



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"ELABORACION DE DOS ELECTRODOS
INDICADORES DE IONES, UNO A PLOMO
Y OTRO A CADMIO".

2000/96

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A N :
ANA GUADALUPE LARIOS REYES
MARIA ISABEL PEREZ-GAVILAN PAZ

ASESORES: M. EN C. JOSE DE JESUS PEREZ SAAVEDRA.
M. EN C. GRACIELA ROMERO CORONEL.



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.



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
 GOBIERNO FEDERAL
 SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
 Exámenes Profesionales

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE

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

" Elaboración de dos electrodos indicadores de iones, uno a plomo y otro a cadmio".

que presenta la pasante: Ana Guadalupe Larios Reyes
 con número de cuenta: 9552903-3 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE.

POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 13 de Septiembre del 2000.

RESIDENTE L.O. Gloria Borjón Apan

LOCAL Q.M. Cecilia González Ibarra

SECRETARIO M. en C. José de Jesús Pérez Saavedra

PRIMER SUPLENTE Dra. Adriana Morales Pérez

SEGUNDO SUPLENTE Dr. Ricardo Gaytán Lozano



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
 ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
 ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
 U. N. A. M.

FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
 Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

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

" Elaboración de dos electrodos indicadores de iones,
uno a plomo y otro a cadmio"

que presenta la pasante: María Isabel Pérez-Gavilán Paz
 con número de cuenta: 9551989-6 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 13 de Septiembre de 2000

- PRESIDENTE L.O. Gloria Borion Apan
- LOCAL Q.M. Cecilia González Ibarra
- SECRETARIO M. en C. José de Jesús Pérez Saavedra
- PRIMER SUPLENTE Dra. Adriana Morales Pérez
- SEGUNDO SUPLENTE Dr. Ricardo Gaytán Lozano

AGRADECIMIENTOS.

Al M. En C. José de Jesús Pérez Saavedra, nuestro asesor de tesis, por su ayuda incondicional, su dedicación y conocimientos así como por brindarnos su confianza y amistad.

A la M. En C. Graciela Romero Coronel por su ayuda desinteresada, que junto con el Instituto Politécnico Nacional nos abrieron sus puertas en los momentos de crisis que sufría nuestra Universidad.

A los sinodales por su tiempo y valiosas sugerencias en la revisión del presente trabajo.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por la formación que nos dio.

A todos los que de alguna u otra forma nos apoyaron para el desarrollo de la presente tesis.

Isabel y Ana.

INDICE

RESUMEN.....	3
CAPITULO 1. OBJETIVOS.....	6
CAPITULO 2. INTRODUCCIÓN.....	7
2.1 Importancia de la determinación de iones plomo y cadmio.....	7
2.2 Electrodo indicadores de iones (EII's).....	8
2.2.1 Definición.....	8
2.2.2 Historia.....	8
2.2.3 Tipos de electrodos indicadores de iones.....	10
2.3 Principio del funcionamiento de los electrodos indicadores de iones.....	12
2.4 Electrodo de membrana sólida indicadores a iones plomo y a iones cadmio.....	13
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Determinación de la pureza del alambre de plata.....	17
3.2 Respuesta del alambre de plata como electrodo indicador a iones plata.....	18
3.3 Electrodo elaborado indicador a iones sulfuro.....	19
3.3.1 Elaboración.....	19
3.3.2 Respuesta.....	20
3.4 Electrodo elaborado indicadores a iones plomo (cadmio).....	21
3.4.1 Elaboración.....	21
3.4.2 Respuesta.....	21
3.5 Respuesta de los electrodos indicadores a iones plomo y cadmio de tipo comercial.....	21
CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	22
4.1 Resultados.....	22
4.1.1 Pureza del alambre de plata.....	22
4.1.2 Respuesta del alambre de plata como electrodo indicador a iones plata.....	23
4.1.3 Respuesta del electrodo elaborado indicador a iones sulfuro.....	26
4.1.4 Respuesta de los electrodos elaborados indicadores a iones plomo y cadmio.....	28
4.1.5 Respuesta de los electrodos comerciales indicadores a iones plomo y cadmio.....	33
4.2 Análisis de resultados.....	39
4.2.1 Determinación de la pureza del alambre de plata.....	39
4.2.2 Respuesta del alambre de plata como electrodo indicador.....	39
4.2.3 Respuesta del electrodo elaborado indicador a iones sulfuro.....	40
4.2.4 Respuesta de los electrodos elaborados indicadores a iones plomo y cadmio.....	40
4.2.5 Respuesta de los electrodos comerciales indicadores a iones plomo y cadmio.....	42
4.2.6 Comparación de los resultados obtenidos con los electrodos elaborados contra los resultados obtenidos con los electrodos comerciales.....	44

CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	47
ANEXOS.....	48
I. Normas Oficiales de cadmio y plomo como residuos peligrosos.....	48
II. Ecuación de Nemst.....	49
III. Fuerza iónica.....	51
IV. Cálculo de la pureza del alambre de plata.....	52
BIBLIOGRAFÍA.....	53

RESUMEN

En el presente trabajo se elaboraron dos electrodos indicadores de iones "EII", uno a plomo y otro a cadmio, como alternativa a los electrodos comerciales.

Los electrodos indicadores elaborados funcionan de acuerdo a los siguientes equilibrios descritos por sus respectivas ecuaciones. En el caso de equilibrios de solubilidad por su constante de solubilidad K_s y en el caso de equilibrios electroquímicos por la ecuación de Nernst.

Solubilidad del sulfuro de plata ($Ag_2S \downarrow$):

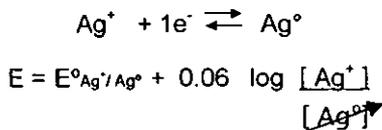


Solubilidad del sulfuro del metal ($MS \downarrow$):



donde M puede representar al cadmio o al plomo.

Equilibrio electroquímico de la plata:



Despejando, sustituyendo y simplificando las ecuaciones anteriores obtenemos la ecuación:

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag^0} + 0.03 \log K_{S_{Ag_2S}} - 0.03 \log K_{S_{MS}} + 0.03 \log [M^{2+}]$$

En donde el potencial de la celda solo queda en función de la concentración de la especie M^{2+} .

Para el presente trabajo se realizó el siguiente desarrollo experimental:

- a) Determinación de la pureza de la plata.
- b) Evaluación de la respuesta del alambre de plata como electrodo indicador.
- c) Elaboración de un electrodo indicador a sulfuros.
- d) Evaluación de la respuesta del electrodo elaborado indicador a sulfuros
- e) Elaboración de dos electrodos indicadores de iones uno a plomo y otro a cadmio.
- f) Evaluación de la respuesta de los Ell's de iones plomo y de iones cadmio.
- g) Comparación de los resultados obtenidos con los electrodos elaborados contra los obtenidos con los electrodos comerciales.

Para la elaboración de los electrodos se utilizó un alambre de plata de 10 cms., calibre 26 con una pureza del 97.2% al cual se le adhirió una mezcla de sulfuro de plata y sulfuro de cadmio o plomo (pastilla) según sea el caso. Dicha mezcla se preparó con 100 ml. de una solución 0.1M de nitrato de cadmio o plomo y 0.1M de nitrato de plata a la cual se le agregó 100 ml de una solución 0.5M de sulfuro de sodio. La mezcla de precipitados obtenidos se filtra y se seca a temperatura ambiente y con ésta se forma la pastilla.

El alambre de plata con la pastilla correspondiente, se utiliza como electrodo indicador para las lecturas de potencial en soluciones de nitrato de plomo o de cadmio a diferentes concentraciones (1×10^{-1} , 5.5×10^{-2} , 1×10^{-2} , 5.5×10^{-3} y 1×10^{-3} M) midiendo los potenciales uno a uno comenzando por la solución mas diluida hasta el momento en que el potenciómetro de una lectura estable, después de esto, se enjuaga el electrodo elaborado con agua destilada para pasar a la siguiente disolución. Este mismo procedimiento se utilizó para los electrodos comerciales.

Los datos obtenidos se procesaron matemáticamente usando un programa de hoja electrónica (Excel 95). Con dicho programa se obtuvieron las gráficas correspondientes de potencial (V) contra $-\log$ de la concentración de los iones (mol/lit.) para los electrodos elaborados. Así mismo se procesó la información para obtener los datos y las gráficas correspondientes a los electrodos comerciales; lo cual permitió obtener las curvas patrón para ambos electrodos.

De acuerdo con las experiencias realizadas, se observó que los electrodos indicadores elaborados para plomo y cadmio, presentan una respuesta similar a los electrodos comerciales, en el intervalo de concentración de 1×10^{-2} M a 1×10^{-3} M, concluyendo así que los EI's elaborados pueden sustituir satisfactoriamente a los electrodos comerciales.

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS.

- Elaborar un electrodo indicador a iones plomo.
- Elaborar un electrodo indicador a iones cadmio.
- Comparar el funcionamiento de los electrodos elaborados con los electrodos comerciales.

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN.

2.1. Importancia de la determinación de iones plomo y cadmio.⁽¹⁾

La contaminación del agua puede definirse como la introducción de un efecto o sustancia en las aguas naturales que resulta nocivo para su uso como habitat natural de la vida acuática innata o para fines tales como bebida, lavado, recreación, irrigación o consumo industrial.

Los contaminantes se clasifican de muy diversas formas. Una de ellas incluye: desechos térmicos, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos, bionutrientes y microorganismos.

Dentro de los compuestos inorgánicos se consideran varios elementos como son; V, Mn, Fe, Cd, Ni, Zn, Cu, Sn y Pb, que aunque muchas veces son esenciales para la vida a niveles extremadamente bajos (por decir ppb) pueden volverse tóxicos a concentraciones de ppm o mayores.

Es por ésto que varios de ellos son considerados como residuos peligrosos y son regulados por la Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-001-ECOL/93 del Instituto Nacional de Ecología (Anexo I).

De acuerdo con lo anterior, la determinación de estos iones , en particular de plomo y cadmio, es de suma importancia, tanto en aguas residuales, agua para consumo humano, residuos industriales, etc..

Actualmente existen diversos métodos para la determinación de estos iones, siendo los más comunes la espectrofotometría de absorción atómica y el uso de

electrodos selectivos de iones de tipo comercial. Sin embargo, la principal desventaja de estos métodos es su alto costo y en otras ocasiones el difícil manejo del equipo o las técnicas.

Es por esto que el presente trabajo pretende dar una alternativa para la determinación de estos iones mediante la elaboración de electrodos selectivos de iones, confiables, sencillos en su uso y elaboración y sobretodo económicos.

