



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**Elaboración del prototipo de un microelectrodo
combinado de Plata-Acero 316 electropulido con
aplicaciones docentes**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JORGE NADURILLE SÁNCHEZ

ASESOR: Dr. José de Jesús Pérez Saavedra

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

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

**ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.**

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

Elaboración del prototipo de un microelectrodo combinado de plata-acero 316 electropolido con aplicaciones docentes.

Que presenta el pasante: Jorge Nadurille Sánchez
Con número de cuenta: 413036456 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 19 de Abril de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José de Jesús Pérez Saavedra	
VOCAL	Dr. Ricardo Paramont Hernández García	
SECRETARIO	Dr. Julio César Botello Pozos	
1er. SUPLENTE	M. E. María Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio	
2do. SUPLENTE	M. en C. Gabriel Israel Nava Nabté	

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

LMCF/cga*

AGRADECIMIENTOS

Primeramente me gustaría agradecer a Dios por esta oportunidad única de concluir esta etapa de mi vida, que sin duda alguna representó perseverancia en todo momento.

Por otra parte doy las gracias a mi familia que me dio, da y sé que seguirá dando su apoyo incondicional para seguir con cada meta presente.

Sin olvidar a agradecer a la Universidad que me abrió sus puertas en su momento, sinceramente me ha dado más de lo que le pueda ofrecer.

A mis Profesores de carrera pero sobre todo a mi asesor de tesis el Dr. José de Jesús Pérez Saavedra que en cada etapa de este escrito me dio herramientas para llegar hasta la meta.

Y por supuesto al grupo 2501A/B de la asignatura de Química Analítica de Ingeniería Química de la UNAM Facultad de Estudios superiores Cuautitlán del semestre 2017-II:

Barrera Hernández Zaira Itzel
Bonilla Flores Irwin
Carlos Alberto Román Tovar
Castro Palacios Laura Daniela
Cruz Ortíz Miguel Ángel
Cruz Romero Pablo
Foreno Daniels Camilo Andrés
Garcilazo Lugo Israel José
López Trejo Adolfo Daniel
Martínez Sánchez Leonardo Martín
Mendez Antonio Matthew
Pérez Arroyo Ariana
Ríos Chávez Francisco
Rosales Badillo Rosario
Vázquez Sandoval Ixsoyen Felipe
Villa Valeriano Miguel Ángel

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME Clave PE201214

Sin olvidar agradecer al Sr. Drauci Jiménez Celi, responsable del taller de vidrio de la FES-C, por el apoyo prestado con el material de vidrio.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	7
I. 1 Electrodo de referencia:	8
I.1.1 Electrodo de calomelanos:	8
I.1.2 Electrodo de plata / cloruro de plata:.....	9
I.1.3 Precauciones en la utilización de los electrodos de referencia:	10
I.2 Electrodo indicador metálico:	10
I.2.1 Electrodo redox:	10
I.2.2 Electrodo de primera clase:.....	10
I.2.3 Electrodo de segunda clase:	11
I.2.4 Electrodo de tercera clase:	11
I.3 Electrodo de membrana o electrodo selectivo de iones (ESI):.....	12
I.3.1 Propiedades de las membranas selectivas de iones:	12
I.3.2 Tipos de ESI:	13
I.4 Electrodo de membrana sensible a los gases:	14
I.5 Electrodo de membrana biocatalítica: biosensores:	14
I.6 Valoraciones potenciométricas:.....	14
I.6.1 Valoraciones ácido-base:.....	15
I.6.2 Valoraciones de precipitación:.....	15
I.6.3 Valoraciones de formación de complejos:	16
I.6.4 Valoraciones redox:.....	16
I.7 Valoración de Halogenuros	17
II. OBJETIVOS	17
III. MATERIAL Y MÉTODOS	17
Elaboración del microelectrodo	17
IV. RESULTADOS	23
IV.1 Etapa de valoración sin sellar con resina epóxica las conexiones superiores	23
IV.2 Etapa de valoración sellado con resina epóxica la parte superior.....	25
V. ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
VI. APLICACIONES EN LA DOCENCIA	29

VI.1 Valoración de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO ₃ 0.01M (estandarizado) usando el electrodo alternativo (EA) y el electrodo comercial (EC).....	35
VI.2 Valoración de 1mL de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO ₃ 0.01M (estandarizado) usando el microelectrodo alternativo	37
VII. CONCLUSIONES	41
VIII. BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXO I	43
IV.I Etapa de valoración sin sellar con resina epóxica las conexiones superiores.	43
Electrodo 2	43
Electrodo 3	44
ANEXO II	45
IV.2 Etapa de valoración sellado con resina epóxica la parte superior.....	45
-Electrodo 1	45
-Electrodo 2	47
-Electrodo 3	50
ANEXO III	53
• Curvas promedio de tres valoraciones para los electrodos 2 y 3 sellados.	53
-Electrodo 2	53
-Electrodo 3	54
ANEXO IV	55
VI.1 Valoración de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO ₃ 0.01M (estandarizado) usando el microelectrodo alternativo y el electrodo comercial.....	55
-Electrodo 1	55
-Electrodo 2	58
-Electrodo 3	63
VI.2 Valoración de 1mL de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO ₃ 0.01M (estandarizado) usando el EA.....	68
-Electrodo 1	68
-Electrodo 2	70
-Electrodo 3	73
ANEXO V	77
Cálculo de la “t de Student” a través de la desviación estándar combinada.....	77
• Para calcular la t de Student para el Electrodo 1:	78

- Para calcular la t de Student para el Electrodo 2: 79
- Para calcular la t de Student para el Electrodo 3: 81

I. INTRODUCCIÓN

Los métodos instrumentales tienen el propósito de medir propiedades físicas y químicas.

Tras el pasar del tiempo dichos métodos han evolucionado de tal forma que el ser humano es capaz de detectar cambios en esas propiedades logrando una interpretación en un lenguaje claro y entendible.

La química analítica ha mejorado de una manera considerable, los métodos volumétricos constituyen una herramienta importante y muy útil en cualquier laboratorio de análisis químico. Los métodos volumétricos son empleados para determinar la concentración del analito en estudio, y dependiendo de las reacciones que se efectúen se clasifican en: reacciones ácido base, complejométricas, de óxido-reducción y de precipitación. (Skoog-West-Holler, 1997).

Para llevar a cabo un análisis de este tipo se utilizan los métodos volumétricos en los que se usa un “indicador” (especie química o instrumento que permite visualizar el momento en que se presenta la reacción completa). Debido a que este método puede tener algún tipo de “variación” en la visualización al momento de completarse la reacción, se opta por utilizar la técnica de potenciometría.

La potenciometría es una técnica electroanalítica con la que se puede determinar la concentración de una especie en una disolución empleando un electrodo de referencia (un electrodo con un potencial conocido y constante en el tiempo) y un electrodo de trabajo¹ (un electrodo sensible a la especie) y un potenciómetro.

El electrodo indicador es de gran importancia en las medidas potenciométricas, ya que debe interaccionar con la especie de interés, de manera que su potencial ($E_{\text{indicador}}$) refleje la actividad de esa especie en disolución y no la de otras especies que se encuentren en la misma muestra, que pueden representar interferencias.

La importancia de disponer electrodos que respondan selectivamente a numerosas especies de interés analítico, ha estimulado el desarrollo de los mismos que se pueden clasificar en:

1. Electrodos de referencia
2. Electrodos indicadores metálicos
3. Electrodos selectivos de iones

¹ Llamado también electrodo indicador.

