 4.32 ml, mientras que para el sistema POSAI-316//Ag/AgCl el volumen de punto de equivalencia promedio es de 4.35 ml.

Del análisis estadístico efectuado, anexo IVc, se verifica que ambos electrodos indicadores, de Pt y de POSAI-316, dan en promedio el mismo resultado. El error que se reporta o diferencia de volumen de punto de equivalencia de los datos experimentales con los teóricos se debe a un error por exceso, característico de estas técnicas potenciométricas.

La evidencia experimental y estadística nos muestra que el sistema POSAI-316 puede utilizarse confiablemente como electrodo alternativo al de platino en la cuantificación de Fe(II) realizada.

En las gráficas que corresponden a las valoraciones redox realizadas en este trabajo, puede apreciarse una diferencia en el salto de potencial en el punto de equivalencia de cada curva de valoración. La valoración seguida con el montaje que tiene el electrodo de platino da un salto de potencial en el punto de equivalencia de aproximadamente 600 mV, mientras que el salto de potencial correspondiente al sistema de POSAI-316 da un valor aproximadamente de 400 mV.

Lo anterior no quiere decir que la reacción sea menos cuantitativa cuando se utiliza el electrodo de acero; sino que el potencial de reducción del sistema POSAI-316 es aproximadamente 200 mV menor que el potencial de oxidorreducción del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; si es que este último sistema redox es el que caracteriza el potencial redox de la solución después del punto de equivalencia.

Pero esta última observación no le quita las características de electrodo alternativo al electrodo de acero por el electrodo de platino.

Cabe mencionar que por las características de película pasiva sobre el acero, el electrodo de acero tiene respuestas más lentas en la valoración redox que el electrodo de platino, aproximadamente el sistema POSAI-316 da una respuesta tres veces más lenta que el electrodo de platino.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

Las conclusiones que a continuación se citan están basadas en cada uno de los análisis y tratamiento de los datos experimentales.

Los valores de la correlación $r^2=0.999$, la pendiente $m=0.057$ V/pH, obtenidos del tratamiento estadístico aplicado a la etapa (a) del trabajo experimental, comprueban que se elaboró un electrodo de estado sólido selectivo a protones, cuya respuesta nernstiana se mantiene en un intervalo de pH de 2 a 11; aún en presencia de los iones cloruro. La literatura muestra que los sistemas POSAI-304 obtenido por tratamiento químico y POSAI-304 o POSAI-316 obtenidos por tratamiento térmico no mantienen su respuesta de tipo nernstiana en presencia de cloruros. Esto da pauta para elegir el sistema de trabajo; por lo cual se seleccionó el sistema POSAI-316 obtenido mediante tratamiento químico como electrodo de trabajo.

El electrodo de estado sólido elaborado a partir del acero inoxidable 316 mediante tratamiento químico, es selectivo a los iones hidrógeno en un intervalo de pH de 2 a 13. El electrodo de acero mantiene un comportamiento semejante al electrodo de vidrio en el intervalo de pH de 2 a 14. En el intervalo mayor de trece se recomienda comparar el comportamiento del sistema POSAI-316 frente a un electrodo especial para medir pH's muy básicos y concluir sobre la respuesta del electrodo a pH's mayores de 13.

Los iones cloruro en una concentración no mayor de 0.2 M, no afectan la respuesta del electrodo en el intervalo de pH de 2 a 13.

Como electrodo indicador de pH el sistema tiene respuestas rápidas, de 2 a 3 seg.

Se comprobó experimentalmente que el sistema POSAI-316 sumergido en una solución de pH constante; aproximadamente $\text{pH}=11.00$, puede utilizarse como electrodo de referencia, como lo demuestran los resultados experimentales al medir pH.

Así mismo el sistema de POSAI-316 puede utilizarse como electrodo indicador redox, alternativo al de platino, en la cuantificación de Fe^{2+} en ácido sulfúrico con dicromato potásico como valorante. El sistema POSAI-316 da resultados equivalentes a los del electrodo indicador de platino con un grado de confiabilidad del 95%. El electrodo obtenido, como electrodo indicador redox, aunque tiene respuestas más lentas respecto a las que da el platino, es más económico y es fácilmente reproducible.

Es importante señalar que los resultados obtenidos en el presente trabajo, dan una fuente de donde surgen nuevos aspectos importantes a estudiar como son: la determinación del potencial de óxidorreducción de la película de óxido, mediante técnicas potenciodinámicas; así como la investigación de las posibles valoraciones redox en donde pueda utilizarse este electrodo. Los anteriores aspectos a estudiar quedan abiertos para futuros trabajos de investigación que se desarrollen sobre las aplicaciones de las POSAI.

BIBLIOGRAFIA.

1. Nomura K., and Ujihira Y. Response of Oxide Films on Stainless Steel as a pH Sensor. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2564-2567.
2. Carrasco Suárez, Miguel Angel. *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.
3. Maldonado Martínez, Adrian 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.
4. Samano Osuna, Rosalba Eurídice. *Aplicación de las Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable 316 para la Elaboración de Ocho Curvas de Valoración Ácido-Base*. Tesis de Licenciatura, I. Q. FESC-UNAM, 1992.
5. Pineda Gaona, Esperanza. *Elaboración de dos Electroodos de Estado Sólido, uno Selectivo para Cloruros y otro a Yoduros*. Tesis de Licenciatura, I. Q. FESC-UNAM, 1991.
6. Akiyama T., Ujihira Y., Okabe Y., Sugano T. Ion Sensitive Field-Effect Transistors With Inorganic Gate Oxide for pH Sensing. *IEEE Transaction on Electron Devices*, 1982, 29, 1936-1941.
7. Harris, Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo*. 3a. Edición. Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1992.
8. Ayres H., Gilbert. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2a. Edición. Ed. Harla. México, 1970.
9. Laitinen A. Herbert, Harris E. Walter. *Análisis Químico. Texto Avanzado y de Referencia*. 1a. Edición. Ed. Reverté. España, 1982.
10. Ringbom, A. *Formación de Complejos en Química Analítica*. 1a. Edición. Ed. Alhambra, España, 1979.

11. Keshkov, A. P.; Yaroslavtsev A. A. *Curso de Química Analítica. Análisis Cualitativo*. Ed. Mir. Moscú, 1985.
12. Pietrzak D. J., Frank C. W. *Química Analítica*. 2a. Edición. Nueva Ed. Interamericana. México, 1983.
13. West, John M. *Corrosión y Oxidación*. Ed. Limusa. México, 1990.
14. Dean A., John. *Lange's Handbook of Chemistry*. 20ava. Edición. Ed. Mc Graw Hill. U.S.A., 1979.
15. Day Jr. R. A., Underwood A. L. *Química Analítica Cuantitativa*. 5a. Edición. Ed. Prentice Hall Hispanoamericana S. A. México, 1989.
16. Walpole, E., Ronald. *Probabilidad y Estadística*. Ed. Mc. Graw-Hill. México, 1992.
17. Ken, Fouhy. Online Analysis Primes CPI Profits. *Chemical Engineering*. Marzo, 1994.

ANEXO I.

TABLA 1.

TITULACION	ACIDO - BASE										BASE ACIDIO		
	H ₃ PO ₄					NaOH					H ₃ PO ₄	KOH	NH ₄ OH
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	H ₂ SO ₄
b	-59.79	-59.94	-57.86	-56.66	-58.87	-60.07	-60.69	-56.90	-57.86	-59.75	-60.66	-60.20	-62.68
r ²	0.998	0.992	0.989	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998
b _{prom}	-58.819										-60.43		-62.68

37

TABLA 2.

TITULACION	ACIDO - BASE EN PRESENCIA DE OTROS IONES (0.1 N)		
	H ₃ PO ₄ /SO ₄ ²⁻	H ₃ PO ₄ /NO ₃ ⁻	H ₃ PO ₄ /Cl ⁻
	KOH	KOH	KOH
b	-60.07	-60.07	----
r ²	0.998	0.998	----

b: pendiente = mV/pH

* Datos recopilados de la tesis:

Tratamiento químico de un acero inoxidable para la construcción de un electrodo de estado - sólido selectivo de protones.

TABLA 3.