2.2. Electrodo Indicadores de Iones (EII's).

2.2.1. Definición.⁽³⁾

Un EII para un ion dado, consiste en una membrana capaz de responder selectivamente a una sola especie iónica en contacto por un lado con una solución del ion a determinar y por el otro, en general, con una solución que posee una actividad fija, la cual esta en contacto, a su vez, con un electrodo de referencia apropiado. El ejemplo mas conocido de este tipo de electrodos es el electrodo de vidrio para medidas de pH.

Aunque hace ya varios años que fue sugerida la posibilidad de elaborar electrodos sensibles a iones distintos del ion hidrógeno, no se realizaron hasta muy recientemente avances importantes en el desarrollo de electrodos funcionales de membrana para otros iones.

2.2.2. Historia.⁽⁴⁾

El EII más familiar es el electrodo de vidrio para la medición de la actividad del ion hidrógeno, el cual fue introducido en 1909. Después en 1957, comenzaron a desarrollarse EII's en donde aunque la membrana seguía siendo de vidrio ésta podía determinar otros cationes monovalentes. Actualmente los electrodos de vidrio son

capaces de detectar actividades de los iones hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, plata y amonio.

Los electrodos de vidrio responden únicamente a cationes monovalentes, ya que el ion a seleccionar debe ser capaz de intercambiar el ion asociado con la matriz de vidrio (los aniones no se pueden intercambiar) y los iones en solución acuosa deben ser capaces de inmigrar a la última capa húmeda del vidrio del electrodo en orden a poder pasar por el proceso de intercambio de iones (los cationes polivalentes no tienen la movilidad suficiente).

Posteriormente varios investigadores comprobaron que la determinación de iones dependía del material del que estuviera hecha la membrana, y que este material tenía como principal requisito la insolubilidad en soluciones acuosas , es decir que no se hidratara fácilmente. Así que, para preparar un electrodo que responda tanto a aniones como a cationes polivalentes la membrana sensible debería ser remplazada por un material distinto el cual no se hidratara y que permitiera a los aniones de la matriz intercambiarse.

El primer tipo de electrodo indicador de iones no vidrioso fue reportado en 1965 por Pungor,⁽⁸⁾ quien formó una membrana granulada de una mezcla 1:1 de un haluro de plata y silicón. El gránulo fue sellado al fondo de un tubo de soporte no reactivo convirtiéndose en la membrana sensible. Estos electrodos son completamente análogos en construcción al electrodo de vidrio y responde a ambos iones, la plata y al ion haluro. Actualmente, los electrodos están disponibles con soluciones internas similares al electrodo de vidrio y con un electrodo de referencia interno.

Del mismo modo en 1966 fue reportada una membrana de cristal sencilla de LaF_3 , que responde al ion fluor y al ion lantano.⁽⁹⁾ Entonces se pensó que podía ser posible el obtener un precipitado en forma de gránulo para preparar sistemas para los cuales era difícil obtener un solo cristal. Esto se realizó satisfactoriamente con el sulfuro de plata en 1968. En 1969 los investigadores comenzaron a reportar que los gránulos

hechos de sulfuros de metal mezclados con sulfuro de plata respondían al segundo ion metálico en la membrana. Esta idea fue extendida a una mezcla precipitada de tres componentes en 1972.

2.2.3. Tipos de Electrodo Indicadores de Iones.⁽¹⁰⁾

La IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) indica la siguiente clasificación:

I. Electrodo Primarios.

A. Electrodo Cristalinos:

- i. Electrodo Cristalinos Homogéneos: La membrana es un material cristalino constituida por un solo compuesto o por una mezcla homogénea de compuestos, (por ejemplo: Ag_2S , $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$).
- ii. Electrodo Cristalinos Heterogéneos: La membrana esta constituida por la sustancia activa (o una combinación de sustancias activas) formando una mezcla con una matriz inerte (como goma de silicón o cloruro de polivinilo).

B. Electrodo no Cristalinos:

En estos electrodo la membrana selectiva, interpuesta generalmente entre dos soluciones acuosas, está formada por un soporte que contiene un tipo de especie iónica (catiónica o aniónica) o una especie sin carga. El soporte puede ser poroso (por ejemplo filtro millipore) o no poroso (por ejemplo, vidrio o un material inerte polimérico como PVC), formando junto con el intercambiador iónico y el solvente una mezcla homogénea "solidificada". La respuesta de estos electrodo se debe a la presencia del intercambiador iónico en la membrana.

C. Electrodo de Matriz Rígida (Electrodo de vidrio):

La membrana es una pieza delgada de vidrio, la composición del vidrio determina la selectividad de la membrana. Este grupo comprende electrodos selectivos al ion hidrógeno y electrodos selectivos a cationes monovalentes.

II. Electrodo con un Acarreador Móvil.

A. Con Carga Positiva:

Constan de cationes voluminosos (por ejemplo, los de las sales cuaternarias de amonio o las sales de complejos de metales de transición, como los derivados de la 1,10-Fenantrolina), que al ser disueltos en un solvente orgánico adecuado y sostenidos por un soporte inerte (como filtro millipore o PVC), constituyen membranas sensibles a los cambios de actividad de aniones.

B. Con Carga Negativa:

Formados por agentes complejantes o por aniones voluminosos (por ejemplo, aniones tetra-p-clorofenilborato) que, disueltos en un solvente orgánico y sostenidos por un soporte inerte constituyen membranas sensibles a los cambios de actividad de cationes.

C. De acarreador Neutro:

Se basan en soluciones de acarreadores moleculares de cationes (por ejemplo antibióticos, compuestos macrocíclicos u otros agentes secuestrantes), que

pueden utilizarse en la preparación de membranas que muestran sensibilidad y selectividad a ciertos cationes.

La IUPAQ clasifica también a los llamados electrodos sensibilizados que comprende a los electrodos sensibles a gases y los electrodos enzimáticos.

2.3. Principio del funcionamiento de los electrodos indicadores de iones.⁽⁵⁾

Un electrodo es un sistema formado por un metal M^0 que está en contacto con una solución que contiene sus propios iones M^{n+} , en donde se establece un equilibrio con tendencia del metal a pasar a la solución y los iones a ser depositados en el metal.

En el equilibrio químico que se establece en el electrodo, M^+ es la especie que acepta electrones o especie oxidante (Ox), M^0 es la especie que dona electrones, es decir, la especie reductora (Red). Lo anterior se puede representar de acuerdo a la siguiente reacción:



o de una manera más general :



Cada equilibrio electroquímico individual está caracterizado por un cierto "potencial de semicelda o electrodo", que presenta la tendencia del metal a oxidarse formando iones, o la tendencia de estos iones a reducirse formando el metal.

El potencial de un electrodo no puede medirse en forma directa, no obstante, si se conectan dos semiceldas, puede medirse la fuerza electromotriz (fem) de la celda. Si a una de las semiceldas se le asigna arbitrariamente un potencial de cero, la fem medida representa el potencial de la otra semicelda.

Por definición la fem estándar de una celda electroquímica es el valor que se encuentra cuando las concentraciones de todos los componentes de la celda son 1M, a una Temperatura de 25°C y presión de 1 atm.; cuando son diferentes las concentraciones, también cambia la fem, la relación cuantitativa entre concentración y fem está dada por la Ecuación de Nernst. (Anexo II)

La expresión de Nernst relaciona el potencial de una semicelda con las concentraciones que contiene, para el caso general:

$$E = E^{\circ} \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

o para el equilibrio M°/M^{n+} :

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

Donde: E = Potencial de la Semicelda.

$E^{\circ}_{M^{n+}/M^{\circ}}$ = Potencial estándar del electrodo.

$[M^{n+}]$ $[\text{Ox}]$ = concentración del oxidante

$[M^{\circ}]$ $[\text{Red}]$ = concentración del reductor.

2.4. Electrodo de membrana sólida indicador a iones plomo o a iones cadmio.

Los electrodos indicadores elaborados funcionan de acuerdo a la siguiente reacción de equilibrio:

El comportamiento del sulfuro de plata, como especie poco soluble puede ser descrito por el siguiente equilibrio de solubilidad:



Siendo su expresión de la constante de solubilidad:

$$K_{s \text{ Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] \quad (2.3-1)$$

Despejando la concentración del ion plata:

$$[\text{Ag}^+] = \left[\frac{K_{s \text{ Ag}_2\text{S}}}{[\text{S}^{2-}]} \right]^{1/2} \quad (2.3-2)$$

Por otro lado el equilibrio electroquímico de la plata esta dado por:



Cuyo potencial está descrito por la ecuación de Nernst de la siguiente manera:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} \quad (2.3-3)$$

Sustituyendo la concentración de la plata dada de la ecuación (2.3-2) en la ecuación (2.3-3), obtenemos:

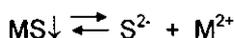
$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \log \left[\frac{K_{s \text{ Ag}_2\text{S}}}{[\text{S}^{2-}]} \right]^{1/2} \quad (2.3-4)$$

Simplificando la ecuación mediante el uso de logaritmos.

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.03 \log K_{s \text{ Ag}_2\text{S}} - 0.03 \log [\text{S}^{2-}] \quad (2.3-5)$$

Cabe mencionar que los dos primeros miembros del lado derecho de la ecuación son términos conocidos y constantes.

De la misma manera la solubilidad de $MS\downarrow$ está descrito por el equilibrio:



Cuya constante de solubilidad está dada por:

$$K_{s\ MS} = [M^{2+}][S^{2-}] \quad (2.3-6)$$

Despejando la concentración de sulfuros:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{s\ MS}}{[M^{2+}]} \quad (2.3-7)$$

Sustituyendo la concentración de sulfuro dada en la ecuación (2.3-7) en la ecuación (2.3-5) obtenemos:

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag^0} + 0.03 \log K_{s\ Ag_2S} - 0.03 \log \frac{K_{s\ MS}}{[M^{2+}]} \quad (2.3-8)$$

Simplificando mediante el uso de logaritmos se obtiene la siguiente ecuación:

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag^0} + 0.03 \log K_{s\ Ag_2S} - 0.03 \log K_{s\ MS} + 0.03 \log [M^{2+}] \quad (2.3-9)$$

De igual forma que el primer y segundo término, el tercer término de la ecuación es un término conocido y constante.