4. Electrodo de membrana sensibles a los gases
5. Electrodo de membrana biocatalítica: biosensores

I. 1 Electrodo de referencia:

Aquel electrodo cuyo potencial de semicelda es conocido, constante y completamente insensible a la composición de la disolución en estudio. Un electrodo de referencia ideal tiene las siguientes características:

- 1) Es reversible y obedece a la ecuación de Nernst
- 2) Presenta un potencial constante todo el tiempo
- 3) Retorna a su potencial original después de haber estado sometido a pequeñas corrientes
- 4) Presenta poca histéresis con ciclos de temperatura

Pese a que no hay ningún electrodo de referencia que se ajuste por completo a estas características, son varios los que se acercan mucho. (Gary C. ,2009)

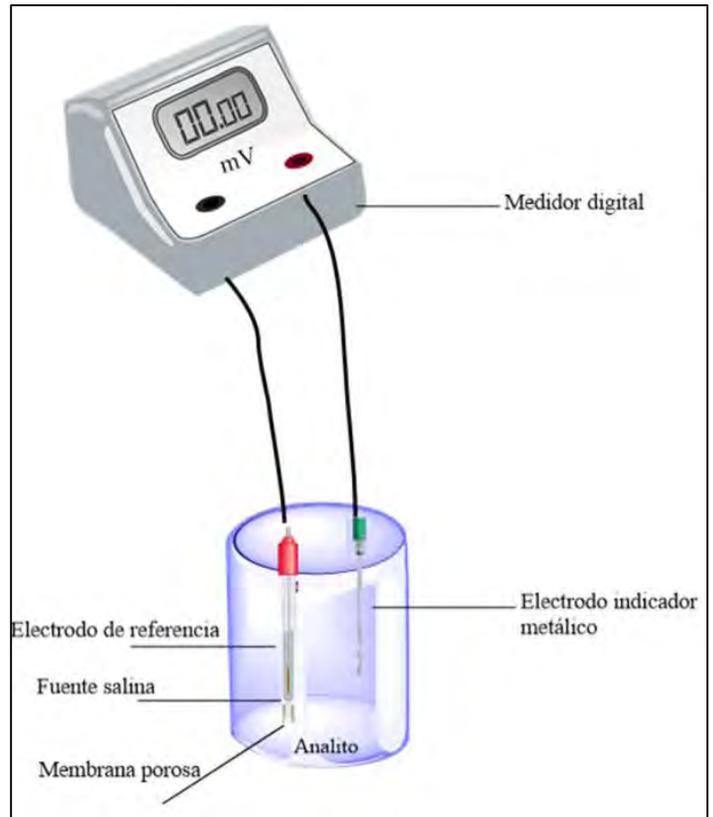


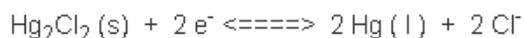
Figura 1.- Esquema típico de una celda para determinaciones potenciométricas

I.1.1 Electrodo de calomelanos:

Están compuestos de mercurio en contacto con una solución saturada de cloruro de mercurio (I) que contiene también una concentración conocida de cloruro de potasio. La semicelda de este electrodo se puede representar como:



Siendo “x” la concentración molar de cloruro de potasio en la disolución. El potencial de electrodo para esta semicelda está determinado por la reacción:



Que también depende de la concentración “x” de cloruro, por lo cual, esta cantidad se debe especificar en la descripción del electrodo. (Baeza A. & García A. ,2011)

De los electrodos de este tipo, el más utilizado es el electrodo calomelano saturado (ECS) debido a la gran facilidad con la que se puede preparar. Sin embargo presenta ciertos inconvenientes tales como que su coeficiente de temperatura es significativamente mayor en comparación con otros; y también que al cambiar la temperatura, el valor del nuevo potencial se alcanza lentamente debido al tiempo requerido para restablecer el equilibrio de solubilidad del cloruro de potasio y de calomelanos. El potencial del electrodo de calomelano saturado a 25 °C es de 0,2444 V. (Figura 2)

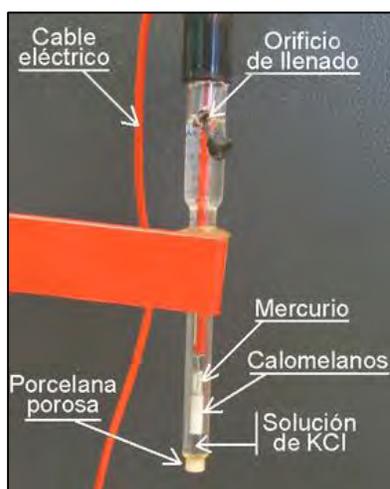


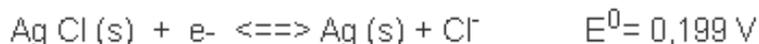
Figura 2.- Electrodo de referencia de calomelanos

I.1.2 Electrodo de plata / cloruro de plata:

El sistema es semejante al anterior y consiste en un electrodo de plata sumergido en una disolución saturada de cloruro de potasio y cloruro de plata:



Cuya semirreacción es:



Los modelos comerciales de este electrodo son semejantes en apariencia externa a los electrodos de calomelanos, si bien en estos de plata / cloruro de plata, el tubo interno se reemplaza por un alambre de plata recubierto con una capa de cloruro de plata que se encuentra sumergido en una disolución de cloruro de potasio saturada con cloruro de plata.

Los electrodos de plata / cloruro de plata tienen la ventaja de que pueden utilizarse a temperaturas superiores a 60 °C, mientras que los electrodos de calomelanos no. Por otra parte los iones Hg (I) reaccionan con menos componentes de la muestra que los iones

plata. Tales reacciones pueden conducir a la obturación de la unión entre el electrodo y la disolución del analito. (Walsh F. ,2000)

I.1.3 Precauciones en la utilización de los electrodos de referencia:

En la utilización de los electrodos de referencia, el nivel del líquido interno debería mantenerse siempre por encima del de la disolución de la muestra para impedir la contaminación de la disolución del electrodo y la obturación de la unión debido a la reacción de la disolución del analito con iones plata o mercurio (I) de la disolución interna. La obturación de la unión es quizás la causa más frecuente de los errores producidos en el comportamiento de la celda en las medidas potenciométricas. Manteniendo el nivel del líquido por encima del de la disolución del analito, pese a que es inevitable que se contamine algo la muestra, ésta es tan leve que no tiene trascendencia.

Se deben tomar precauciones en la determinación de iones tales como cloruro, potasio, plata y mercurio, para evitar errores de este tipo, siendo una forma de evitarlo el interponer un segundo puente salino entre el analito y el electrodo de referencia. Este puente debe contener un electrólito que no interfiera, como por ejemplo, nitrato de potasio o sulfato de sodio.

I.2 Electrodos indicadores metálicos:

I.2.1 Electrodos redox: electrodos que responden al potencial redox de una disolución formada por una o más parejas redox. Los más utilizados son aquellos constituidos por oro, platino, paladio u otros metales inertes. Estos electrodos actúan como una fuente o como un sumidero de los electrones transferidos desde un sistema redox presente en la disolución.

Hay que resaltar que los procesos de transferencia de los electrones en los electrodos inertes no suelen ser reversibles y por tanto, lo electrodos inertes no responden a muchas de las semirreacciones de las tablas de electrodos de una forma predecible. (Harris D. ,2007)

I.2.2 Electrodos de primera clase: están formados por un metal en contacto con una disolución que contiene sus iones. Por ejemplo un hilo de plata en una disolución de nitrato de plata. El potencial del electrodo responde a la actividad de los iones plata en disolución, entre otros.

Estos electrodos no son muy utilizados en el análisis potenciométrico porque presentan una serie de inconvenientes tales como:

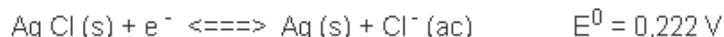
*No son muy selectivos ya que responden no sólo a sus propios cationes sino también a otros cationes más fácilmente reducibles.

*Algunos de estos electrodos metálicos tan sólo se pueden utilizar en disoluciones básicas o neutras ya que en disoluciones ácidas se disuelven.

*Algunos metales se oxidan tan fácilmente que su uso queda restringido a disoluciones previamente desaireadas, esto es, disoluciones a las que previamente se les ha eliminado el oxígeno.

*Ciertos metales, tales como el Hierro, Cromo, Cobalto y Níquel no proporcionan potenciales reproducibles.

I.2.3 Electrodo de segunda clase: están formados por un metal en contacto con una disolución saturada de una de sus sales poco solubles. Se basan en la propiedad de que algunos metales no sólo responden hacia sus propios cationes, sino que también son sensibles a la actividad de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos estables con dichos cationes. Por ejemplo, el potencial de un electrodo de plata será una medida reproducible de la actividad del ión cloruro en una solución saturada de cloruro de plata. Así, la reacción del electrodo es:



Cuya ecuación de Nernst está dada por:

$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{AgCl}} - 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl/Ag}} + 0,0592 \text{ pCl}$$

Esta ecuación muestra que el potencial de un electrodo de plata es proporcional a pCl, el logaritmo negativo de la actividad del ión cloruro, por lo que en una solución saturada de cloruro de plata, el electrodo de plata sería un buen indicador de segunda especie para los iones cloruro.