TITULACION	ACIDO - BASE EN PRESENCIA DE OTROS IONES (0.5 N)		
	H ₃ PO ₄ /SO ₄ ²⁻	H ₃ PO ₄ /NO ₃ ⁻	H ₃ PO ₄ /Cl ⁻
	KOH	KOH	KOH
b	-55.17	-62.73	----
r ²	0.997	0.999	----

SISTEMA: ACERO INOXIDABLE 316/PELICULA DE OXIDO, POR TRATAMIENTO TÉRMICO.*

TABLA 1.

TITULACION	ACIDO - BASE										BASE ACIDIO		
	H_3PO_4										H_3PO_4/KOH	RH_4OH	
	$NaOH$											H_2SO_4	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	1	2
b	-83.43	-89.90	-65.00	-65.59	-66.56	-86.28	-87.65	-67.09	-86.00	-85.90	-84.52	-89.81	-61.53
r ²	0.9870	0.995	0.998	0.9991	0.9906	0.9993	0.9994	0.995	0.979	0.998	0.997	0.993	0.9952
b _{prom}	-66.51										-84.52	-65.67	

TABLA 2.

TITULACION	ACIDO - BASE EN PRESENCIA DE OTROS IONES (0.1 N)		
	H_3PO_4/SO_4^{2-}	H_3PO_4/NO_3^-	H_3PO_4/Cl^-
	$NaOH$	$NaOH$	$NaOH$
	1	1	1
b	-89.81	-83.69	-----
r ²	0.991	0.999	-----

b: Pendiente = mV/pH

r²: Correlación

* Datos recopilados de la tesis:

Tratamiento térmico de acero inoxidable tipo 304 y acero inoxidable tipo 316 para la elaboración de un electrodo de estado sólido selectivo de protones.

TABLA 3.

TITULACION	ACIDO - BASE EN PRESENCIA DE OTROS IONES (0.5 N)		
	H_3PO_4/SO_4^{2-}	H_3PO_4/NO_3^-	H_3PO_4/Cl^-
	$NaOH$	$NaOH$	$NaOH$
	1	1	1
b	-61.53	-61.50	-----
r ²	0.9952	0.9770	-----

SISTEMA: ACERO INOXIDABLE 304/PELICULA DE OXIDO, POR TRATAMIENTO TÉCNICO.*

TABLA 1.

SITUACION	ACIDO - BASE										BASE ACIDO		
	H_3PO_4					NaOH					H_3PO_4 KOH	H_2SO_4	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	1	2
b	-67.04	-69.76	-66.76	-65.09	-65.12	-63.94	-63.68	-65.22	-59.38	-63.57	-67.63	-62.30	-63.69
r ²	0.9794	0.9994	0.9999	0.9988	0.9994	0.9994	0.9991	0.9991	0.9965	0.9976	0.9747	0.997	0.998
b _{prom}	-63.96										-67.63	-62.99	

39

TABLA 2.

SITUACION	ACIDO+BASE EN PRESENCIA DE OTROS IONES (0.1 N)		
	H_3PO_4/SO_4 NaOH	H_3PO_4/NO_3 NaOH	H_3PO_4/Cl^- NaOH
	1	1	1
b	-64.60	-62.35	----
r ²	0.9980	0.9918	----

b: pendiente = $\Delta V/pH$

r²: correlación

* Datos recopilados de la tesis:

Tratamiento técnico de acero inoxidable tipo 304 y acero inoxidable tipo 316 para la elaboración de un electrodo de estado sólido del tipo de protones.

TABLA # 3.

SITUACION	ACIDO - BASE EN PRESENCIA DE OTROS IONES (0.5 N)		
	H_3PO_4/SO_4 NaOH	H_3PO_4/NO_3 NaOH	H_3PO_4/Cl^- NaOH
	1	1	1
b	-69.61	-62.74	----
r ²	0.9973	0.9971	----

SISTEMA: ACERO INOXIDABLE 316/POLICUNA DENSADO, POR TRATAMIENTO QUÍMICO.

TAULA 1.

TITULACION	ACIDO - BASE										BASE ACCIÓN		
	H_2PO_4										H_2PO_4		NH_4OH H_2SO_4
	H_2PO_4					N_4OH					KOH		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	1	
b	-58.31	-56.83	-58.30	-55.06	-59.67	-58.11	-57.36	-58.81	-55.99	-55.67	-56.76	-57.86	-57.42
r ²	0.997	0.995	0.998	0.997	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999	0.985	0.996	0.999	0.999
b _{prom}	-56.986										-56.05		-57.42

TAULA 2.

TITULACION	ACIDO - BASE EN PRESENCIA DE OTROS IONES (0.1 M)					
	H_2PO_4 SO ₄		H_2PO_4 NO ₃		H_2PO_4 Cl ⁻	
	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
b	-61.60	-61.23	-61.23	-61.23	-56.87	-56.87
r ²	0.999	0.998	0.998	0.998	0.999	0.999

40

TAULA 3.

TITULACION	ACIDO - BASE EN PRESENCIA DE OTROS IONES (0.5 M)					
	H_2PO_4 SO ₄		H_2PO_4 NO ₃		H_2PO_4 Cl ⁻	
	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
b	-62.82	-62.29	-62.29	-62.29	-57.93*	-57.93*
r ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999*	0.999*

b: pendiente - eV/pH

r²: correlación

* Datos que corresponden a una concentración final de Cl⁻ = 0.2 M.

ANEXO II.

pH Teórico	pH Vidrio	pH POSAI (I)	pH POSAI (II)	E (mV) Vidrio	E (mV) POSAI (I)	E (mV) POSAI (II)
0.30	1.70	2.65	1.55	305	250	320
0.70	1.80	2.60	1.65	305	250	315
1.00	1.90	2.80	11.10	305	245	-250
2.00	2.20	2.90	2.00	275	230	290
3.00	3.10	3.50	2.95	7225	200	240
4.20	4.50	4.90	4.30	145	120	160
5.00	5.30	5.75	5.10	100	70	110
6.00	6.30	6.55	6.10	45	30	60
7.00	7.30	7.40	7.10	-25	-30	-10
8.00	8.10	8.20	7.90	-70	-70	-55
9.00	9.10	9.15	9.00	-130	-130	-120
10.00	10.00	10.00	10.00	-185	-180	-175
11.00	11.20	10.95	10.90	-255	-240	-230
12.00	12.20	12.20	12.20	-315	-310	-305
13.00	12.80	13.00	13.00	-350	-360	-355
14.00	13.00	13.20	13.10	-370	-370	-360

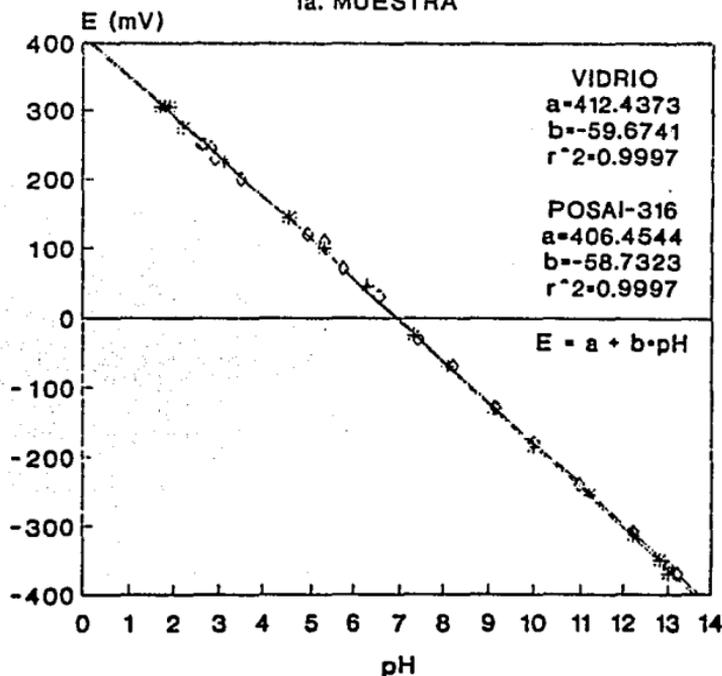
Datos correspondientes al comportamiento del sistema POSAI-316, muestras I y II, en diferentes medios amortiguados de pH.

pH Teórico	pH Vidrio	pH POSAI (III)	pH POSAI (IV)	E (mV) Vidrio	E (mV) POSAI (III)	E (mV) POSAI (IV)
0.00	1.20	10.00	9.90	340	-170	-180
0.30	1.40	1.30	1.60	330	340	350
0.70	1.70	2.00	2.30	330	340	350
1.00	1.50	7.50	6.60	320	-40	-25
2.00	1.95	2.30	1.80	290	280	310
3.00	3.10	3.00	3.00	230	240	245
4.20	4.45	4.65	4.65	150	145	140
5.00	5.20	5.20	5.55	110	110	105
6.00	6.40	6.20	6.15	40	60	50
7.00	7.50	7.20	7.00	-30	-15	-20
8.00	8.10	8.10	8.10	-70	-70	-65
9.00	9.00	9.10	9.10	-125	-130	-120
10.00	10.00	10.00	10.00	-180	-180	-175
11.00	11.10	10.80	10.85	-245	-230	-220
12.00	12.00	11.70	11.90	-300	-280	-285
13.00	12.60	12.10	11.60	-335	-300	-265
14.00	12.50	12.60	12.30	-335	-340	-310

Datos correspondientes al comportamiento del sistema POSAI-316, muestras III y IV, en diferentes medios amortiguados de pH.

COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA POSAI316
EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS DE pH.

1a. MUESTRA

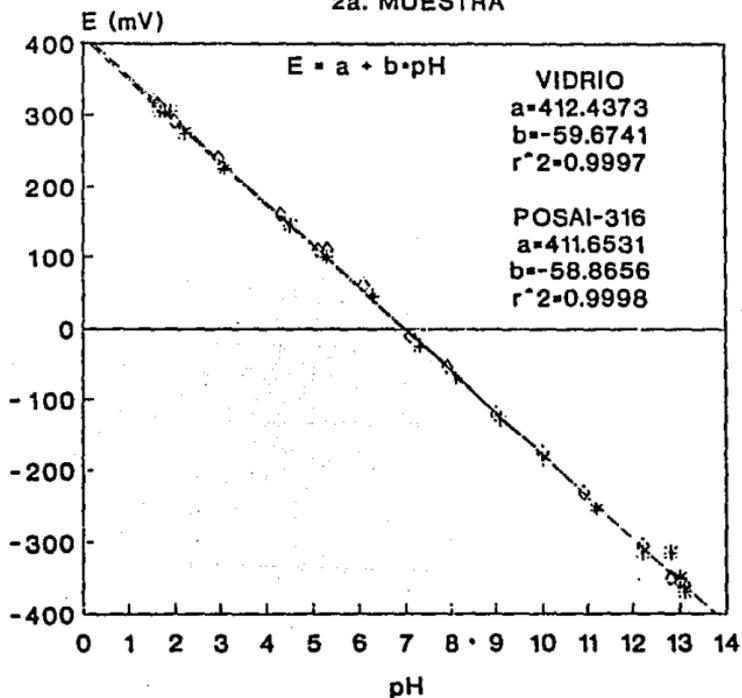


—*— •VIDRIO/••POSAI316 —○— •POSAI316/••POSAI316

• Electrodo indicador/•• Electrodo de referencia.

COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA POSAI316
EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS DE pH.

2a. MUESTRA

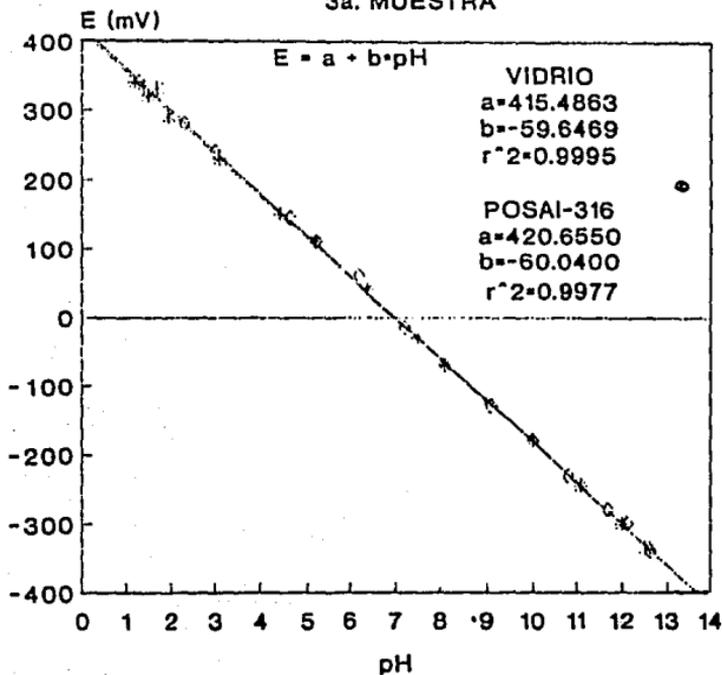


•+• VIDRIO/••POSAI316 →• POSAI316/••POSAI316

• Electrodo indicador/•• Electrodo de referencia.

COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA POSAI316
EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS DE pH.

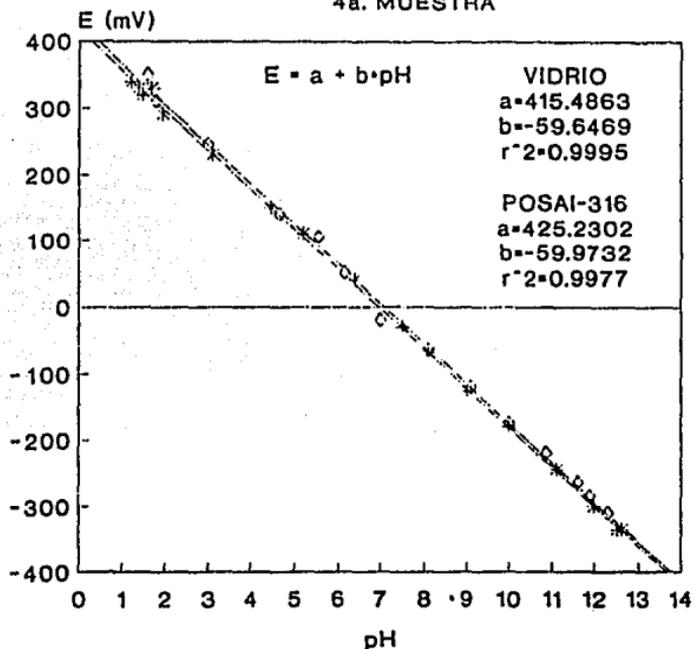
3a. MUESTRA



* VIDRIO / ** POSAI316 * POSAI316 / ** POSAI316
 • Electrodo indicador / ** Electrodo de referencia.

COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA POSAI316
EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS DE pH.

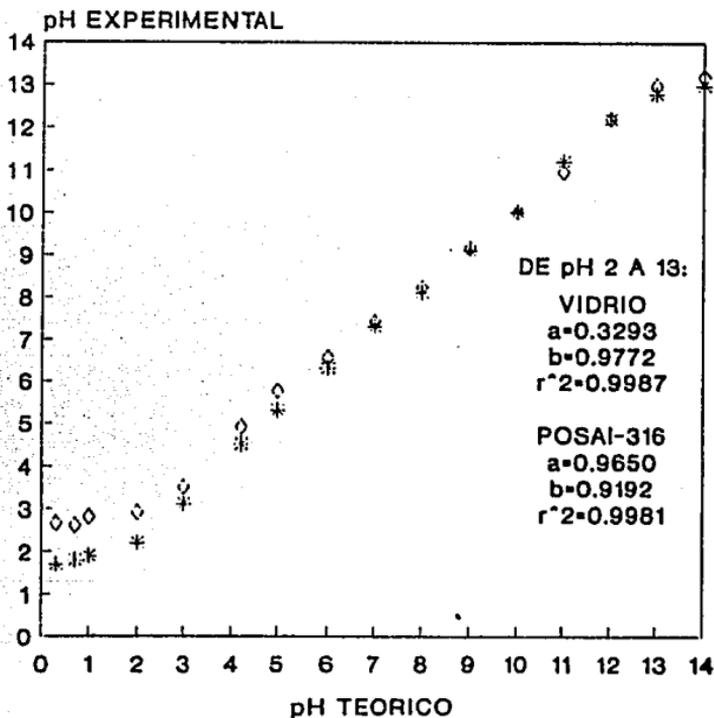
4a. MUESTRA



•—• VIDRIO/••POSAI316 •—• POSAI316/••POSAI316

• Electrodo indicador/•• Electrodo de referencia.