La ecuación (2.3-9) describe el comportamiento del electrodo. Como podemos observar es de tipo lineal. Donde E es el potencial de la celda y corresponde al eje de

las ordenadas, 0.03 es la pendiente de la línea, $E^{\circ}_{Ag^+/Ag^*} + 0.03 \log K_s_{Ag_2S} - 0.03 K_{MS}$, siendo términos constantes y conocidos, corresponden a la ordenada al origen y el logaritmo de la concentración del metal $\log [M^{2+}]$ al eje de las abscisas. De manera que el potencial solo queda en función de la concentración de la especie M^{2+} , siendo M plomo o cadmio.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Determinación de la pureza de la plata.⁽⁶⁾

Se pesan 0.325 gr. de plata, del alambre de plata que se utilizará para la elaboración del electrodo, y se diluyen en caliente con una solución de ácido nítrico 1:4, se deja enfriar a temperatura ambiente y se afora con agua destilada hasta 50 ml. Una vez preparada esta solución, se amortigua el pH a 5.5 neutralizando con hidróxido de sodio, se toma una alícuota de 15 ml y se valora potenciométricamente con una solución de cloruro de sodio 0.1N de acuerdo con el montaje experimental mostrado en la figura 1. El amortiguamiento tiene la finalidad de evitar la disolución del electrodo de plata y favorecer la formación del cloruro de plata, sin que se forme el hidróxido de plata.

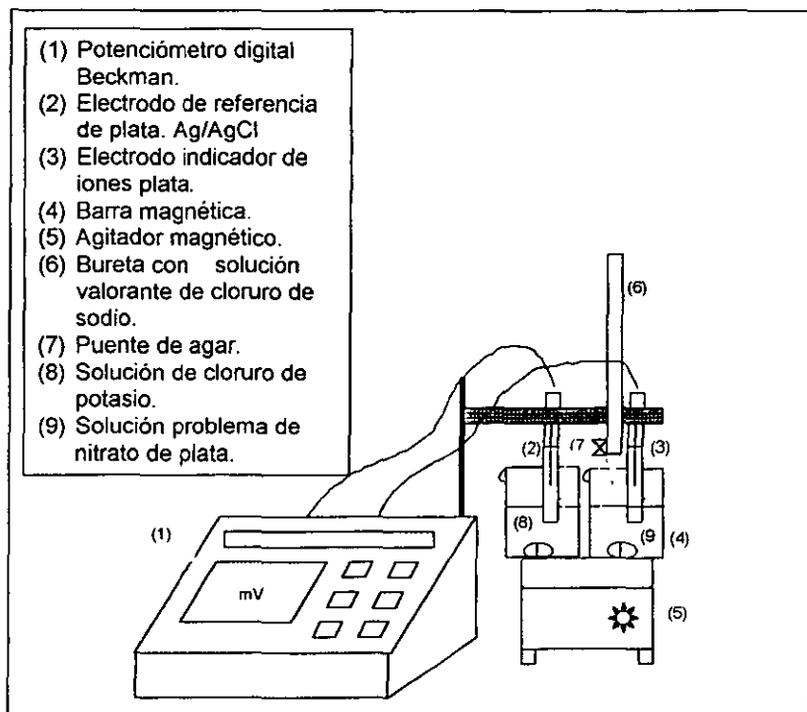


FIGURA 1. Esquema del montaje experimental utilizado para la determinación de la pureza de la plata.

3.2. Respuesta del alambre de plata como electrodo indicador.

Se preparan soluciones de nitrato de plata en las siguientes concentraciones: $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ (16,987 ppm), $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ (1,698.7 ppm), $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (169.87 ppm), $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (16.987 ppm), $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (1.69 ppm), $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (0.169 ppm) aforando con una solución de nitrato de potasio 0.1 M para mantener la fuerza iónica constante. (Anexo III).

Se mide el potencial a cada una de las soluciones comenzando por la solución mas diluida, utilizando el alambre de plata como electrodo indicador de acuerdo a la figura 2. Se debe esperar el momento en que el potenciómetro de una lectura estable para después enjuagar el electrodo elaborado con agua destilada y pasar a la siguiente disolución.

Este procedimiento se repite 2 veces para graficar potencial (V) contra $-\log$ de la concentración y verificar el intervalo en donde se obtiene una respuesta Nernstiana, es decir, que tenga un comportamiento lineal.

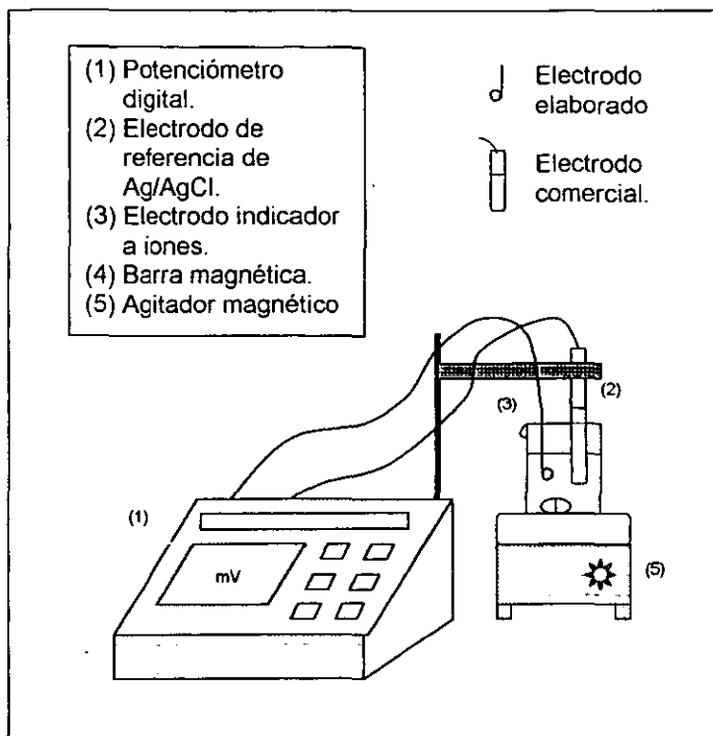


FIGURA 2. Esquema del dispositivo experimental utilizado para verificar la respuesta de los electrodos.

3.3. Electrodo elaborado indicador a iones sulfuro.

3.3.1. Elaboración.

A 20 ml de una solución de nitrato de plata 1.0M se le agregan 20 ml de una solución de sulfuro de sodio 0.5M, obteniéndose un precipitado (de aproximadamente 2.5 gr.) el cual se filtra y se deja secar a temperatura ambiente, con este precipitado se formará una pastilla la cual se adherirá al alambre de plata para formar al electrodo indicador de sulfuros tal como lo muestra la figura 3.

3.3.2. Respuesta.

Se preparan soluciones dentro del intervalo de concentración de $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, en este caso se prepararon $1 \times 10^{-1} \text{ M}$, $5.5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $5.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, aforando dichas soluciones con nitrato de potasio 0.1 M , se mide el potencial a cada una de las soluciones de manera similar a la del punto 3.2, pero esta vez utilizando como electrodo indicador el alambre de plata con la pastilla de sulfuros de acuerdo al montaje de la figura 2.

Este procedimiento se repite 3 veces para graficar potencial (V) contra $-\log$ de la concentración y realizar un tratamiento estadístico.

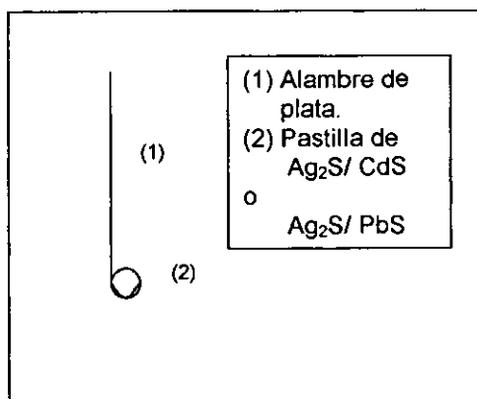


FIGURA 3. Esquema de un electrodo elaborado indicador a iones plomo o cadmio.

3.4. Electrodo elaborado indicador a iones plomo (cadmio).

3.4.1 Elaboración.

Se mezclan 8 ml de una solución 0.1M de plata con 7 ml de una solución 1.0M de nitrato de plomo (cadmio), a esta mezcla se le agregan 22 ml de una solución 0.5M de sulfuro de sodio, el precipitado formado (aproximadamente 2 gr) se filtra, se seca y se moldea para formar una pastilla la cual se adherirá a presión al alambre de plata, constituyendo así el electrodo indicador a iones plomo (cadmio).

3.4.2 Respuesta.

Se preparan soluciones dentro del intervalo de concentración de $1 \times 10^{-1} \text{M}$ a $1 \times 10^{-3} \text{M}$, en este caso se prepararon $1 \times 10^{-1} \text{M}$, $5.5 \times 10^{-2} \text{M}$, $1 \times 10^{-2} \text{M}$, $5.5 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-3} \text{M}$, aforando dichas soluciones con nitrato de potasio 0.1 M, se mide el potencial a cada una de las soluciones de manera similar a la del punto 3.2, pero esta vez utilizando como electrodo indicador el alambre de plata con la pastilla de la mezcla de sulfuro de plomo o cadmio según sea el caso, de acuerdo al montaje de la figura 2, repitiendo el procedimiento 3 veces para graficar potencial (V) contra $-\log$ de la concentración y realizar un tratamiento estadístico.

3.5 Respuesta del electrodo indicador a iones plomo o a iones cadmio de tipo comercial.

Se desarrolla el mismo procedimiento y el mismo intervalo de concentraciones para los electrodos indicadores comerciales (punto 3.4.2.), con el fin de comparar sus respuestas con los electrodos indicadores elaborados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

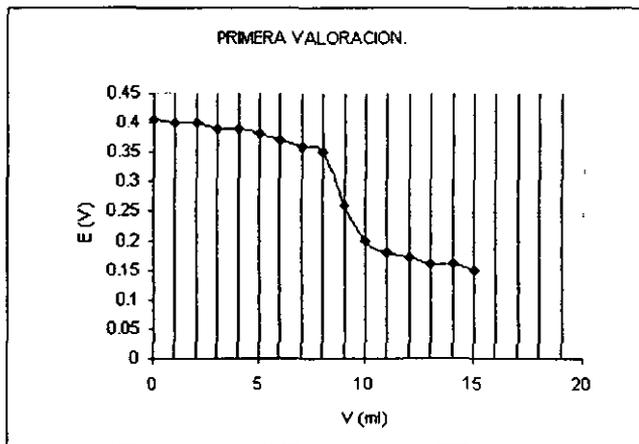
4.1. RESULTADOS.

4.1.1. Determinación de la pureza del alambre de plata.

En las gráficas 1 y 2 se muestran las curvas experimentales obtenidas de las dos valoraciones realizadas, así como los datos de volumen agregado de valorante (V) vs potencial E, obteniendo a partir de éstas un punto de equivalencia promedio de .75 ml.