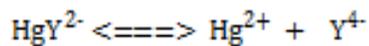
Por las mismas razones, el mercurio también sería un buen indicador de segunda especie para el indicador Y⁻ del EDTA (ácido etilendiaminotetraacético también denominado con menor frecuencia AEDT)

I.2.4 Electrodo de tercera clase: un electrodo de tercera clase implica dos equilibrios que afectan a la pareja redox M^{n+} / M . Por ejemplo, un electrodo de tercera clase que responda al ión Ca^{2+} se puede obtener utilizando EDTA como

ligando común para el Ca^{2+} y Hg^{2+} . La reacción de intercambio electrónico implica a la pareja redox $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$.

Un electrodo metálico se convierte en un electrodo de tercera clase cuando se hace que responda a un catión diferente. Por ejemplo:

Sea el electrodo de mercurio utilizado para la determinación del pCa de disoluciones que contienen calcio. Se introduce en la disolución una pequeña concentración de EDTA con Hg (II):



Si además introducimos una disolución del EDTA que contenga calcio, se establece un nuevo equilibrio:



Combinando ambos equilibrios, se consigue que el electrodo de mercurio se transforme en un electrodo de tercera clase para el ión calcio. (Baeza A. & García A., 2011)

I.3 Electroodos de membrana o electroodos selectivos de iones (ESI):

Los electroodos selectivos de iones (ESI) implican la medida de un potencial de membrana, es decir, permiten la determinación rápida y selectiva de numerosos cationes y aniones por medidas potenciométricas directas. Se les denomina electroodos selectivos de iones por la gran selectividad que tienen. (Gary C., 2009)

La respuesta de la célula electroquímica, por tanto, se basa en la interacción entre la membrana y el analito que altera el potencial a través de dicha membrana. La selectividad de la respuesta de potencial hacia la especie de interés depende de la especificidad de la interacción de la membrana con esa especie. (Skoog D., West D., & Holler F., 1997)

I.3.1 Propiedades de las membranas selectivas de iones:

Todas las membranas selectivas de iones poseen propiedades comunes que proporcionan la selectividad y la sensibilidad de los ESI hacia ciertos iones. Estas propiedades son:

I.3.1.1 Mínima solubilidad: es una propiedad necesaria de un medio selectivo de iones que su solubilidad en las disoluciones del analito sea lo más próxima posible a cero. Es por

esta razón que muchos compuestos inorgánicos iónicos de baja solubilidad, como por ejemplo los haluros de plata, pueden convertirse en membranas.

I.3.1.2 Conductividad eléctrica: las membranas deben presentar un mínimo de conductividad eléctrica. Por lo general, esta conducción se debe a la migración en el interior de la membrana de iones con una sola carga.

I.3.1.3 Reactividad selectiva con el analito: la membrana o alguna de las especies contenida en la matriz de la membrana deben ser capaces de unirse selectivamente con los iones del analito. Se pueden distinguir tres tipos de uniones:

1. Por intercambio iónico
2. Por cristalización
3. Por complejación

I.3.2 Tipos de ESI:

I.3.2.1 Electroodos de membrana líquida y polimérica: están formados por un disolvente insoluble en agua en el que se disuelve un intercambiador iónico orgánico que sea hidrofóbico y que reacciona selectivamente con el ión de interés. Se empapa una membrana sólida porosa con este líquido y se incorpora al electrodo selectivo de iones. La preparación de los electrodos de membrana polimérica se realiza cubriendo un hilo de Cu, Pt u Au con un cambiador iónico dispersado en un polímero. En estos electrodos, se elimina la disolución de referencia interna que llevan los ESI clásico, por lo que pueden construirse de menor tamaño y con menos dificultades. Los límites de detección, selectividades e intervalo de operación son comparables con los convencionales. Son especialmente útiles en los laboratorios de análisis clínicos para la determinación de Ca^{2+} , K^+ y Cl^- .

I.3.2.2 Electroodos de membrana sólida: formados por un monocristal o por pastillas prensadas de las sales de los iones de interés. El cristal o la pastilla debe tener algo de conductividad eléctrica y presentar una solubilidad baja en el disolvente en el que el electrodo va a utilizarse.

I.3.2.3 Electroodos de membrana de vidrio: el primer ESI de esta clase fue el electrodo de vidrio para la medida de pH. Los vidrios de determinadas composiciones responden al pH debido al potencial de membrana que se genera por un intercambio iónico con los iones H^+ , que se produce en la capa exterior hidratada de la membrana de vidrio sumergida en la disolución.

La respuesta de la membrana para el H^+ se puede entender como un potencial de superficie que resulta de la reacción de intercambio iónico entre el O^{2-} y el H^+ en el gel hidratado. Aunque los H^+ tienen gran afinidad por el O^{2-} de la membrana, cuando un electrodo selectivo de vidrio se sumerge en una disolución en la que la actividad de los iones H^+ es muy baja, es posible que otros iones monovalentes reaccionen también con el O^{2-} produciendo interferencias. El potencial generado se denomina error alcalino. (Harris D., 2007).

I.4 Electrodo de membrana sensible a los gases:

Los electrodos sensibles a los gases consisten en un ESI en contacto con una capa fina de un electrolito acuoso que se encuentra en el interior de otro ESI rodeada de una membrana permeable a los gases. Los gases pasan a través de la membrana, se disuelven en el electrolito y modifican la situación de equilibrio del sistema. Esta modificación es detectada por el ESI y está relacionada con la presión parcial del gas en la muestra.

I.5 Electrodo de membrana biocatalítica: biosensores:

Están formados por un ESI, o un electrodo sensible a los gases en contacto con una capa fina de un material biocatalítico. El biocatalizador convierte el sustrato (analito) en un compuesto que puede ser detectado por el electrodo. Los electrodos de este tipo se conocen como biosensores. La capa de biocatalizador está constituida por una enzima inmovilizada que es escogida por su selectividad catalítica hacia el analito. Por ejemplo, la ureasa inmovilizada en un gel de poliacrilamida situado en el extremo de un ESI para el ión NH_4^+ , da lugar a un electrodo selectivo para la determinación de la urea. (Gary C., 2009)

I.6 Valoraciones potenciométricas:

Los métodos potenciométricos son utilizados con frecuencia en la determinación del punto final de una valoración potenciométrica. Para ello:

1. Se representa el potencial en función del volumen de reactivo.
2. Se calcula el cambio de potencial por cambio de unidad de volumen del reactivo.

3. El método de Gran: permite determinar el punto final de acuerdo a los datos experimentales correspondientes a una zona de la curva de valoración en la cual la reacción se encuentra forzada a completar por efecto del ion común.

(Gary C. ,2009)

Dentro de las valoraciones potenciométricas se tienen:

- a) Valoraciones ácido - base
- b) Valoraciones de precipitación
- c) Valoración de formación de complejos
- d) Valoraciones redox

I.6.1 Valoraciones ácido-base:

En la mayoría de este tipo de valoraciones se utiliza un electrodo de vidrio como indicador y un electrodo de calomelano como electrodo de referencia. Se representa el pH=f (ml de valorante añadidos). Los límites que se requieren para obtener un punto final detectable son:

1. Para un ácido: $pK_a < 8$ y para base: $pK_b < 8$
2. Para una sal de ácido débil: $pK_a > 4$
3. Para distinguir un ácido débil y un ácido fuerte, o bien una base débil y una base fuerte:

$$pK_{fuerte} / pK_{débil} > 10^3$$

(Skoog-West-Holler, 1997)

I.6.2 Valoraciones de precipitación:

Las condiciones que se deben satisfacer para que un ion se pueda determinar mediante una valoración de precipitación o de formación de complejos son:

1. El ion debe formar una sal con un producto de solubilidad muy bajo, ($K_{ps} > 10^{-8}$ para un compuesto binario), o un compuesto estable con una constante de formación alta (en el caso de que se forme un complejo).
2. Se necesita disponer de un electrodo indicador de alguna de las especies indicadas en la reacción.