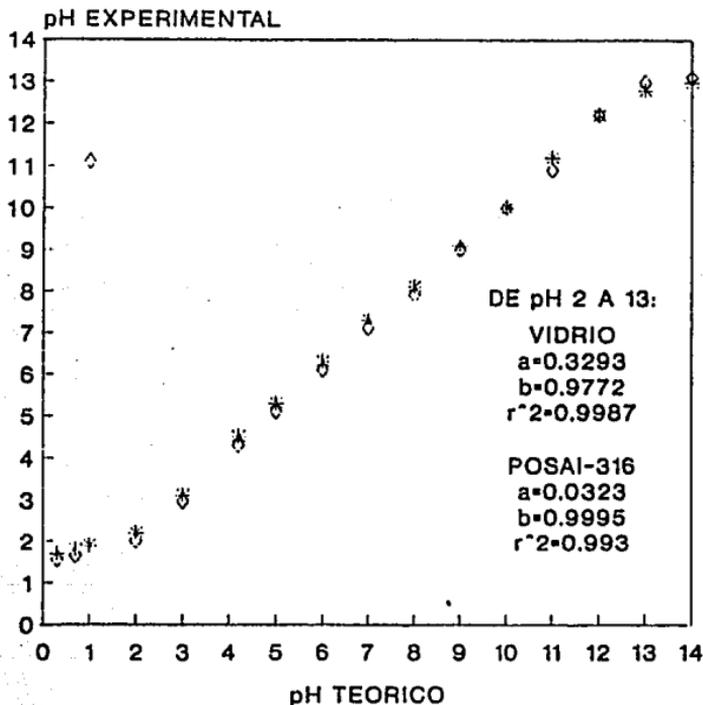
COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA POSAI316
 EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS DE pH.
 1a. MUESTRA



• VIDRIO/• POSAI316 ◊ POSAI316/• POSAI316

• Electrodo indicador/• Electrodo de referencia.

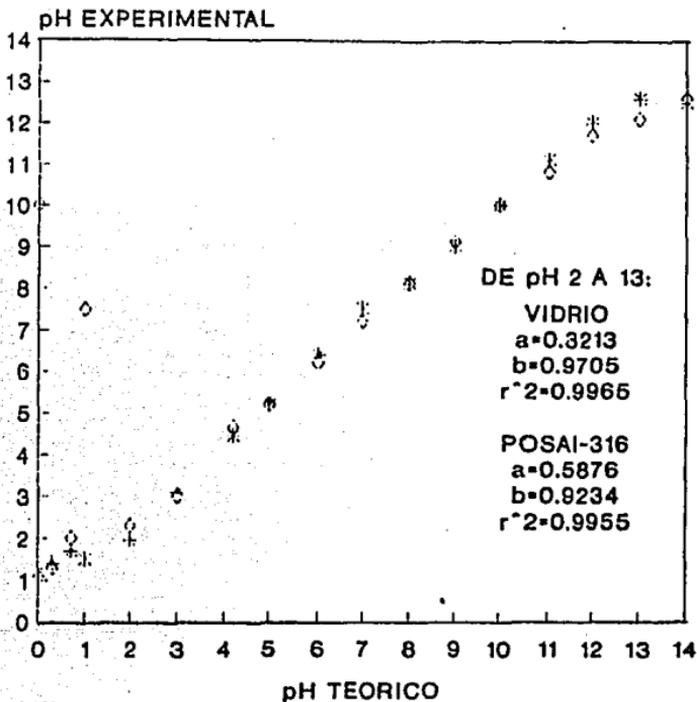
COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA POSAI316
 EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS DE pH.
 2a. MUESTRA



♦ •VIDRIO/••POSAI316 ◇ •POSAI316/••POSAI316

• Electrodo indicador/•• Electrodo de referencia.

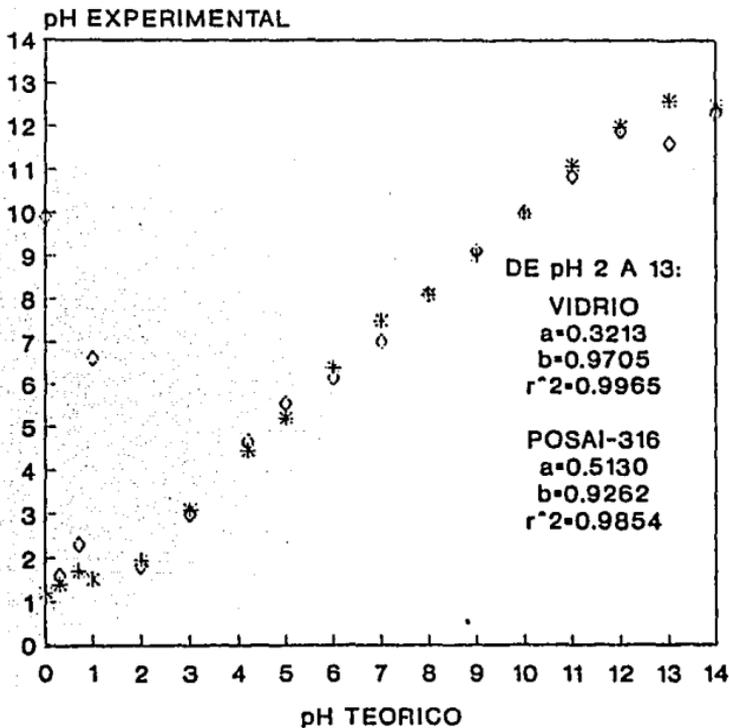
COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA POSAI316
 EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS DE pH.
 3a. MUESTRA



• VIDRIO/• POSAI316 ◊ POSAI316/• POSAI316

• Electrodo indicador/• Electrodo de referencia.

COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA POSAI316
 EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS DE pH.
 4a. MUESTRA.



* •VIDRIO/••POSAI316 ◊ •POSAI316/••POSAI316

• Electrodo indicador/•• Electrodo de referencia.

ANEXO III.

ANEXO III.

IIIa. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE PUNTO DE EQUIVALENCIA PARA LAS VALORACIONES REDOX.

Para las valoraciones redox de FeSO_4 0.05 M en H_2SO_4 con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M como valorante es posible localizar el punto final por medio de un método sistemático sencillo que se basa en los datos reales sin hacer uso de una gráfica. Se necesitan las lecturas del potencial E cerca del punto de equivalencia, por cada volumen de valorante agregado. En la tabla siguiente se muestra un ejemplo en donde se incluyen los valores de la primera y segunda derivadas para la valoración redox, utilizando un electrodo indicador de platino.

valorante (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
3.00	460		
3.50	475	15	10
4.00	500	25	15
4.30	540	40	340
4.50	920	380	-340
5.00	960	40	-30
5.50	970	10	0
6.00	980	10	

Podemos observar, que a partir, de los valores de la segunda derivada ($\Delta^2 E/\Delta V^2$), que la pendiente cambia de signo y por lo tanto pasa por el cero entre 4.3 y 4.5 ml de titulante. El volumen en el cual se alcanza el valor cero está entre 4.3 y 4.5 ml a igual distancia de cada valor. En caso de que un valor de la segunda derivada este más cerca del valor cero se tomará ese valor. Puesto que 0.20 ml ocasionan un cambio total en la segunda derivada de $340 - (-340) = 680$, la cantidad aproximada de mililitros adicionales a 4.3 que se necesitan para que la segunda derivada llegue al valor cero es igual a la fracción $(340/680) \times 0.20$ ml. Por lo tanto, el volumen calculado en el punto de equivalencia es:

$$V = 4.30 + 0.2 \left[\frac{340}{(340+340)} \right] = 4.40 \text{ mL}$$

El procedimiento de interpolación lineal es satisfactorio debido a que el segmento central de la curva ($\Delta^2E/\Delta V^2$)=(ml de valorante) es prácticamente una línea recta cerca del punto de equivalencia.

En la tabla 3, reportada en el capítulo de resultados se encuentran los datos calculados de V. P. E. para cada una de las valoraciones realizadas, utilizando los sistemas Pt/(Ag/AgCl) y POSAI-316/(Ag/AgCl).