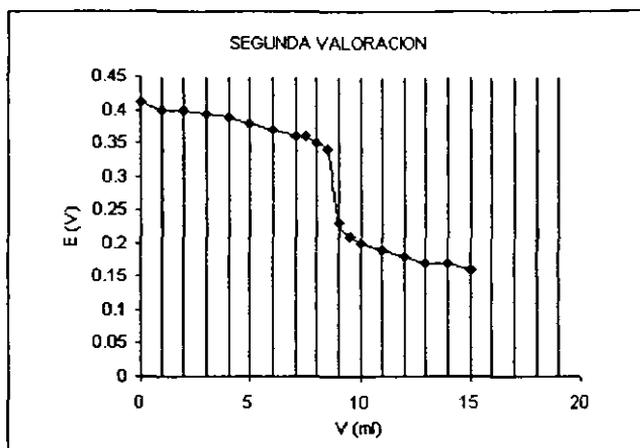
V (ml)	E (V)
0	0.405
1	0.400
2	0.400
3	0.390
4	0.390
5	0.380
6	0.370
7	0.360
8	0.350
9	0.260
10	0.200
11	0.180
12	0.170
13	0.160
14	0.160
15	0.150

Gráfica 1



Gráfica 2

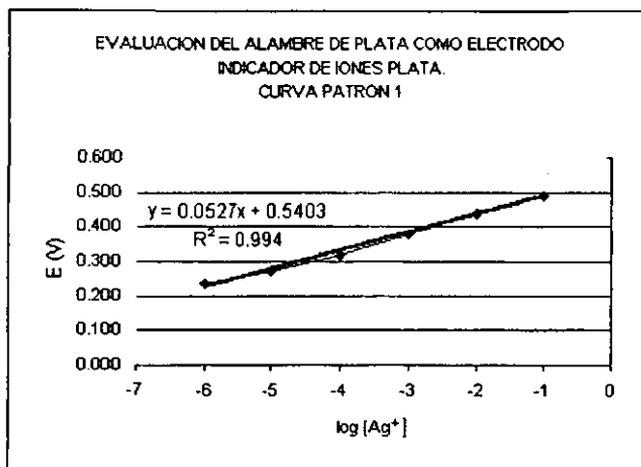
V (ml)	E (V)
0	0.410
1	0.400
2	0.400
3	0.395
4	0.390
5	0.380
6	0.370
7	0.360
7.5	0.360
8	0.350
8.5	0.340
9	0.230
9.5	0.210
10	0.200
11	0.190
12	0.180
13	0.170
14	0.170
15	0.160



4.1.2. Respuesta del alambre de plata como electrodo indicador a iones plata.

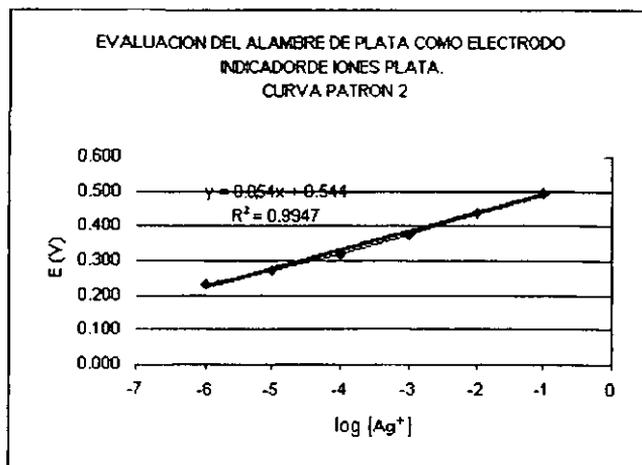
En las gráficas 3 y 4 se encuentran los resultados de potencial (E) obtenidos para cada una de las concentraciones, utilizando el alambre de plata como electrodo indicador, así como la ecuación y el valor del coeficiente de correlación lineal que describe su comportamiento, obtenidos a partir una la regresión lineal.

Gráfica 3



log [Ag ⁺]	E (V)
-6	0.235
-5	0.270
-4	0.320
-3	0.380
-2	0.440
-1	0.490

Gráfica 4

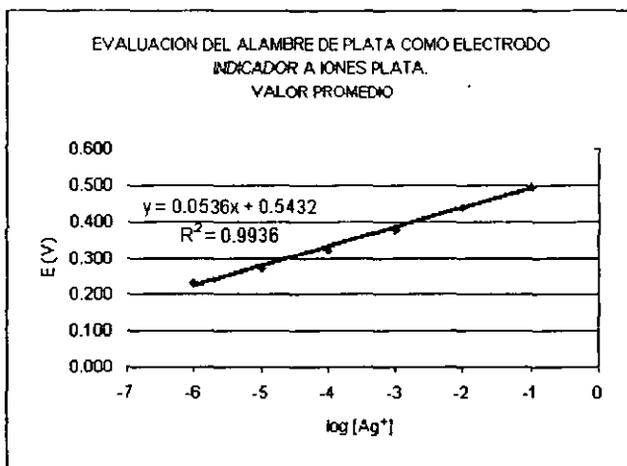


log [Ag ⁺]	E (V)
-6	0.230
-5	0.270
-4	0.320
-3	0.375
-2	0.440
-1	0.495

En la gráfica 5 se encuentra el valor promedio del potencial para cada concentración.

Gráfica 5

$\log[\text{Ag}^+]$	$E \text{ (V)}$
-6	0.233
-5	0.270
-4	0.320
-3	0.375
-2	0.440
-1	0.495



Los datos obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Evaluación del alambre de plata como electrodo indicador a iones plata.

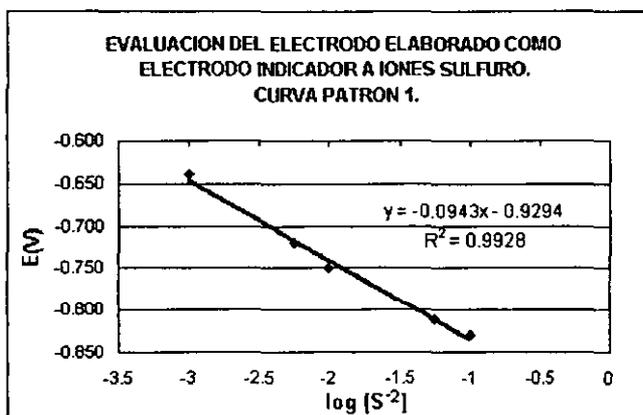
Curva patrón	m	r^2	b
1 (gráf. 3)	0.0527	0.9940	0.5403
2 (gráf. 4)	0.0545	0.9947	0.5440
Promedio (graf. 5)	0.0536	0.9936	0.5432

4.1.3. Respuesta del electrodo elaborado indicador a iones sulfuro.

En las gráficas 6, 7 y 8 se encuentran los resultados de potencial obtenidos para cada una de las concentraciones, utilizando el alambre de plata con la pastilla de sulfuro de plata como electrodo indicador, así como la ecuación y el valor del coeficiente de correlación lineal que describe su comportamiento, obtenidos a partir una la regresión lineal.

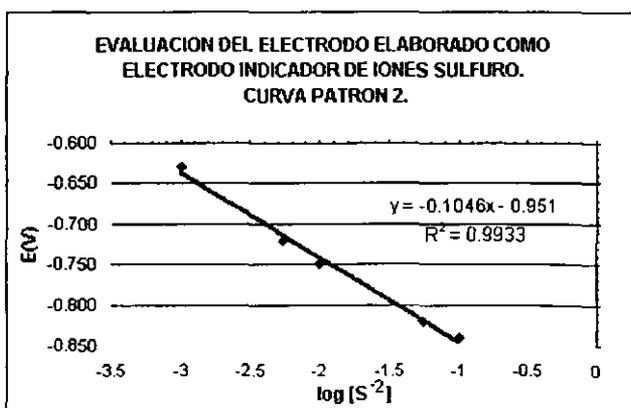
Grafica 6

$\log [S^{2-}]$	$E(M)$
-3	-0.640
-2.259	-0.720
-2	-0.750
-1.259	-0.810
-1	-0.830



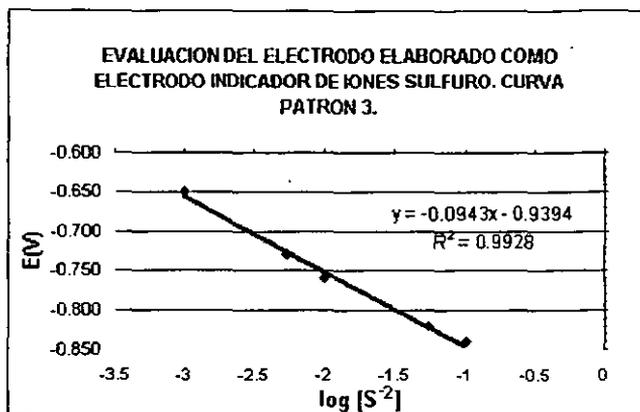
Grafica 7

$\log [S^{2-}]$	$E(M)$
-3	-0.630
-2.259	-0.720
-2	-0.750
-1.259	-0.820
-1	-0.840



Grafica 8

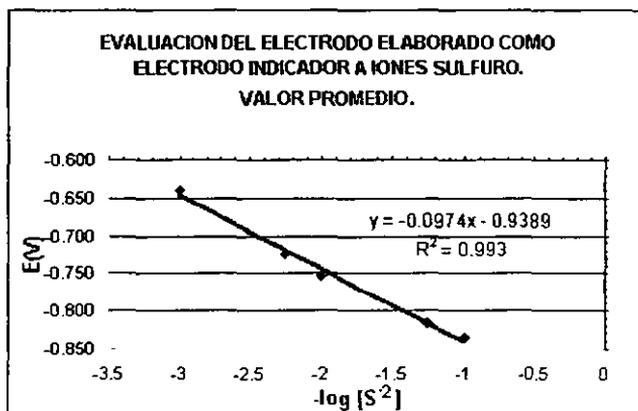
$\log [S^{2-}]$	EM
-3	-0.650
-2.259	-0.730
-2	-0.760
-1.259	-0.820
-1	-0.840



En la gráfica 9 se encuentra el valor promedio del potencial para cada concentración.

Grafica 9

$\log [S^{2-}]$	EM
-3	-0.640
-2.259	-0.723
-2	-0.753
-1.259	-0.816
-1	-0.836



Los datos obtenidos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Evaluación del electrodo elaborado como electrodo indicador a iones sulfuro.