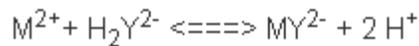
3. La reacción ha de ser relativamente rápida.

Las sales insolubles que cumplen los requisitos anteriores no son muy frecuentes. Entre las que los cumplen están aquellas que contienen plata y mercurio y con menos frecuencia cobre, cinc y otros metales. Los aniones que pueden determinarse de esta manera son: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SO_4^{2-} y S^{2-} y algunos correspondientes a ácidos orgánicos.

El electrodo indicador puede ser el metal que participa en la reacción, un metal noble, un ESI o un electrodo de segunda clase. El electrodo de referencia debe ser adecuado para la valoración, pudiendo ser electrodo de vidrio, de calomelano, de plata / cloruro, etc.

I.6.3 Valoraciones de formación de complejos:

Se pueden realizar valoraciones potenciométricas de distintos metales mediante su reacción con diferentes agentes complejantes polidentados. El más conocido es el EDTA. Una reacción típica de formación de complejos sería la siguiente:



Donde H_2Y^{2-} representa el anión de la sal disódica del EDTA. En este caso es necesaria la formación de un complejo muy estable. Para la detección del punto final se utiliza un ESI sensible al ión que forma el complejo, o bien un electrodo de tercera clase.

I.6.4 Valoraciones redox:

Este método es ideal para seguir una reacción redox. El electrodo indicador ha de ser un metal suficientemente noble para que no se atacado por el agente oxidante. Un ejemplo de este electrodo es el Platino.

Dado que muchas de las reacciones redox son muy lentas y que en ocasiones están implicadas varias reacciones consecutivas, es frecuente utilizar catalizadores. El pH de la disolución debe ajustarse adecuadamente para que la reacción se complete.

I.7 Valoración de Halogenuros

Las sales insolubles son muy habituales en la naturaleza y el uso más frecuente de las reacciones de precipitación en química analítica es la valoración de los halogenuros, en concreto Cl^- con Ag^+ , la determinación de los aniones I^- , Br^- y Ag^+ también es frecuente.

Algunos de los campos de aplicación en los que se utiliza la valoración de Halogenuros son:

- Medioambiental: En la determinación de cloruro en agua.
- Alimentación y bebidas: Determinación de cloruro en productos finales (carnes cocinadas, conservas) y determinación de cloruro en productos lácteos.
- Metales preciosos: Determinación de plata en varias aleaciones (para joyería).

Los halogenuros de los metales alcalinos son solubles en agua y precipitan rápidamente cuando se ponen en contacto con una disolución de nitrato de plata. (Walsh F. ,2000)

II. OBJETIVOS

1. Elaborar microelectrodos combinados, utilizando Plata y Acero 316 electropulido para realizar valoraciones de yoduros.
2. Comparar los datos obtenidos de los microelectrodos con electrodos comerciales, determinando si hay diferencia significativa a través de una prueba estadística de *t de Student* para llevar los microelectrodos a aplicaciones docentes.

III. MATERIAL Y MÉTODOS

Elaboración del microelectrodo.

Constan principalmente de dos partes:

1. Un alambre electropulido de Acero 316 que en presencia de nitrato de potasio hace la función de un electrodo de referencia.
2. Un alambre de plata que hace la función de un electrodo indicador.

Ambos alambres cuentan con las dimensiones: calibre 0.075mm de diámetro y 3.5cm de largo.

El alambre de plata con las dimensiones anteriores no requirió un tratamiento previo para trabajar como electrodo indicador, sin embargo para el alambre electropulido de Acero 316 si fue necesario. El método fue el siguiente:

Dos alambres de Acero 316, uno servirá como ánodo y otro como cátodo los cuales son sumergidos en una solución de Trióxido de Cromo 2.5M en Ácido Sulfúrico 5M y mediante una fuente de poder se les suministra 0.5 mA (miliAmperes) durante 30 segundos. De esta manera se obtiene el cátodo, que es utilizado, en presencia de Nitrato de potasio (KNO_3) como el electrodo de referencia. Posteriormente se hace el ensamble de los dos alambres usando como materiales adicionales: tubo de vidrio de 0.5 mm de diámetro, tubo capilar, cable coaxial y una fibra de algodón.

A continuación se muestra el esquema del prototipo de un microelectrodo:

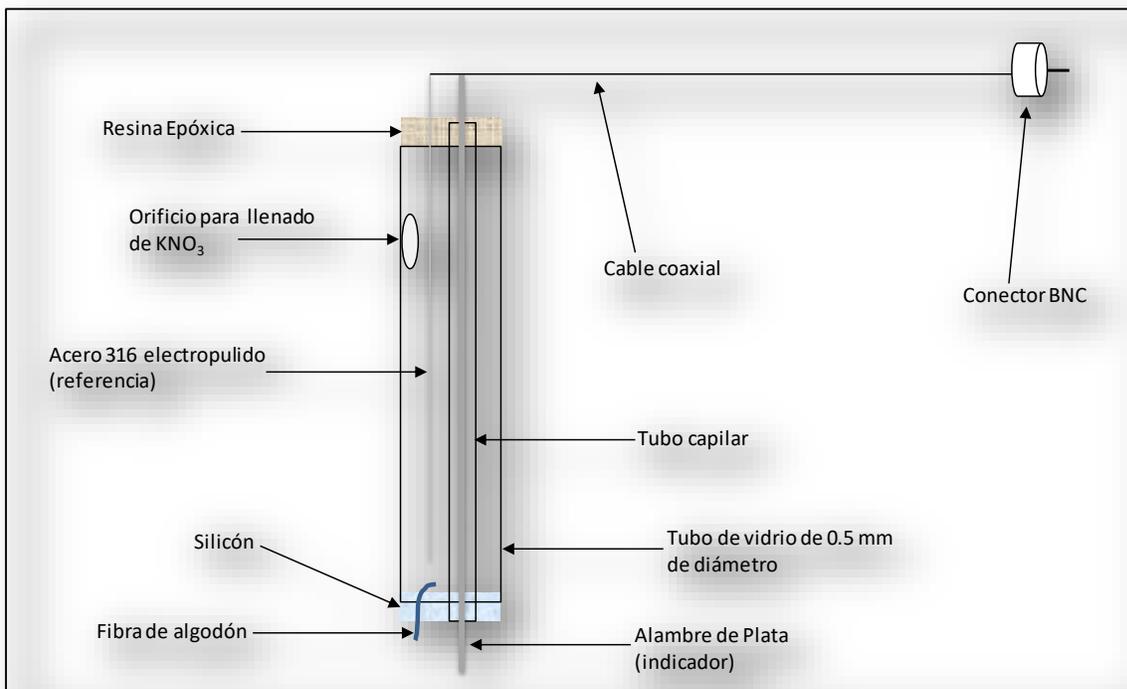


Figura 3.- Conformación de un microelectrodo

El microelectrodo se sumerge en la solución para que el potenciómetro proporcione el potencial de equilibrio de la solución problema.

En un electrodo comercial para medir halogenuros, el puente de agar conecta el electrodo de referencia (el cual se encuentra sumergido en una solución de Nitrato de potasio) con el electrodo indicador (el cual se encuentra sumergido en la solución problema).

En este caso la fibra de algodón sustituye el puente de agar, y de esta manera tanto el electrodo de referencia como el indicador se encuentran en un mismo sistema (como se muestra en la *Figura 3*)

La solución saturada en este caso KNO_3 2.5M, tiene como propósito conducir corriente a través de la solución.

El electrodo indicador no debe tener contacto con el electrodo de referencia, de lo contrario se cierra el circuito imposibilitando las lecturas de potencial, por ello la presencia del tubo capilar es importante en el diseño del microelectrodo.

Para terminar el prototipo de los microelectrodos son necesarias etapas, de tal manera que al sellar cada microelectrodo se asegure su correcto funcionamiento.

Las etapas consisten en realizar valoraciones para cada microelectrodo conforme se van sellando las conexiones.