K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.1 M (ml)	Pt/(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.1 M (ml)	Pt/(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)
0.00	330	380	0.00	320	400
0.50	385	385	0.50	380	405
1.00	405	395	1.00	400	425
1.50	420	410	1.50	415	430
2.00	430	420	2.00	430	435
2.50	440	430	2.50	440	450
3.00	460	445	3.00	460	460
3.50	475	460	3.50	470	470
4.00	500	475	4.00	500	500
4.50	540	510	4.25	550	535
5.00	920	655	4.50	970	700
5.50	960	730	5.00	990	745
6.00	970	750	5.50	1000	770
6.50	980	770	6.00	1010	785
7.00	990	780	6.50	1020	790
7.50	990	785	7.00	1030	800
8.00	1000	800	7.50	1030	805
8.50	1000	800	8.00	1040	810
9.00	1005	805	8.50	1045	815
9.50	1010	815	9.00	1045	815
10.00	1010	820	9.50	1050	820
			10.00	1050	820
V. P. E. (ml)	4.400	4.422	V. P. E. (ml)	4.370	4.380

Tabla 1

Tabla 2

Tabla 1 y 2: Datos correspondientes a la 1a y 2a. valoración de 50 ml de FeSO₄ 0.05 M en H₂SO₄ con K₂Cr₂O₇ 0.1 M como valorante.

$K_2Cr_2O_7$ 0.1 M (ml)	Pu/(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)	$K_2Cr_2O_7$ 0.1 M (ml)	Pu/(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)
0.00	315	365	0.00	340	360
0.50	370	385	0.50	380	390
1.00	390	400	1.00	395	400
1.50	410	410	1.50	410	410
2.00	420	430	2.00	420	420
2.50	430	440	2.50	430	430
3.00	450	450	3.00	440	445
3.50	460	460	3.50	460	460
4.00	485	500	4.00	490	490
4.50	950	710	4.25	550	510
5.00	970	740	4.50	890	650
5.50	980	760	5.00	900	670
6.00	990	775	5.50	910	700
6.50	1000	790	6.00	920	720
7.00	1010	795	6.50	930	730
7.50	1010	800	7.00	935	735
8.00	1020	805	7.50	940	740
8.50	1020	810	8.00	945	745
9.00	1020	810	8.50	950	750
9.50	1030	815	9.00	955	755
10.00	1030	815	9.50	960	760
			10.00	965	765
V. P. E. (ml)	4.0412	4.242	V. P. E. (ml)	4.364	4.375

Tabla 3

Tabla 4

Tabla 3 y 4: Datos correspondientes a la 3a. y 4a. valoración de 50 ml de $FeSO_4$ 0.05 M en H_2SO_4 con $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M como valorante.

$K_2Cr_2O_7$ 0.1 M (ml)	Pt/(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)	$K_2Cr_2O_7$ 0.1 M (ml)	Pt/(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)
0.00	335	345	0.00	320	360
0.50	380	380	0.50	385	390
1.00	405	405	1.00	405	410
1.50	420	420	1.50	420	420
2.00	430	430	2.00	430	430
2.50	445	445	2.50	445	445
3.00	460	460	3.00	460	460
3.50	470	470	3.50	475	475
4.00	500	500	4.00	500	500
4.25	530	530	4.25	530	520
4.50	975	770	4.50	960	760
5.00	985	780	5.00	970	780
5.50	990	785	5.50	980	790
6.00	1000	795	6.00	985	800
6.50	1010	805	6.50	990	805
7.00	1015	810	7.00	995	810
7.50	1020	815	7.50	1000	815
8.00	1020	820	8.00	1005	820
8.50	1025	820	8.50	1005	820
9.00	1025	820	9.00	1010	825
9.50	1030	825	9.50	1010	825
10.00	1030	825	10.00	1015	830
V. P. E. (ml)	4.372	4.369	V. P. E. (ml)	4.371	4.375

Tabla 5

Tabla 6

Tabla 5 y 6: Datos correspondientes a la 5a. y 6a. valoración de 50 ml de $FeSO_4$ 0.05 M en H_2SO_4 con $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M como valorante.

K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.1 M (ml)	Pt(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.1 M (ml)	Pt(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)
0.00	330	320	0.00	340	385
0.50	370	350	0.50	380	390
1.00	395	380	1.00	400	400
1.50	410	400	1.50	410	410
2.00	420	410	2.00	420	415
2.50	430	425	2.50	435	430
3.00	445	440	3.00	450	440
3.50	460	450	3.50	460	455
4.00	490	470	4.00	490	475
4.25	520	480	4.50	1000	740
4.50	950	685	5.00	1030	780
5.00	960	705	5.50	1040	795
5.50	975	730	6.00	1060	810
6.00	980	750	6.50	1070	820
6.50	990	760	7.00	1080	830
7.00	995	770	7.50	1090	830
7.50	1000	780	8.00	1100	835
8.00	1010	790	8.50	1100	840
8.50	1010	790	9.00	1100	840
9.00	1020	800	9.50	1105	845
9.50	1025	805	10.00	1105	845
10.00	1030	810			
V. P. E. (ml)	4.371	4.378	V. P. E. (ml)	4.250	4.266

Tabla 7

Tabla 8

Tabla 7 y 8: Datos correspondientes a la 7a. y 8a de 50 ml de FeSO₄ 0.05 M en H₂SO₄ con K₂Cr₂O₇ 0.1 M como valorante.

K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.1 M (ml)	Pu/(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.1 M (ml)	Pu/(Ag/AgCl) E (mV)	POSAI-316/ (Ag/AgCl) E (mV)
0.00	340	370	0.00	335	360
0.50	380	380	0.50	375	375
1.00	400	400	1.00	400	390
1.50	410	410	1.50	410	405
2.00	420	420	2.00	420	420
2.50	435	435	2.50	430	430
3.00	450	450	3.00	450	445
3.50	465	460	3.50	460	460
4.00	495	480	4.00	490	480
4.25	550	510	4.25	535	505
4.50	895	630	4.50	920	670
5.00	910	650	5.00	930	700
5.50	920	670	5.50	945	720
6.00	925	680	6.00	950	730
6.50	940	710	6.50	955	740
7.00	955	740	7.00	960	750
7.50	960	745	7.50	970	760
8.00	960	750	8.00	970	760
8.50	960	750	8.50	970	770
9.00	960	755	9.00	980	780
9.50	960	755	9.50	980	795
10.00	965	760	10.00	985	790
V. P. E. (ml)	4.367	4.368	V. P. E. (ml)	4.368	4.379

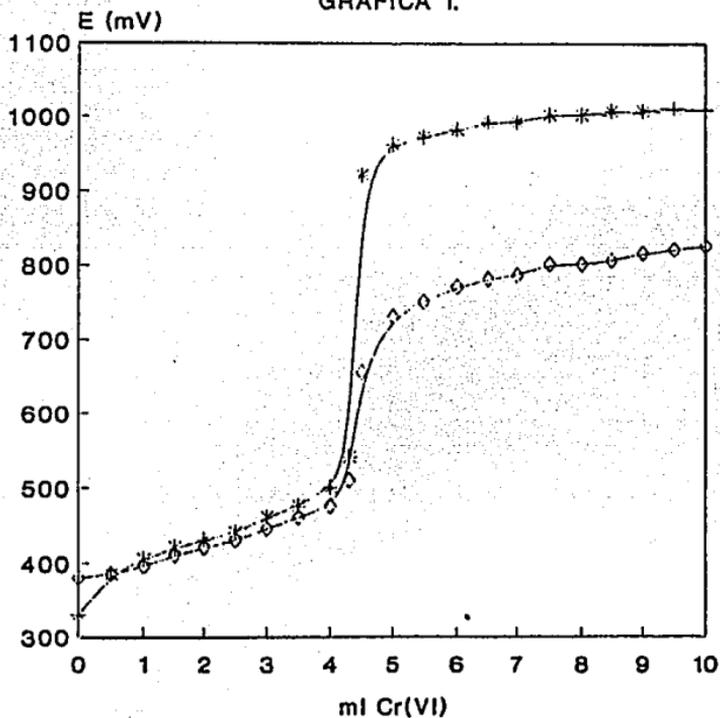
Tabla 9

Tabla 10

Tabla 9y 10: Datos correspondientes a la 9a. y 10a. valoración de 50 ml de FeSO₄ 0.05 M en H₂SO₄ con K₂Cr₂O₇ 0.1 M como valorante.

1a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
EN ACIDO SULFURICO
CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA 1.