Curva patrón	m	r^2	b
1 (graf. 6)	-0.0943	0.9928	-0.9294
2 (gráf. 7)	-0.1046	0.9933	-0.9510
3 (graf. 8)	-0.0943	0.9928	-0.9394
Promedio (graf. 9)	-0.0974	0.9930	-0.9389

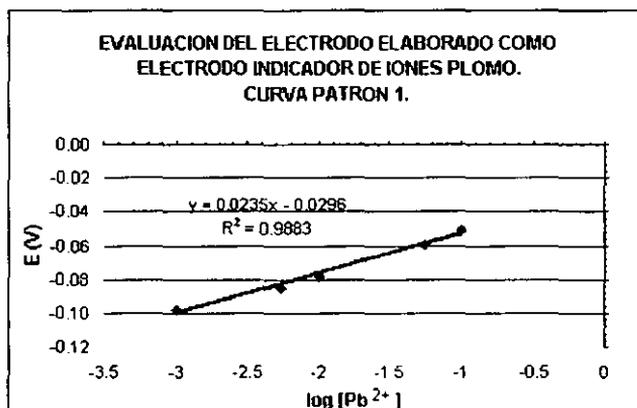
4.1.4. Respuesta de los electrodos elaborados indicadores a iones plomo y cadmio.

A) Electrodo elaborado indicador a iones plomo.

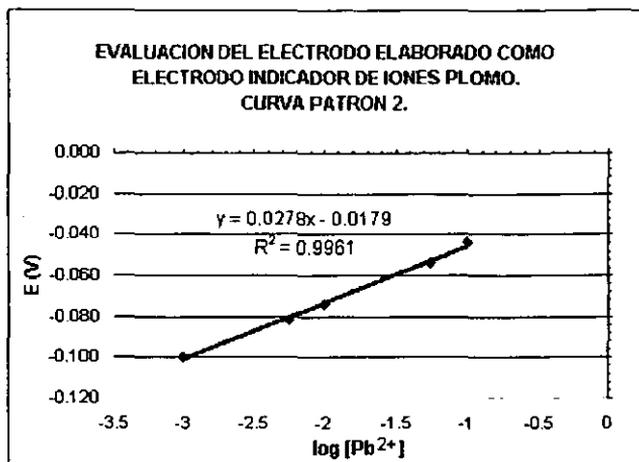
En las gráficas 10, 11 y 12 se encuentran los resultados de potencial obtenidos para cada una de las concentraciones, utilizando el alambre de plata con la pastilla de sulfuro de plata/sulfuro de plomo como electrodo indicador, así como la ecuación y el valor del coeficiente de correlación lineal que describe su comportamiento, obtenidos a partir una la regresión lineal.

Gráfica 10

$\log [Pb^{2+}]$	E(V)
-3	-0.098
-2.259	-0.085
-2	-0.078
-1.259	-0.060
-1	-0.051

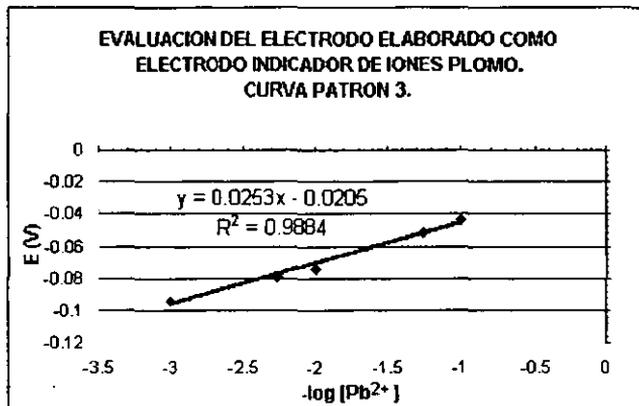


Gráfica 11



$\log [Pb^{2+}]$	E (V)
-3	-0.100
-2.259	-0.082
-2	-0.074
-1.259	-0.054
-1	-0.044

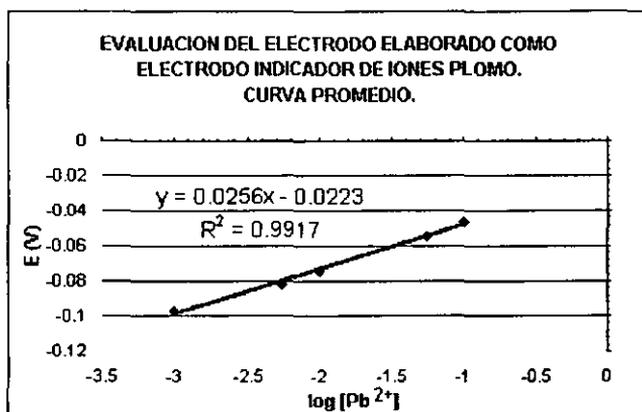
Gráfica 12



$\log [Pb^{2+}]$	E (V)
-3	-0.094
-2.259	-0.079
-2	-0.074
-1.259	-0.052
-1	-0.044

En la gráfica 13 se encuentra el valor promedio del potencial para cada concentración.

Gráfica 13



$\log [Pb^{2+}]$	$E(V)$
-3	-0.097
-2.259	-0.082
-2	-0.075
-1.259	-0.055
-1	-0.046

Los datos obtenidos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

Evaluación del electrodo elaborado como electrodo indicador a iones plomo.

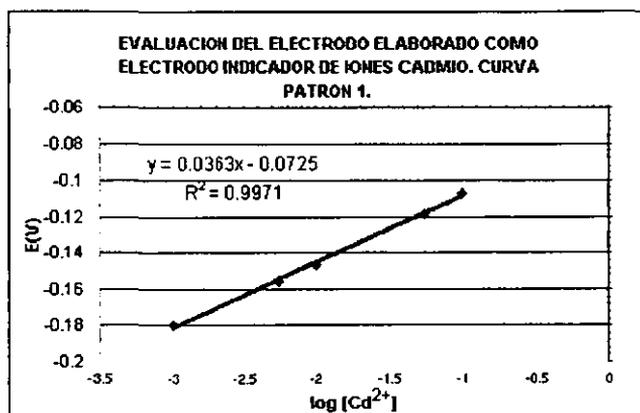
Curva patrón	m	r^2	b
1 (graf. 10)	0.0235	0.9883	-0.0296
2 (gráf. 11)	0.0278	0.9961	-0.0179
3 (graf. 12)	0.0253	0.9884	-0.0205
Promedio (graf. 13)	0.0256	0.9927	-0.0223

B) Electrodo elaborado indicador a iones Cadmio.

En las gráficas 14, 15 y 16 se encuentran los resultados de potencial obtenidos para cada una de las concentraciones, utilizando el alambre de plata con la pastilla de sulfuro de plata/sulfuro de cadmio como electrodo indicador, así como la ecuación y el valor del coeficiente de correlación lineal que describe su comportamiento, obtenidos a partir una la regresión lineal.

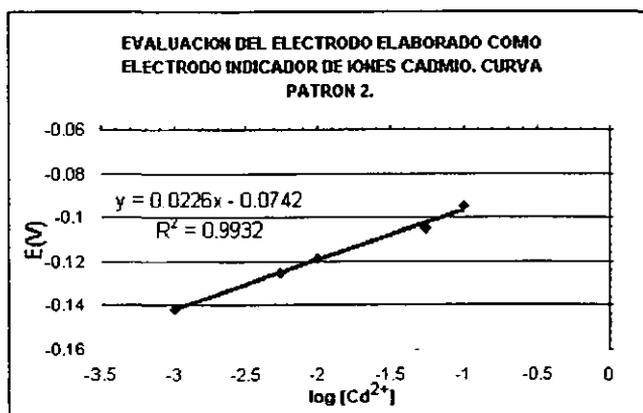
Gráfica 14

$\log [Cd^{2+}]$	$E(V)$
-3	-0.18
-2.259	-0.155
-2	-0.147
-1.259	-0.119
-1	-0.107



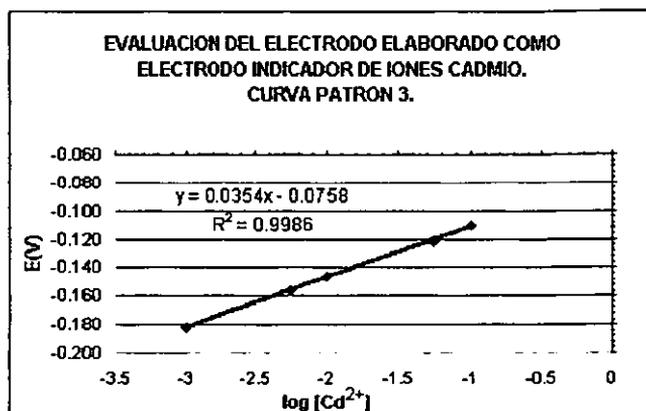
Gráfica 15

$\log [Cd^{2+}]$	$E(V)$
-3	-0.142
-2.259	-0.125
-2	-0.119
-1.259	-0.105
-1	-0.095



Gráfica 16

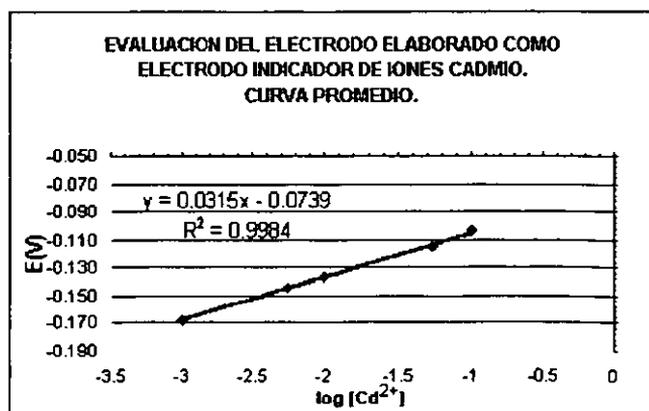
$\log [Cd^{2+}]$	E(V)
-3	-0.182
-2.259	-0.156
-2	-0.146
-1.259	-0.122
-1	-0.110



En la gráfica 17 se encuentra el valor promedio del potencial para cada concentración.

Gráfica 17

$\log [Cd^{2+}]$	E(V)
-3	-0.168
-2.259	-0.145
-2	-0.137
-1.259	-0.115
-1	-0.104



Los datos obtenidos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

Evaluación del electrodo elaborado como electrodo indicador a iones cadmio.