Las etapas son:

1. Construcción de tres microelectrodos, sellando la parte inferior con silicón y sin sellar con resina epóxica las conexiones superiores (revisar *Figura 3*).
2. Valoración de Yoduro de potasio 0.01M con Nitrato de plata 0.01M usando cada uno de los electrodos (aún sin sellar con resina epóxica las conexiones superiores).
3. Sellado de la parte superior de los microelectrodos con resina epóxica.
4. Valoración de Yoduro de potasio 0.01M con Nitrato de plata 0.01M empleando cada uno de los electrodos (ya sellados con resina epóxica la parte superior).
5. Acondicionamiento de los microelectrodos para lograr una buena presentación.

La *Figura 4* muestra un microelectrodo, detallado las conexiones superiores sin aún ser selladas con resina epóxica. Esto con el fin de poder hacer los ajustes necesarios, debido a que el microelectrodo no se encuentra sellado totalmente.

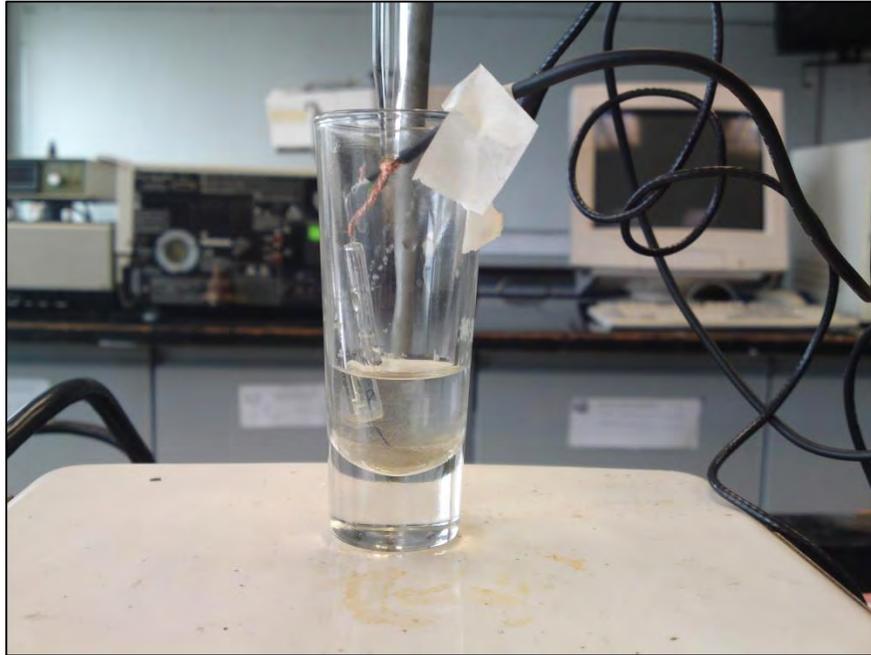


Figura 4.-
Microelectrodo sin estar terminado. Puede apreciarse el cable de Cobre en la parte superior.

La *Figura 5* detalla la etapa final de la construcción del prototipo del microelectrodo, que es valorar con las conexiones superiores selladas.

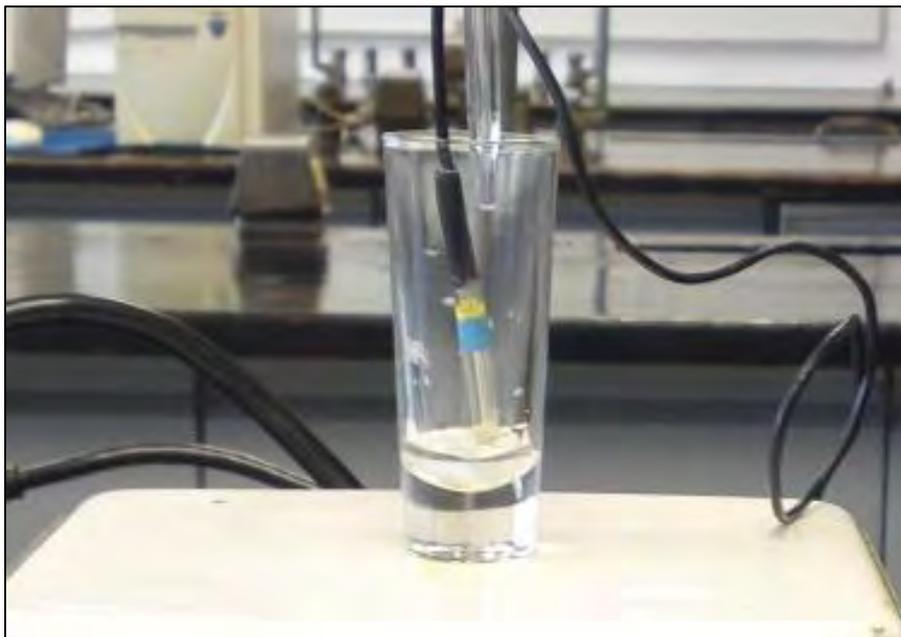


Figura 5.-
*Inicio de la valoración con un electrodo ya terminado. (KI 0.01M con AgNO₃ 0.01M) Puede apreciarse que no hay precipitado color café ni exceso de volumen a diferencia de la **Figura 4**.*

El indicador de que ha concluido exitosamente la etapa 4 en la construcción del prototipo de un microelectrodo (página 18), es la formación de un precipitado, usando un electrodo sellado con resina epóxica como se muestra en la *Figura 6*.

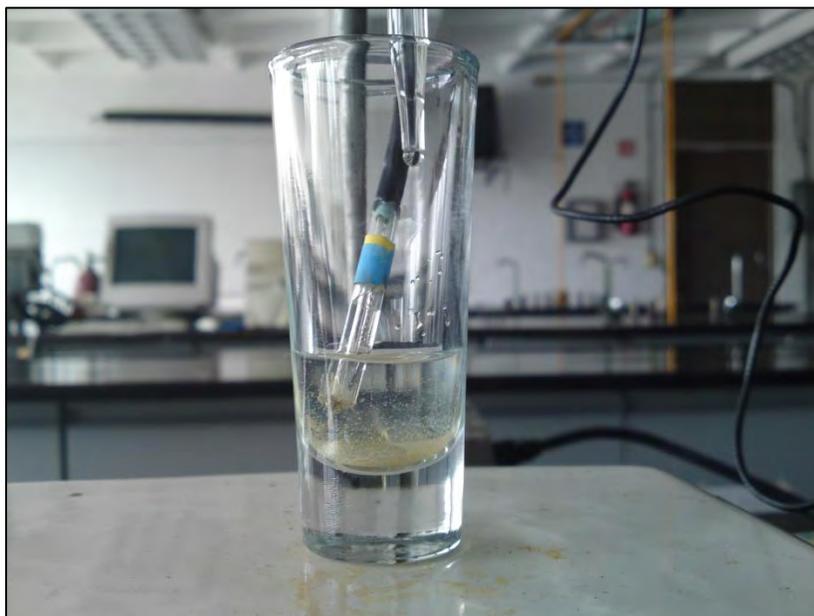


Figura 6.- Fin de la valoración (formación de AgI mostrado de color café)

Como parte de los objetivos es trasladar los microelectrodos de los prototipos a un producto comercial, se le dio una adecuada presentación a cada uno de ellos.



Figura 7.- Acabado presentable para cada uno de los microelectrodos

La *Figura 8* muestra un microelectrodo terminado, que en comparación a un lápiz de 7cm, se aprecia que las dimensiones del microelectrodo son bastante pequeñas.

Figura 8.-
Microelectrodo terminado



La *Figura 9*, ilustra los microelectrodos terminados, y tal como se visualiza, a la izquierda se encuentra un electrodo comercial, el cual es bastante grande en comparación a los microelectrodos elaborados.