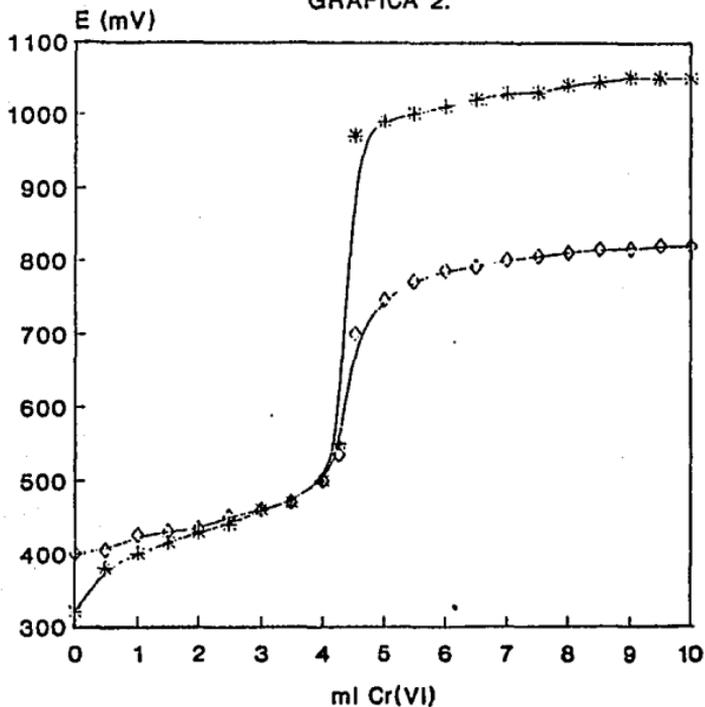
*-Pt//••(Ag/AgCl)

◊-POSAl//••(Ag/AgCl)

• Electrodo indicador//•• Electrodo de referencia.

2a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
 EN ACIDO SULFURICO
 CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA 2.

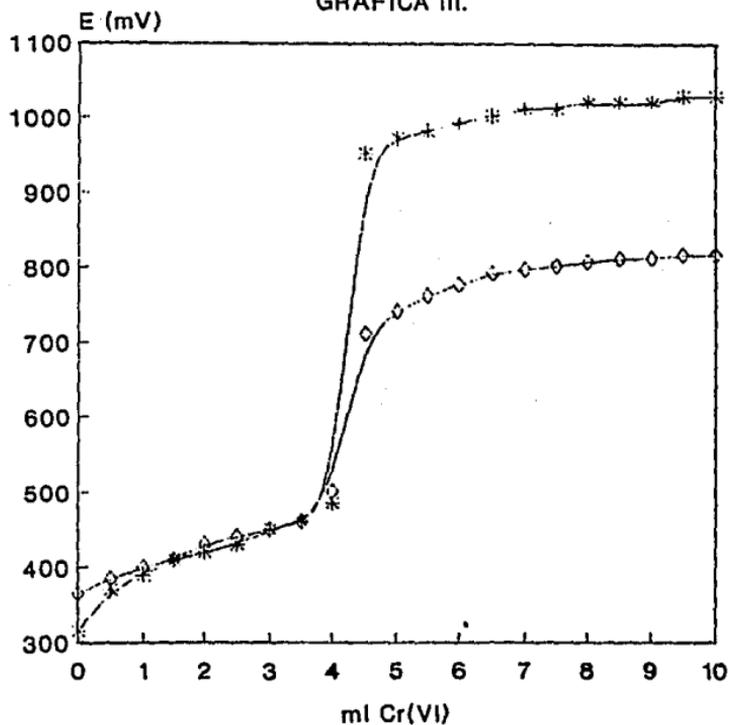


•*• Pt//••(Ag/AgCl) •◇• POSAI//••(Ag/AgCl)

• Electrodo indicador//•• Electrodo de referencia.

3a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
EN ACIDO SULFURICO
CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA III.

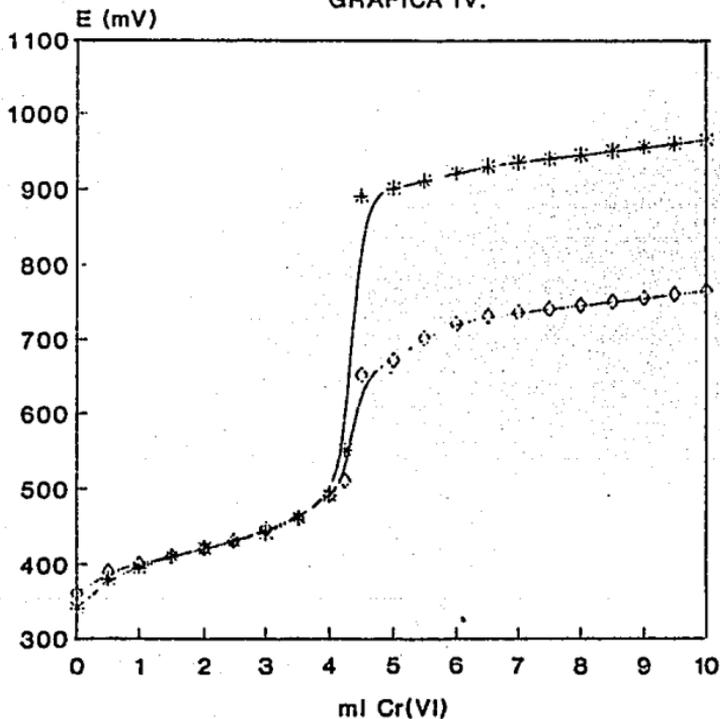


* Pt//•(Ag/AgCl) ◇ POSAI//•(Ag/AgCl)

• Electrodo indicador//• Electrodo de referencia

4a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
 EN ACIDO SULFURICO
 CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA IV.

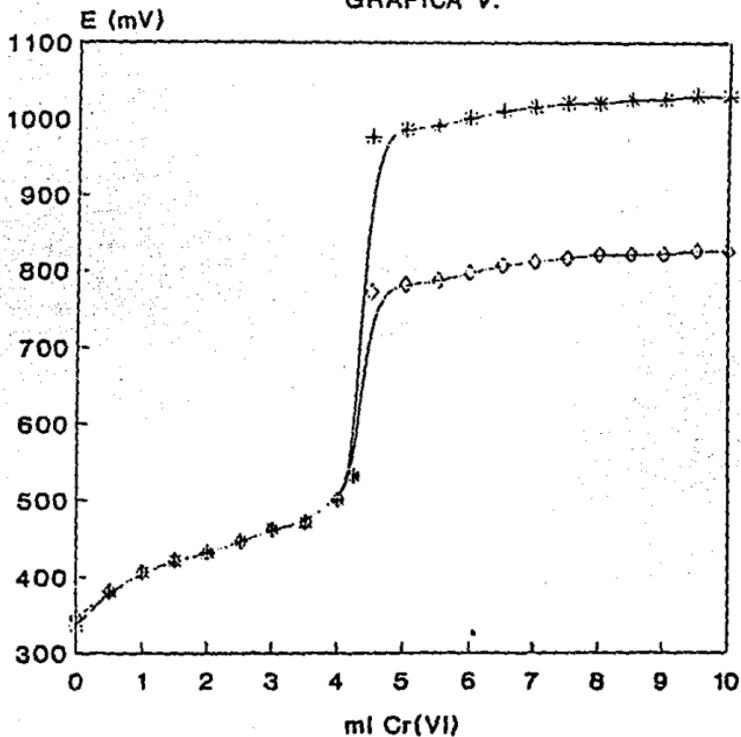


* - Pt//••(Ag/AgCl) ◊ - POSAI//••(Ag/AgCl)

• Electrodo indicador//•• Electrodo de referencia.

5a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
 EN ACIDO SULFURICO
 CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA V.