Curva patrón	m	r ²	b
1 (graf. 14)	0.0363	0.9971	-0.0725
2 (gráf. 15)	0.0226	0.9932	-0.0742
3 (graf. 16)	0.0354	0.9986	-0.0758
Promedio (graf. 17)	0.0315	0.9984	-0.0739

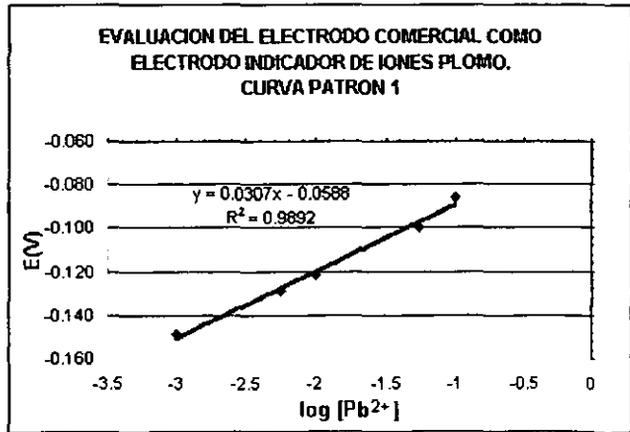
4.1.5. Respuesta de los electrodos comerciales indicadores a iones plomo y cadmio.

A) Electrodo comercial indicador a iones plomo.

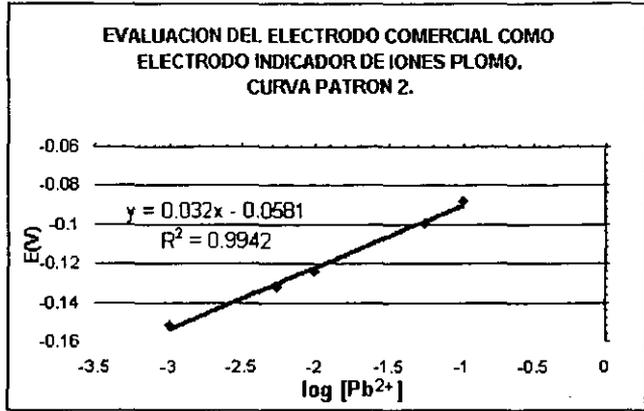
En las gráficas 18, 19 y 20 se encuentran los resultados de potencial obtenidos para cada una de las concentraciones, utilizando el electrodo comercial de membrana sólida Marca Metrohm, modelo CH-9100 Herizan, como electrodo indicador, así como la ecuación y el valor del coeficiente de correlación lineal que describe su comportamiento, obtenidos a partir una la regresión lineal.

Gráfica 18

log [Pb ²⁺]	E(V)
-3	-0.149
-2.259	-0.129
-2	-0.122
-1.259	-0.100
-1	-0.086

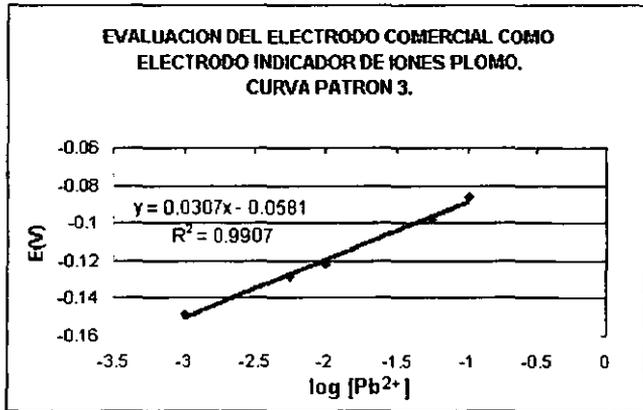


Gráfica 19



log [Pb ²⁺]	E (V)
-3	-0.152
-2.259	-0.132
-2	-0.124
-1.259	-0.099
-1	-0.088

Gráfica 20

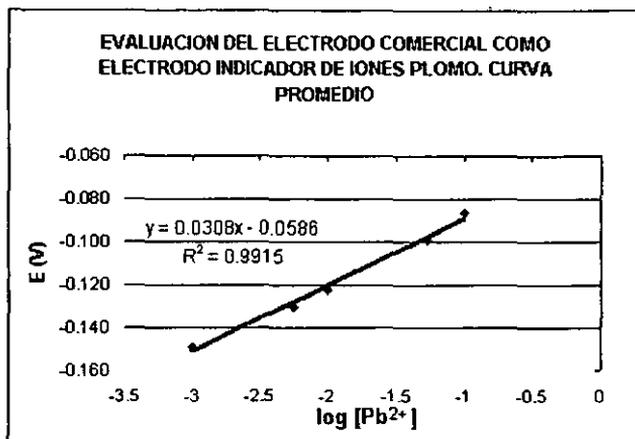


log [Pb ²⁺]	E (V)
-3	-0.148
-2.259	-0.129
-2	-0.122
-1.259	-0.098
-1	-0.086

En la gráfica 21 se encuentra el valor promedio del potencial para cada concentración.

Grafica 21

$\log [Pb^{2+}]$	$E (V)$
-3	-0.149
-2.259	-0.130
-2	-0.122
-1.259	-0.099
-1	-0.087



Los datos tabulados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

Evaluación del electrodo comercial como electrodo indicador a iones plomo.

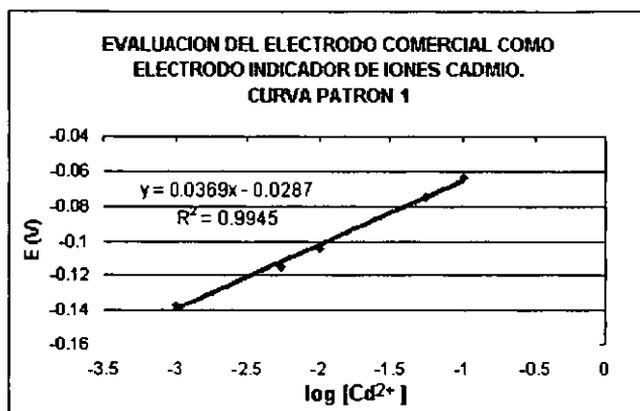
Curva patrón	m	r^2	b
1 (graf. 18)	0.0307	0.9892	-0.0588
2 (gráf. 19)	0.0320	0.9942	-0.0581
3 (graf. 20)	0.0307	0.9907	-0.0581
Promedio (graf. 21)	0.0308	0.9915	-0.0586

B) Electrodo comercial indicador a iones cadmio.

En las gráficas 22, 23 y 24 se encuentran los resultados de potencial obtenidos para cada una de las concentraciones, utilizando el electrodo comercial como electrodo indicador, así como la ecuación y el valor del coeficiente de correlación lineal que describe su comportamiento, obtenidos a partir una regresión lineal.

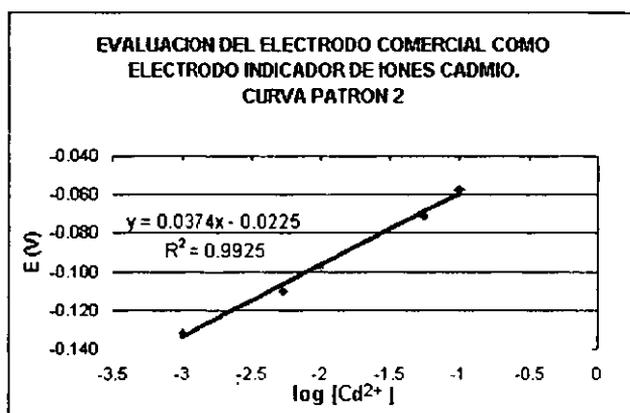
Gráfica 22

$\log [Cd^{2+}]$	$E (V)$
-3	-0.137
-2.259	-0.115
-2	-0.104
-1.259	-0.075
-1	-0.064



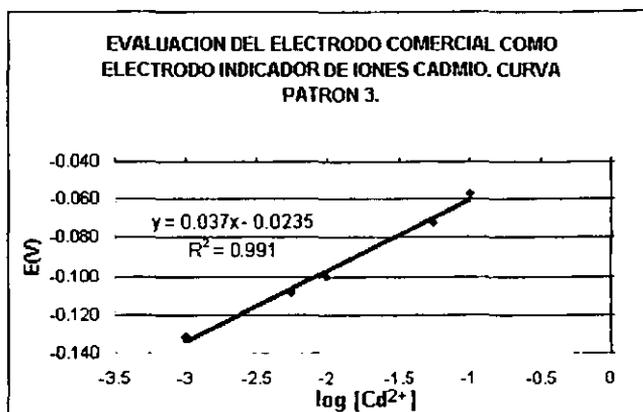
Gráfica 23

$\log [Cd^{2+}]$	$E (V)$
-3	-0.132
-2.259	-0.110
-2	-0.098
-1.259	-0.071
-1	-0.057



Gráfica 24

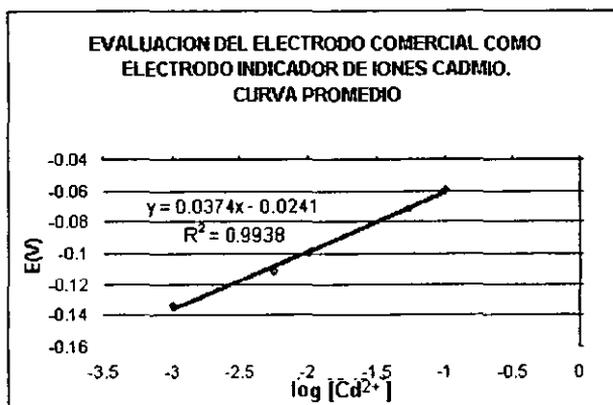
$\log [Cd^{2+}]$	$E(V)$
-3	-0.132
-2.259	-0.109
-2	-0.100
-1.259	-0.072
-1	-0.057



En la gráfica 25 se encuentra el valor promedio del potencial para cada concentración.

Gráfica 25

$\log [Cd^{2+}]$	$E(V)$
-3	-0.13366
-2.259	-0.11133
-2	-0.1
-1.259	-0.072
-1	-0.059



Los datos obtenidos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

Evaluación del electrodo comercial como electrodo indicador a iones cadmio.

Curva patrón	m	r^2	b
1 (graf. 22)	0.0369	0.9945	-0.0287
2 (gráf. 23)	0.0374	0.9925	-0.0225
3 (graf. 24)	0.0370	0.9910	-0.0235
Promedio (graf. 25)	0.0374	0.9938	-0.0241

4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.2.1. Determinación de la pureza del alambre de plata.

A partir del punto de equivalencia promedio obtenido de las gráficas 1 y 2 (8.75ml) se obtuvo una pureza del 97.2 % (ver anexo III) para el alambre de plata, lo cual satisface las condiciones para ser utilizado como electrodo indicador de iones plata.