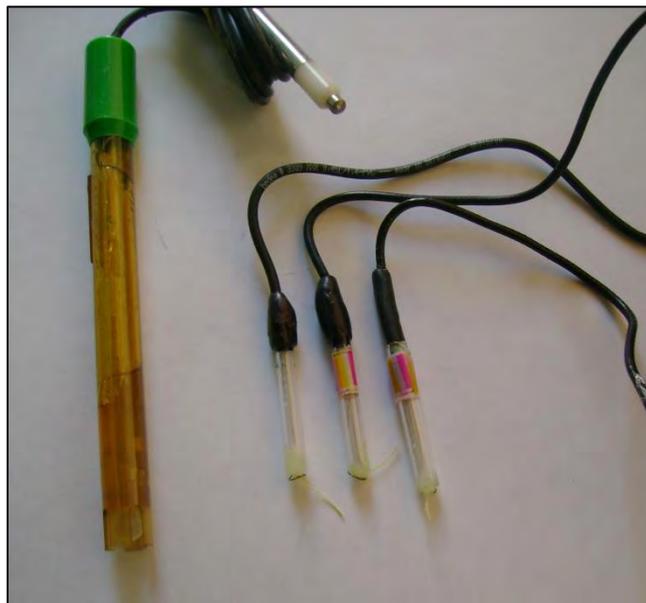


Figura 9.- *Conjunto de microelectrodos terminados*

IV. RESULTADOS

Se muestran los resultados de los tres prototipos de microelectrodos según las etapas 2 y 4 respectivamente (página 18).

IV.1 Etapa de valoración sin sellar con resina epóxica las conexiones superiores

#Electrodo	1	2	3
VPE (mL)	1.95	1.95	1.95

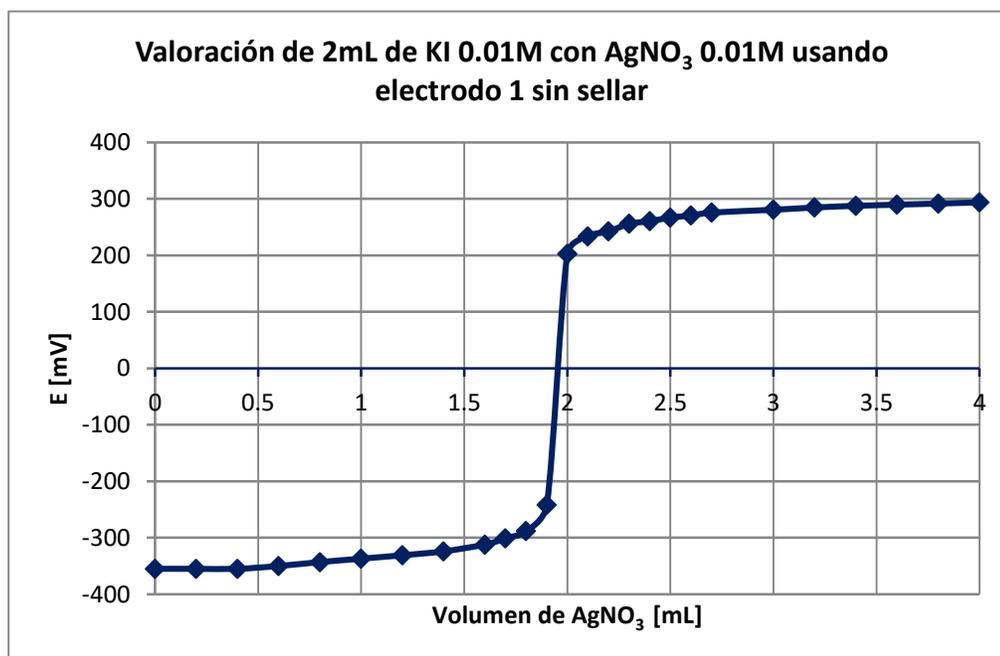
Tabla 1.- VPE resultantes de los microelectrodos sin sellar

VPE= Volumen de Punto de Equivalencia

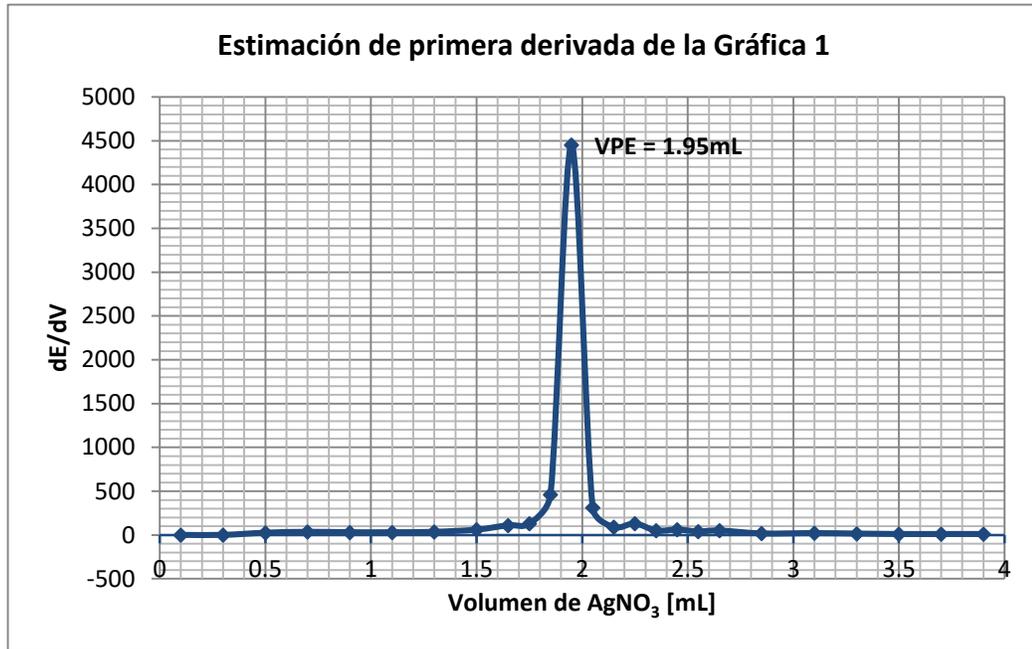
En esta etapa se realizó sólo una valoración por microelectrodo.

Se muestra la curva de valoración para el electrodo 1 y su gráfica de estimación de *primera derivada* para obtener el VPE.

Gráfica 1.-
Valoración del
electrodo 1 sin
sellar



Gráfica 2.-
Estimación de
primera derivada de
valoración del
electrodo 1 sin sellar



Para visualizar las gráficas para el electrodo 2 y electrodo 3 consultar el "ANEXO I".

IV.2 Etapa de valoración sellado con resina epóxica la parte superior

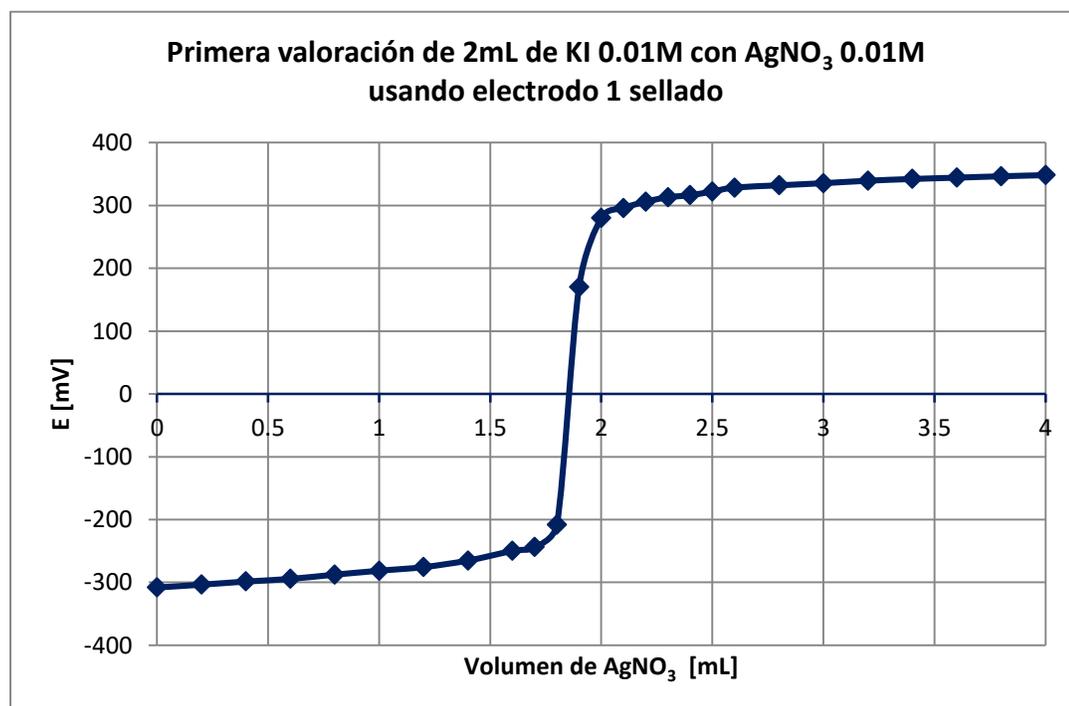
A diferencia de la etapa anterior, en esta etapa se realizaron tres valoraciones por cada microelectrodo. La *Tabla 2* detalla los VPE obtenidos por cada microelectrodo.