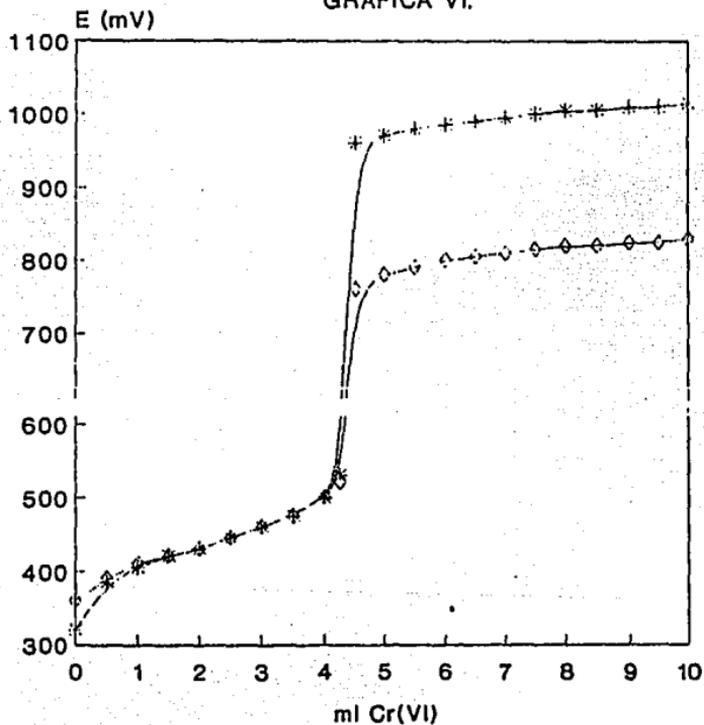
* -Pt//••(Ag/AgCl)

◇ -POSAl//••(Ag/AgCl)

• Electrodo indicador//•• Electrodo de referencia.

6a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
EN ACIDO SULFURICO
CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

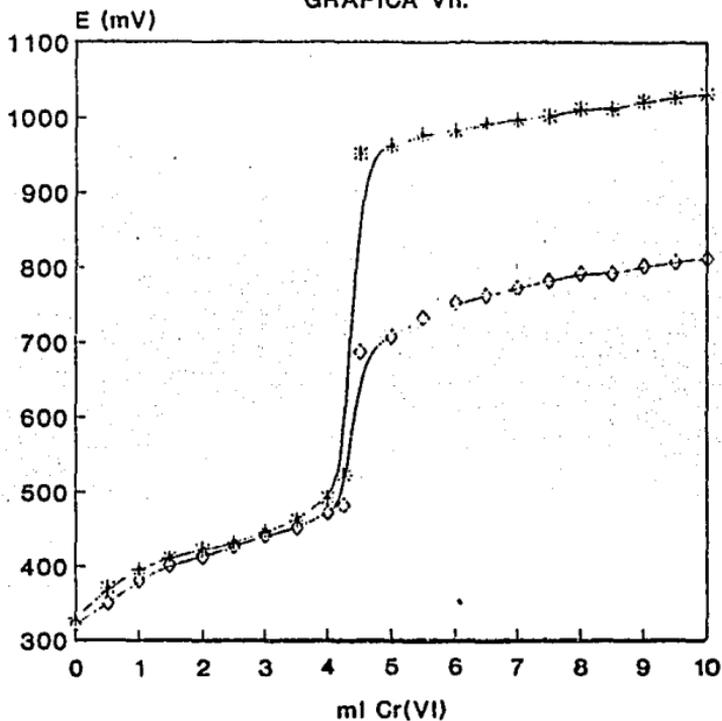
GRAFICA VI.



• * • Pt//•(Ag/AgCl) ◊ • POSAI//•(Ag/AgCl)
• Electrodo indicador//• Electrodo de referencia.

7a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
 EN ACIDO SULFURICO
 CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA VII.

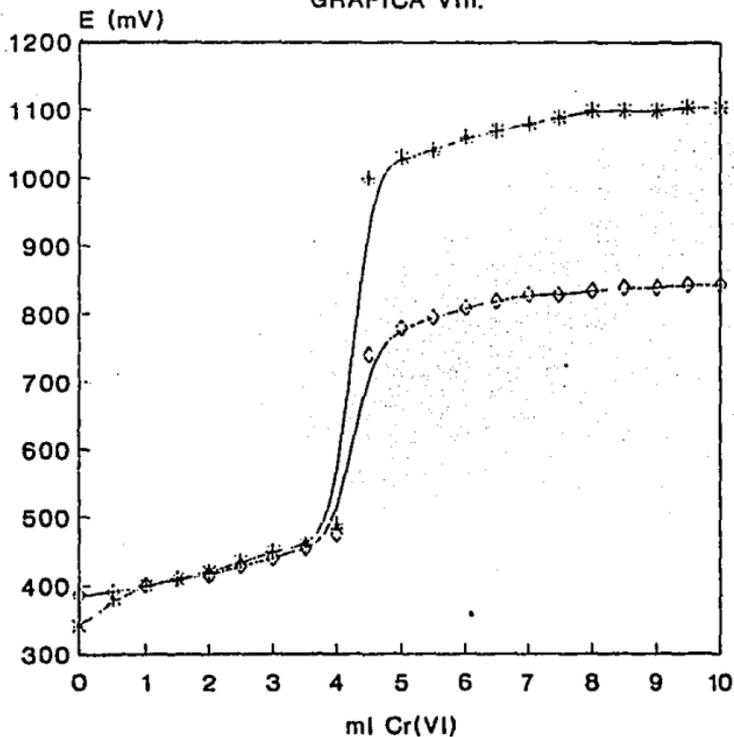


* - Pt // •• (Ag/AgCl) ◇ - POSAl // •• (Ag/AgCl)

• Electrodo indicador // •• Electrodo de referencia.

8a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
 EN ACIDO SULFURICO
 CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA VIII.

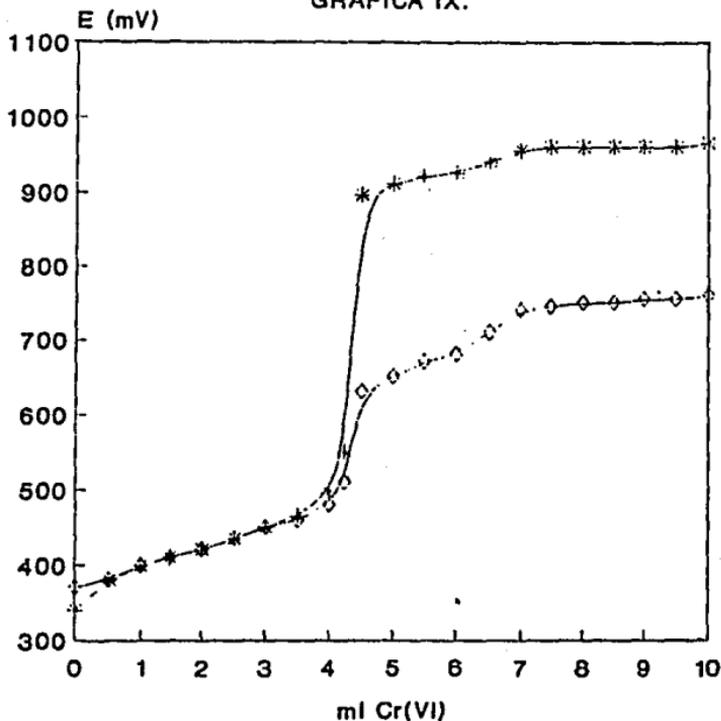


-*• Pt//••(Ag/AgCl) ◊• POSAI//••(Ag/AgCl)

• Electrodo indicador//•• Electrodo de referencia.

9a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
EN ACIDO SULFURICO
CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA IX.

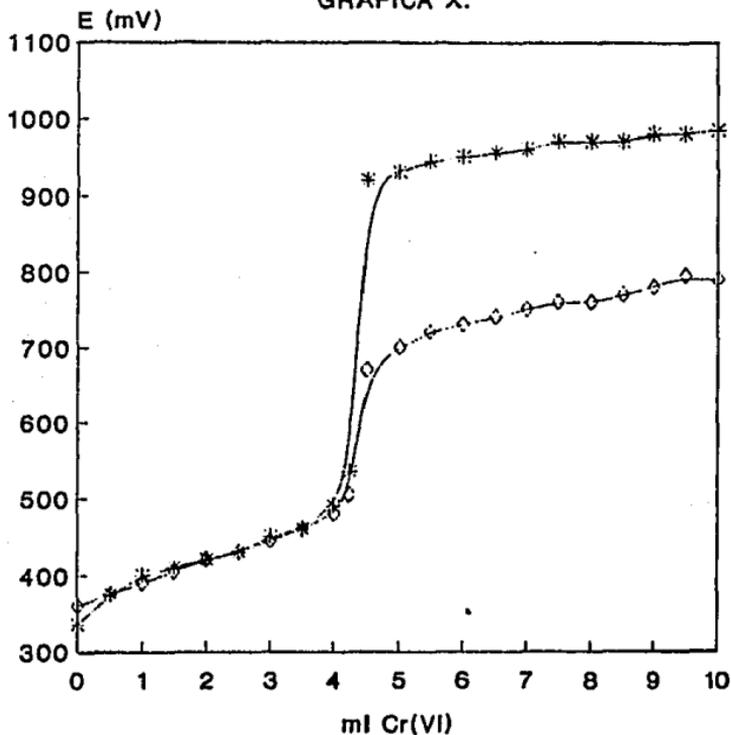


* • Pt // •• (Ag/AgCl) ◊ • POSAl // •• (Ag/AgCl)

• Electrodo indicador // •• Electrodo de referencia.