4.2.2. Respuesta del alambre de plata como electrodo indicador.

Al trazar las gráficas de potencial contra $-\log$ de concentración, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el intervalo de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen dentro de este intervalo de concentración.

Los valores de correlación (r^2), pendiente (m) y ordenada al origen (b), que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 1. Los resultados indican que existe una función lineal en el intervalo de concentración de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M.

La ecuación promedio que describe al sistema es:

$$E = 0.5432 + 0.0536 \log [\text{Ag}^+]$$

Teniendo una correlación (r^2) de 0.9936 (ver tabla 1) y una pendiente de 0.0536 la cual se aproxima al valor teórico esperado de 0.06

Debido a que el alambre de plata mantiene esta respuesta, este sistema se puede utilizar como electrodo indicador del ion.

4.2.3. Respuesta del electrodo elaborado indicador a iones sulfuro.

Al trazar las gráficas de potencial contra $-\log$ de concentración, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el intervalo de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen dentro de este intervalo de concentración.

Los valores de correlación (r^2), pendiente (m) y ordenada al origen (b), que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 2. Los resultados indican que existe una función lineal en el intervalo de concentración de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M.

La ecuación promedio que describe al sistema es:

$$E = -0.9389 - 0.0974 \log [S^{2-}]$$

Teniendo una correlación (r^2) de 0.9930 (ver tabla 2) y una pendiente de -0.0974 . Ésta última no corresponde a la pendiente teórica esperada de 0.03. Ésto debido principalmente a la presencia de protones dentro del sistema (ya que se encontraba a un pH de aproximadamente 4), lo cual favorece la reacción entre dichos protones y el ion sulfuro lo que afecta el valor de la pendiente mas no el comportamiento lineal del sistema lo que nos permite continuar con el estudio de los electrodos elaborados.

4.2.4. Respuesta de los electrodos elaborados indicadores a iones plomo y cadmio.

A) Electrodo elaborado indicador a iones plomo.

Al trazar las gráficas de potencial contra $-\log$ de concentración, para el electrodo elaborado, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el intervalo de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M.

En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen dentro de este intervalo de concentración.

Los valores de correlación (r^2), pendiente (m) y ordenada al origen (b), que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 3. Los resultados indican que existe una función lineal en el intervalo de concentración de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M.

La ecuación promedio que describe al sistema es:

$$E = -0.0223 + 0.0256 \log [\text{Pb}^{2+}]$$

Teniendo una correlación (r^2) de 0.9917 (ver tabla 3) y una pendiente de 0.0256 la cual se aproxima al valor teórico esperado de 0.03

Debido a que el sistema mantiene esta respuesta, puede ser utilizado como electrodo de trabajo.

B) Electrodo elaborado indicador a iones cadmio.

Al trazar las gráficas de potencial contra $-\log$ de concentración, para el electrodo elaborado y para el comercial, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el intervalo de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M, para el electrodo elaborado. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen dentro de este intervalo de concentración.

Los valores de correlación (r^2), pendiente (m) y ordenada al origen (b), que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 4. Los resultados indican que existe una función lineal en el intervalo de concentración de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M.

La ecuación promedio que describe al sistema es:

$$E = -0.0739 + 0.0315 \log [\text{Cd}^{2+}]$$

Teniendo una correlación (r^2) de 0.9984 (ver tabla 4) y una pendiente de 0.0315 la cual se aproxima al valor teórico esperado de 0.03

Debido a que el sistema mantiene esta respuesta, puede ser utilizado como electrodo de trabajo.

4.2.5. Respuesta de los electrodos comerciales indicadores a iones plomo y cadmio.

A) Electrodo comercial indicador a iones plomo.

Al trazar las gráficas de potencial contra $-\log$ de concentración, para el electrodo comercial, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el mismo intervalo de que para el electrodo elaborado. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen dentro de este intervalo de concentración.

Los valores de correlación (r^2), pendiente (m) y ordenada al origen (b), que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 5. Los resultados indican que existe una función lineal en el intervalo de concentración de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M.

La ecuación promedio que describe al sistema es:

$$E = -0.0586 + 0.0311 \log [\text{Pb}^{2+}]$$

Teniendo una correlación (r^2) de 0.9915 (ver tabla 5) y una pendiente de 0.0311 la cual se aproxima al valor teórico esperado de 0.03

B) Electrodo comercial indicador a iones cadmio.

Al trazar las gráficas de potencial contra $-\log$ de concentración, para el electrodo comercial, se obtuvieron relaciones de tipo lineal en el mismo intervalo que para el electrodo elaborado. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen dentro de este intervalo de concentración.

Los valores de correlación (r^2), pendiente (m) y ordenada al origen (b), que se obtienen en cada una de las regresiones se muestran en la tabla 5. Los resultados indican que existe una función lineal en el intervalo de concentración de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M.

La ecuación promedio que describe al sistema es:

$$E = -0.0241 + 0.0374 \log [\text{Cd}^{2+}]$$

Teniendo una correlación (r^2) de 0.9938 (ver tabla 6) y una pendiente de 0.0374 la cual se aproxima al valor teórico esperado de 0.03

Cabe mencionar que el intervalo donde se obtiene un comportamiento lineal en los electrodos comerciales es mucho mayor al utilizado (pudiendo llegar hasta concentraciones de 10^{-6} M). Sin embargo para efectos de comparación se trabajó únicamente en el intervalo donde los electrodos elaborados mantenían un comportamiento lineal.

4.2.6 Comparación de los resultados obtenidos con los electrodos elaborados contra los con los electrodos comerciales para la determinación de iones plomo y de iones cadmio.

La gráfica 26 nos muestra el comportamiento del electrodo comercial contra el comportamiento del electrodo elaborado, para la determinación de los iones plomo (curvas promedio). De el mismo modo, la tabla 7 es una tabla comparativa de las variables de sus respectivas ecuaciones lineales.

Gráfica 26

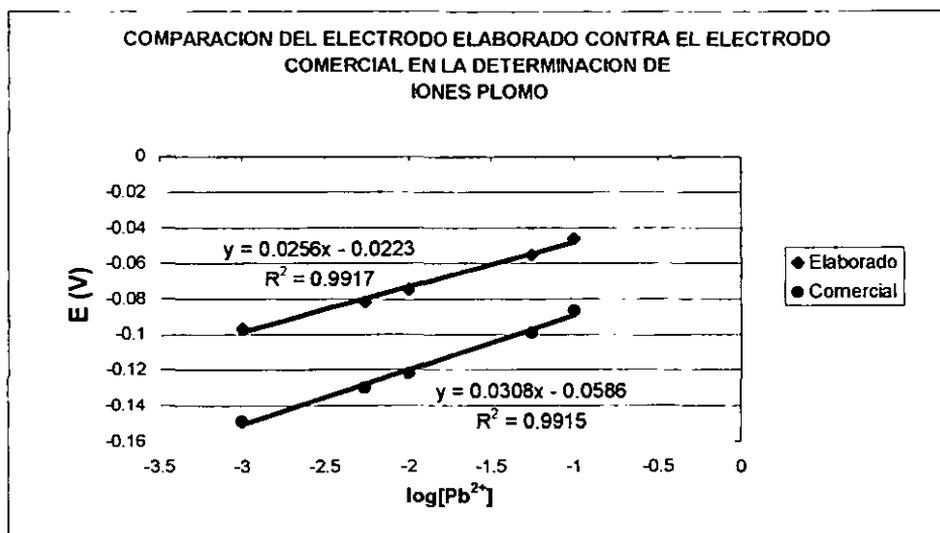


Tabla 7

Comparación del comportamiento del electrodo elaborado contra el electrodo comercial para la determinación de iones

Graf.26	M	r^2	b
E. Elaborado	0.0256	0.9917	-0.0223
E. Comercial	0.0308	0.9915	-0.0586

La gráfica 27 nos muestra el comportamiento del electrodo comercial contra el comportamiento del electrodo elaborado, para la determinación de los iones cadmio (curvas promedio). De el mismo modo, la tabla 8 es una tabla comparativa de las variables de sus respectivas ecuaciones lineales.

Gráfica 27

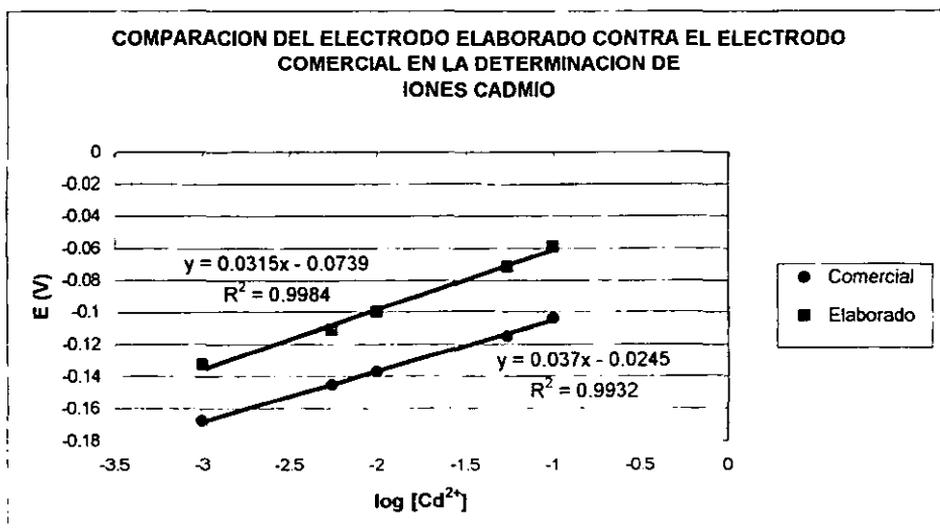


Tabla 8

Comparación del comportamiento del electrodo elaborado
contra el electrodo comercial para la determinación de iones cadmio.

Graf.27	m	r ²	b
E. Elaborado	0.0315	0.9984	-0.0739
E. Comercial	0.0374	0.9938	-0.0241

De acuerdo con los resultados anteriores podemos observar que en los electrodos elaborados tanto para cadmio como para plomo se obtuvieron las pendientes y correlaciones teóricas esperadas. En el caso de la pendiente se obtuvo un valor aproximado de 0.03 lo cual coincide con la ecuación teórica 2.3-9. Del mismo modo el factor de correlación r^2 cuyo valor aproximado fue de 0.99 nos indica que el comportamiento de los electrodos es de tipo lineal.

Respecto a la ordenada al origen podemos observar una considerable diferencia entre los valores obtenidos experimentalmente para los electrodos comerciales y los elaborados provocando un desfase entre la línea de comportamiento de ambos electrodos. Esta diferencia se atribuye principalmente a la diferencia entre los materiales con los que fueron construidos los electrodos comerciales y los materiales utilizados en la construcción de los electrodos elaborados.

Dicha diferencia no puede ser explicada más ampliamente debido al desconocimiento del principio de funcionamiento de los electrodos comerciales, lo cual es necesario para determinar un valor de la ordenada al origen teórico esperado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados obtenidos, podemos concluir que es posible la elaboración de electrodos indicadores de iones, en particular de cadmio y plomo, de una manera sencilla, económica y eficaz, por el método aquí descrito.

Las mediciones potenciométricas llevadas a cabo demostraron que los electrodos elaborados para determinar iones plomo o iones cadmio, pueden utilizarse como electrodos indicadores alternativos a los comerciales, en un intervalo de concentración de 1×10^{-1} M a 1×10^{-3} M, ya que los sistemas de electrodos elaborados (plomo y cadmio) dan resultados equivalentes a los obtenidos con los electrodos comerciales, en un tiempo de respuesta similar. Fuera de este intervalo se pierde ligeramente la linealidad, sin embargo se pueden hacer mejoras sobre este punto.

El intervalo arriba mencionado pudiera ser mayor si se tienen en cuenta algunos detalles durante la experimentación; dentro de los cuales estaría el hecho de realizar las medidas en forma continua, mediante la adición de pequeñas cantidades de una solución concentrada a una de menor concentración, del tal manera que se tuvieran mediciones para diferentes concentraciones en un mismo sistema.

Además, la elaboración de dichos electrodos debe hacerse con sumo cuidado para evitar el desprendimiento de la membrana selectiva del alambre de plata, ya que esto puede traer como consecuencia problemas de contacto y estabilidad de los electrodos. Por esto, para trabajos posteriores es recomendable la elaboración de un electrodo más estable mediante el uso de una resina inerte que ofrezca rigidez al electrodo, con esto se aumentaría considerablemente el intervalo de aplicación de dichos electrodos.

ANEXOS.

I. **NORMAS OFICIALES DE CADMIO Y PLOMO COMO RESIDUOS PELIGROSOS.⁽²⁾**

Basándose en la Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-001-ECOL/93 del Instituto Nacional de Ecología (INE), en la cual se establecen las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Se define que un residuo peligroso en cualquier estado físico por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, venenosas, biológico infecciosas representa un peligro para el equilibrio ecológico, por lo que es necesario definir cuales son esos residuos identificándolos y ordenándolos por giro industrial y por proceso, los generados por fuente no específica, así como los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Dentro de estos residuos peligrosos se encuentran el plomo y el cadmio, con una concentración máxima permitida siguiente:

CARACTERISTICAS QUE HACEN PELIGROSO A UN RESIDUO POR SU TOXICIDAD AL AMBIENTE

NO. DE INE	CONSTITUYENTE INORGÁNICO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMITIDA (mg/l)
C.1.03	Cadmio	1.0
C.1.08	Plomo	5.0

Algunos de los procesos en nuestro país donde mas se generan estos residuos son el reciclado de baterías de plomo o de níquel-cadmio, en la industria minera y extractiva.

II. ECUACIÓN DE NERNST. ⁽¹¹⁾

En 1889 Walther Nernst (1864-1941) desarrolló la ecuación que define teóricamente el potencial de un electrodo en equilibrio, basándose en el cambio de energía libre estándar para una reacción química, expresado como sigue:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2.303RT \log (\text{Keq}) \quad (\text{II-1})$$

en donde ΔG es el cambio de energía libre para una reacción química, ΔG° es el cambio de energía libre estándar para la reacción en cuestión, R es la constante de los gases (8.3143 J/(k·mol)), T es la temperatura absoluta y Keq es la constante de equilibrio de la reacción que se define, para la siguiente reacción hipotética:



en donde las letras minúsculas representan los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada; la constante de equilibrio, queda expresada entonces:

$$\text{Keq} = \frac{(a_A)^a (a_B)^b}{(a_X)^x (a_Z)^z} \quad (\text{II-2})$$

donde a es la actividad de cada una de las especies involucradas en la reacción, para efectos del presente estudio el numerador de la constante de equilibrio debe comprender las especies de la parte oxidante de la reacción. La actividad de cada sustancia está elevada a una potencia igual al coeficiente de esa sustancia en la ecuación química balanceada.

Tomando otra definición de la energía libre de Gibbs (Ec.(II-3)) y sustituyéndola en la ecuación (II-1), obtenemos:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{II-3})$$

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

$$-nFE = -nFE^{\circ} + 2.303 RT \log (K_{eq}) \quad (II-4)$$

dividiendo la ecuación (II-4) entre $-nF$ obtenemos:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT \log (K_{eq})}{nF} \quad (II-5)$$

en donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es el número de Faraday (96,485 C/mol). Sustituyendo los valores conocidos de R , F y suponiendo una temperatura de 298.15° K obtenemos la ecuación de Nernst para el potencial de un electrodo, la cual se expresa como:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{(a_{ox})^a}{(a_{RED})^b} \quad (II-6)$$

III. FUERZA IONICA⁽⁷⁾

Mediante la evaluación de una gran cantidad de datos acumulados en relación con el comportamiento no ideal de electrolitos en presencia de otros electrolitos inertes, Debye y Hückel descubrieron una relación importante. No es solamente la concentración del electrolito la que determina desviaciones de la idealidad, sino que también la magnitud de las cargas sobre los iones del electrolito. Definió la fuerza iónica como una medida general de la falta de idealidad del entorno de la solución. La ecuación propuesta por Debye y Hückel fue:

$$\text{Fuerza iónica } \mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

En la que hay una sumatoria para todas las especies iónicas en la solución, de los productos de molaridad iónica c_i y de la carga iónica Z_i .

Las fuerzas iónicas son aditivas: cuando una solución contiene dos o más electrolitos fuertes, la fuerza iónica total de la solución es la suma de las dos o más contribuciones. En este caso, al aforar con nitrato de potasio 0.1M (una concentración mayor a la que tenemos de los iones plomo (cadmio) en cada solución) la contribución dada por los iones plomo y cadmio es despreciable por lo que la fuerza iónica está dada por el nitrato de potasio, y esta es constante.

Por ejemplo, para una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-2} M aforada con una solución de KCl 0.1M. La fuerza iónica calculada es:

$$\mu = \frac{1}{2} [C_{\text{KCl}}(+1)^2 + C_{\text{KCl}}(-1)^2 + C_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}(+2)^2 + 2 C_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}(-1)^2]$$

Sustituyendo el valor de la concentración de cloruro de potasio y de nitrato de cadmio obtenemos:

$$\mu = \frac{1}{2} [0.1(+1)^2 + 0.1(-1)^2 + 0.01(+2)^2 + 2(0.01)(-1)^2] = 0.13$$

IV. CÁLCULO DE LA PUREZA DEL ALAMBRE DE PLATA.

De acuerdo al procedimiento mostrado en el punto 3.1. Se pesaron 0.325 gr del alambre de plata se disolvieron y se aforaron en 50 ml. , obteniéndose una concentración de 6.025×10^{-2} M. Se tomaron 15 ml. de esta solución y se valoraron con NaCl 1×10^{-2} M obteniéndose un volumen de equivalencia promedio de 8.75 ml. (ver gráficas 1 y 2).

De acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

donde: C_1 es la concentración de la solución problema de plata.

V_1 es la alícuota de la solución problema de plata. (15 ml.)

C_2 es la concentración del valorante (NaCl) (1×10^{-2} M) y

V_2 es el volumen de equivalencia (8.75 ml.)

la concentración de la solución problema de plata C_1 es de 5.8×10^{-2} M. Lo que nos indica que de los 6.025×10^{-2} mol/lit. iniciales sólo 5.8×10^{-2} mol/lit son de plata. Por lo tanto el alambre de plata tiene una pureza del 97.2% tal y como se reporta en el análisis de resultados.

BIBLIOGRAFIA

- 1 W. G. Breck, et al, "Química para la ciencia e ingeniería", Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., Primera Edición, México 1986.
- 2 Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-001-ECOL/93, Normas Oficales Mexcianas. Instituto de Ecología.
- 3 Betanzos Cruz Abel "Elaboración de un electrodo de membrana sólida selectiva a iones cobre", Tesis en trámites de titulación para obtener el título de Q.F.B., FESC-UNAM, 2000.
- 4 Gordon H. Fricke & Martha J. Kuntz, "Inexpensive Solid-State Ion-Selective Electrodes for Student Use", Journal of Chemical Education, August 1977, Volume 54, Number 8, pag. 517-520.
- 5 Martinez Estrada Abigail, et al, "Elaboración y prueba de las POSAI-316 como electrodos indicadores en titulaciones redox que involucran al hierro", Tesis de licenciatura I.Q., FESC-UNAM, 1997.
- 6 Alma Rosa Romero Aguilar, "Desarrollo de diferentes técnicas de recuperación de plata y determinación de la eficiencia", Tesis para obtener título de I.Q., 1998.
- 7 Maron, H. Samuel, Prutton, F. Carl, "Fundamentos de Fisicoquímica", Ed. Limusa, México, 1971.
- 8 Pungor, E. Havas, J, and Toth, K,Z. Chem, 5, 9, 1965
- 9 Frank. M. S., and Ross, J. W, Jr. Science, 151,1553, 1966

- 10 Alegret, Salvador, "Construcción, evaluación y aplicación de nuevos electrodos selectivos de iones" Universidad Autónoma de Barcelona, 1987.
- 11 Mortimer, E. Charles, "Química", Gripo Editorial Iberoamérica, 5ª Edición, México, 1983.
- 12 Fouhly, Ken, "Online analysis primes CPI profits", Chem. Eng., March 1994.
- 13 Kakker, Eric, et al "Ion sensors, cirret limits and new trends" Analytica, Chim. Acta, 393, 1999, 11-18.
- 14 Trojanowicks, Marek, et al, "Flow Injection potentiometric determination of free cadmium ions with a cadmium ion selective electrode" Analytica Chimica Acta, 370, 1998. p. 267-278.
- 15 Bond, B. Alan, et al, "An inexpensive and renewable pencil electrode for use and field based stripping voltammetry", Analytica Chimica Sacta, 345, 1997, p. 67-24
- 16 Desmond, D, et al, "An enviromental monitoring system for trace metals using stripping voltammetry", Sensors and Actuators B, 48, 1998, p. 409-414.