10a. VALORACION DE 50 ml DE Fe(II) 0.05 M
EN ACIDO SULFURICO
CON Cr(VI) 0.1 M COMO VALORANTE.

GRAFICA X.



---*--- •Pt//••(Ag/AgCl) ---◇--- •POSAI//••(Ag/AgCl)

• Electrodo indicador//•• Electrodo de referencia.

ANEXO IV.

ANEXO IV. ASPECTOS ESTADÍSTICOS.

IVa. Intervalo de confianza de la pendiente nernstiana m, para el sistema POSAI-316.

Se realizó un estudio estadístico, del intervalo de confianza de la pendiente nernstiana m, para las valoraciones ácido-base de la parte experimental (etapa a), con un nivel de significancia α del 95%.

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

$$P(\bar{x} + e \leq m \leq \bar{x} - e)$$

Para los siguientes valores de las pendientes de tipo nernstiano obtenidas:

x_i
-54.83
-55.06
-55.62
-55.99
-56.31
-57.34
-58.11
-58.30
-58.81
-59.47

en donde x_i es la pendiente m nernstiana.

s es la desviación estándar de las x_i

$$n = 10$$

$$\bar{x} = -56.984$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$s = 1.6426$$

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

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

de la literatura⁽¹⁶⁾: para $\gamma=n-1=9$ grados de libertad y $\alpha/2=0.025$; $t_{\alpha/2}=2.262$.

$$e = 2.262 * \frac{1.6426}{\sqrt{10}} = 1.1749$$

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

$$P (-56.984 + 1.1749 \leq m \leq -56.984 - 1.1749)$$

$$P (-55.8091 \leq m \leq -58.1589).$$

IVb. POSAI-316 como medidores de pH en el intervalo de pH de 2 a 13.

Las medidas efectuadas en las soluciones buffer en el intervalo de pH de 2 a 13, tuvieron un comportamiento lineal de tipo nernstiano; lo cual motivó a realizar un estudio estadístico que sirva para mostrar si los datos obtenidos experimentalmente dan evidencia que indique que las medidas de pH experimentales difieren de los valores teóricos de cada solución amortiguadora de pH.

Para esto se realiza una prueba de hipótesis de chi-cuadrada (χ^2), probando la hipótesis nula H_0 contra la hipótesis alternativa H_1 ; con un nivel de significancia $\alpha=0.05$.

H_0 : Las medidas experimentales de pH para cada solución buffer, no difieren de los valores teóricos de pH de cada solución.

H_1 : Las medidas experimentales de pH para cada solución buffer, difieren de los valores teóricos de pH de cada solución.

$$\chi_c^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(o_i - e_i)^2}{e_i}$$

De la literatura⁽¹⁶⁾: χ_n^2 , para $\alpha=0.05$ y $\gamma=n-1=9$ grados de libertad;

$$\chi_n^2 = 19.675;$$

entonces se rechaza H_0 si $\chi_n^2 < \chi_c^2$.

Caso I. Electrodo indicador de vidrio I.

Los datos que se muestran a continuación y los que se tomaron para los calculos en las pruebas de hipótesis son los que se reportan en el anexo II.

Donde: o_i son los valores de pH experimentales u observados.

e_i son los valores teóricos de pH o esperados.

No. de solución	o_i	e_i	$(o_i - e_i)^2 / e_i$
1	1.95	2.00	0.00125
2	3.10	3.00	0.00333
3	4.45	4.20	0.01488
4	5.20	5.00	0.00800
5	6.40	6.00	0.02666
6	7.50	7.00	0.03570
7	8.10	8.00	0.00125
8	9.00	9.00	0.00000
9	10.00	10.00	0.00000
10	11.00	11.00	0.00090
11	12.00	12.00	0.00000
12	13.00	13.00	0.01230

$$\chi_c^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(o_i - e_i)^2}{e_i} = 0.104277$$

Por lo tanto como $\chi_a^2 > \chi_c^2$ se acepta H_0 .

Caso II. Muestra número uno de POSAI-316.

$$\chi_c^2 = 0.79806$$

Caso III. Muestra número dos de POSAI-316.

$$\chi_c^2 = 0.013799$$

Caso IV. Muestra número tres de POSAI-316.

$$\chi_c^2 = 0.18939$$

Caso V: Muestra número cuatro de POSAI-316.

$$\chi_c^2 = 0.28846$$

Caso VI. Segunda corrida con el electrodo de vidrio.

$$\chi_c^2 = 0.10301$$

Por lo tanto como, $(\chi_a^2 > \chi_c^2)$ $19.675 > \chi_c^2$, para todas las muestras probadas se acepta la hipótesis H_0 .

"Las medidas experimentales de pH para cada solución buffer, no difieren de los valores teóricos de pH".

IVc. POSAI-316 como electrodos indicadores redox.

En base a los V. P. E. calculados mediante el método de la segunda derivada, anexo 3, y reportados en los resultados, se llevó a cabo un estudio estadístico para averiguar si existe alguna diferencia significativa entre los datos experimentales proporcionados por los electrodos indicadores. En la siguiente tabla se muestran los datos de V.P.E. para cada valoración redox utilizando diferentes electrodos indicadores.

		Platino	POSAI	d
		A	B	A-B
V	1	4.400	4.422	-0.0220
A	2	4.370	4.380	-0.0100
L	3	4.041	4.242	-0.2008
O	4	4.364	4.375	-0.0110
R	5	4.372	4.369	0.0030
A	6	4.371	4.375	-0.0040
C	7	4.371	4.378	-0.0070
I	8	4.250	4.266	-0.0160
O	9	4.367	4.368	-0.0010
N	10	4.368	4.379	-0.0110

En donde A y B son los volúmenes de punto de equivalencia correspondientes a cada valoración en ml, $d=A-B$ y $\bar{d} = \frac{\sum d}{n}$.

Para el sistema $PV(Ag/AgCl)$:

$$n=10$$

$$M_0=4.371$$

$$\sum x_i = 43.2742$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{43.2742}{10} = 4.32742$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.105311}{9}} = 0.10818$$

$$CP = \frac{\bar{x} - Mo}{s} = \frac{4.32742 - 4.371}{0.10818} = -0.402847$$

El coeficiente de Pearson CP nos indica que la distribución de los datos puede considerarse simétrica ya que se considera que una curva es sesgada cuando $CP = \pm 3$ o mayor. En nuestro caso la curva tiene una ligera dispersión de datos hacia la derecha pero puede considerarse simétrica.

Para el sistema POSAI-316/(Ag/AgCl):

$n=10$

$Mo=4.375$

$\bar{x} = 4.3554$

$\sum x_i = 43.554$

$s = 0.0558494$

$CP = -0.35094$

Por lo tanto al igual que para el caso del platino podemos considerar que la distribución de los datos es normal.

Para averiguar si existe una diferencia significativa en la cuantificación de Fe(II) con el electrodo de POSAI-316 y el de platino en las alícuotas valoradas, se realizó una prueba de hipótesis empleando el caso de muestra 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.

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

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

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

Se rechaza H_1 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 $\alpha=0.05$.

$$t_c = \frac{\bar{d}}{Sd / \sqrt{n}}; \text{ donde:}$$

\bar{d} es el promedio de las diferencias d.

Sd es la desviación estándar de las diferencias d.

$$t_c = \frac{\bar{d}}{Sd / \sqrt{n}} = \frac{-0.02798}{0.061145 / \sqrt{10}} = -1.44706$$

De la bibliografía⁽¹⁶⁾: $t_{\alpha/2} = 2.262$, para $\gamma=9$ y $\alpha/2=0.025$,

por lo tanto como; $(-t_{\alpha/2} < t_c < t_{\alpha/2})$ entonces; $-2.262 < -1.44706 < 2.262$, lo que indica que se acepta la hipótesis nula H_0 .

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

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