Electrodo 1		Electrodo 2		Electrodo 3	
Valoración	VPE (mL)	Valoración	VPE (mL)	Valoración	VPE (mL)
1	1.85	1	2.05	1	1.95
2	1.95	2	1.85	2	1.95
3	1.95	3	1.95	3	1.95
Promedio	1.92	Promedio	1.95	Promedio	1.95

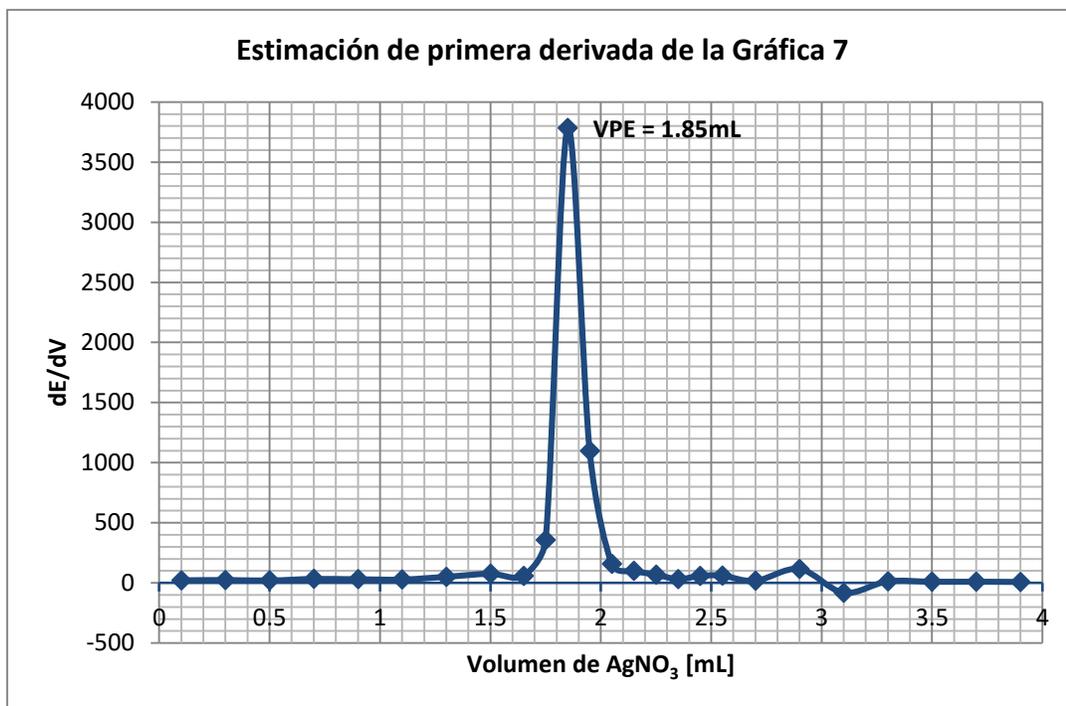
Tabla 2.- VPE de los microelectrodos sellados con resina epóxica

Para ejemplificar la valoración 1 del electrodo 1 de la tabla anterior, tenemos:

Gráfica 7.-
Primera valoración
del electrodo 1
sellado



Gráfica 8.-
Estimación de
primera derivada
de la primera
valoración del
electrodo 1 sellado



Para visualizar las gráficas anteriores para la segunda y tercera valoración del electrodo 1 así como la primera, segunda y tercera valoración para el electrodo 2 y el electrodo 3 consultar el "ANEXO II".

Tomando en cuenta que, una vez sellado el microelectrodo por la parte superior con resina epóxica, habrá quedado terminado.

Por tanto para fines prácticos, antes de que se selle un microelectrodo por la parte superior, sólo se realizó una valoración por cada uno de ellos.

Refiriéndose a una valoración por electrodo, porque se pretende dar una mayor importancia a la etapa en la que se sella con resina epóxica la parte superior.

Por tanto, los electrodos al estar sellados con resina epóxica la parte superior, se realizaron tres valoraciones por cada uno de ellos.

V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se establece la reacción química efectuada y el seguimiento con el potencial.

La Plata iónica (Ag^+) que proviene del Nitrato de plata en presencia de iones yoduro (o ioduro), forma un precipitado (mencionado con anterioridad) de tal forma:



Resultando el potencial:

$$E = -0.16 + 0.06pI$$

El potencial medido es función lineal de pI .

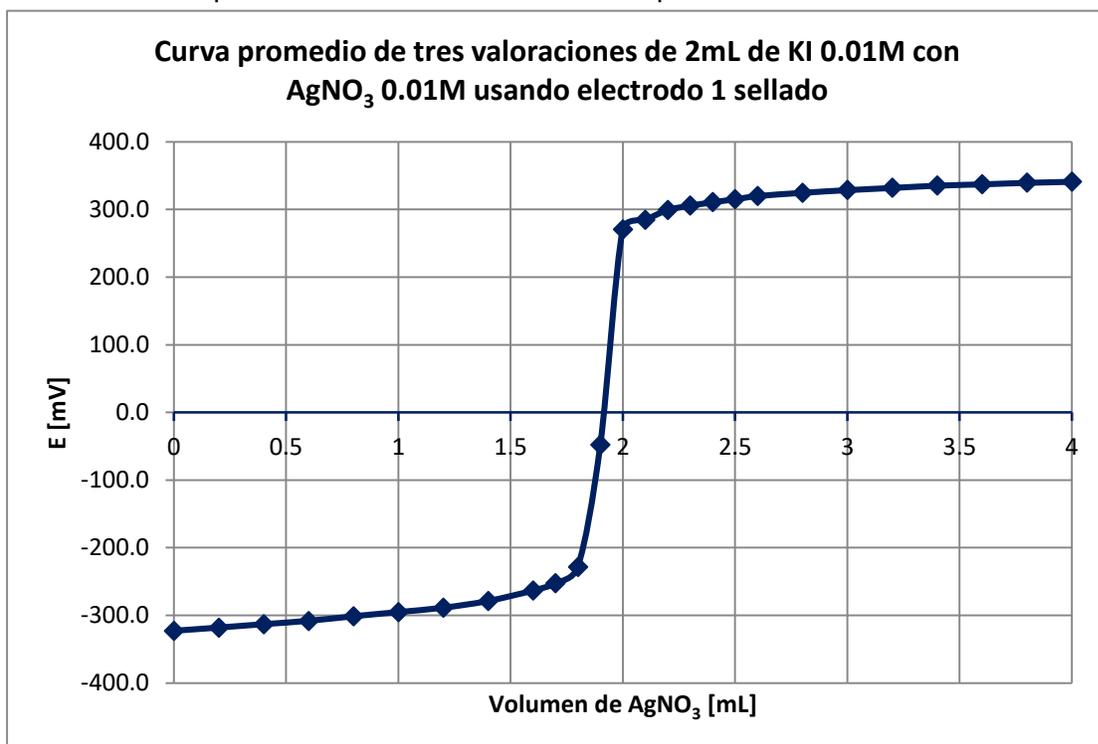
Posteriormente se detallan los VPE promedio obtenidos, en la etapa en la que los microelectrodos se encuentran ya sellados con resina epóxica la parte superior:

Electrodo	VPE promedio (mL)
1	1.92
2	1.95
3	1.95

Tabla 3.- VPE promedio una vez sellados los electrodos

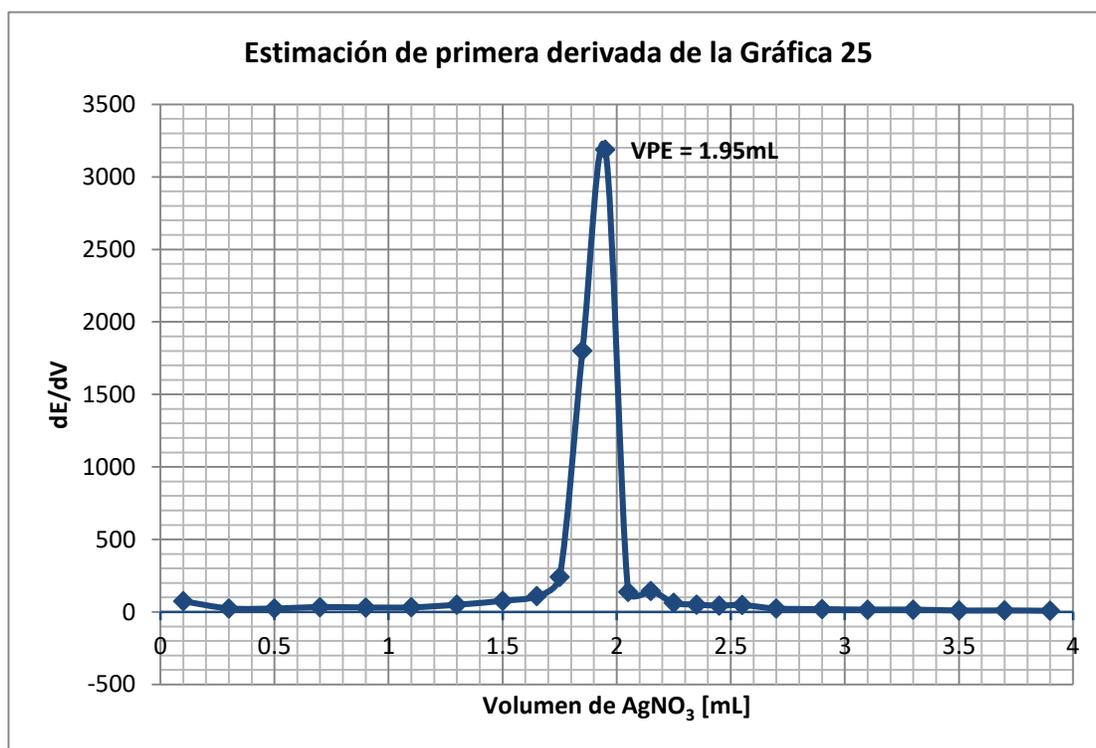
La Gráfica 25 muestra la curva promedio de las tres valoraciones para el electrodo 1:

Gráfica 25.- Curva promedio de tres valoraciones del electrodo 1 sellado



La Gráfica 26 muestra la estimación de la primera derivada de la Gráfica 25:

Gráfica 26.-
Estimación de la
primera derivada
de curva promedio
del electrodo 1



Para visualizar la curva de valoración promedio y su estimación de primera derivada para el electrodo 2 y 3 consultar el "ANEXO III"

VI. APLICACIONES EN LA DOCENCIA

Uno de los objetivos del presente trabajo es utilizar los microelectrodos en docencia, y así, a mediano plazo, logren ser parte del equipo que corresponde a los laboratorios de química analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Sin embargo, este escrito únicamente realiza pruebas con los microelectrodos en una clase convencional, y por tanto, se estima que es motivo de otro trabajo el llevar a cabo el proceso de incorporación de los microelectrodos formalmente en docencia.

En esta sección, se obtienen resultados de los microelectrodos elaborados, de tal forma que se comparan con los resultados de electrodos comerciales para valorar halogenuros.

Con el fin de diferenciar los microelectrodos elaborados respecto de los electrodos comerciales para valorar halogenuros, se nombra a cada uno de ellos como lo muestra la *Tabla 4*:

Nombre tradicional	Nombre por convenio	Siglas a usar
Microelectrodo	Electrodo alternativo	EA
Electrodo comercial para valorar halogenuros	Electrodo comercial	EC

Tabla 4.- Nombres empleados para los electrodos

A los resultados obtenidos del electrodo alternativo (EA) y el electrodo comercial (EC), se les realiza una prueba estadística con el objetivo de discutir si hay diferencia significativa.

Para efecto de emplear el EA y EC, fue requerido el apoyo de un grupo de laboratorio de la asignatura de Química Analítica II de la carrera de Ingeniería Química en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM el grupo fue el 2501A/B.

Los alumnos fueron divididos en tres grupos de cuatro personas cada uno aproximadamente, los estudiantes realizaron las valoraciones según los electrodos que se les asignaron.

Los tres grupos de personas representan tres equipos, y a cada equipo se entregó un EA y un EC.

El proceso para obtener los resultados del EA y el EC fue sencillo y constó de dos etapas:

1.- Valoración de 5mL de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO_3 0.01M (estandarizado) usando el EA y el EC.

2.- Valoración de 1mL de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO_3 0.01M (estandarizado) usando únicamente el EA.

Para la etapa 1 se siguió el montaje experimental mostrado en la *Figura 10*:

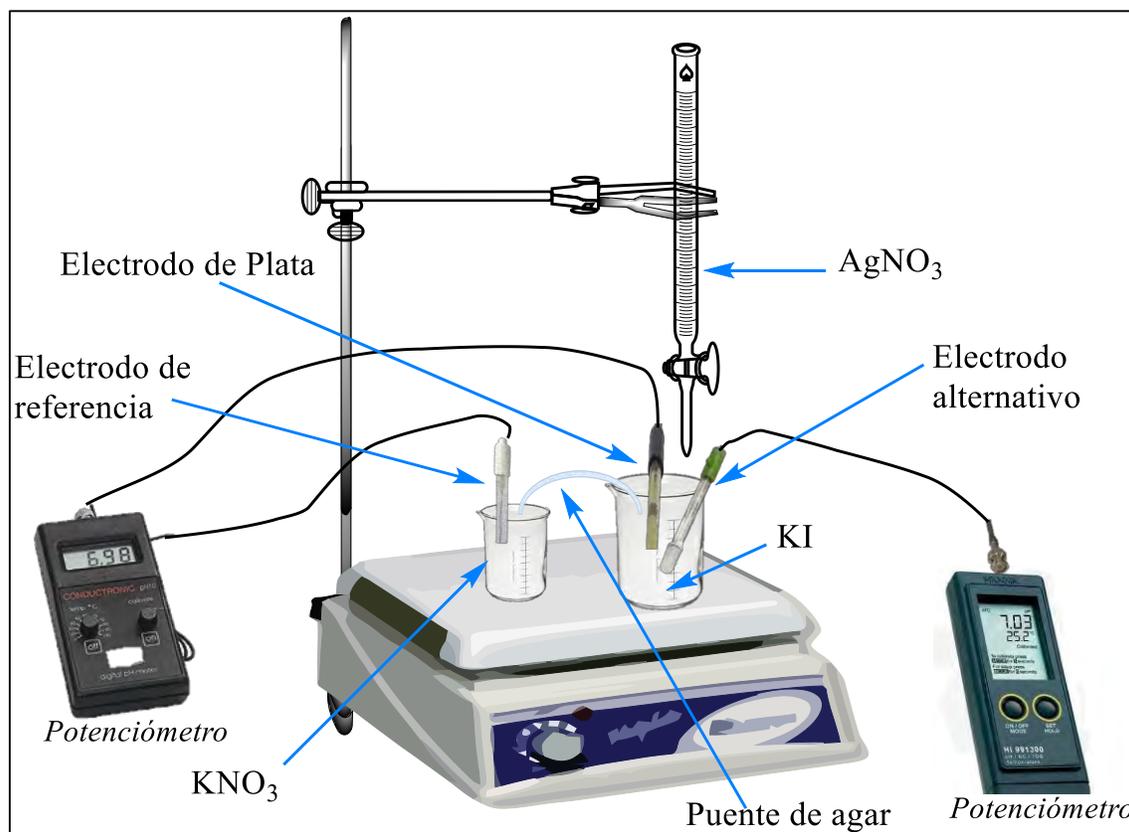


Figura 10.- Montaje experimental para la valoración de KI a través de un electrodo comercial y un electrodo alternativo

En la *Figura 10*, se aprecia que el EC es compuesto de un electrodo de Plata y un electrodo de referencia, dato que puede revisarse en la sección “III MATERIAL Y MÉTODOS” (página 17).

Por otra parte, para la etapa 2 se siguió el montaje experimental mostrado en la *Figura 11*:

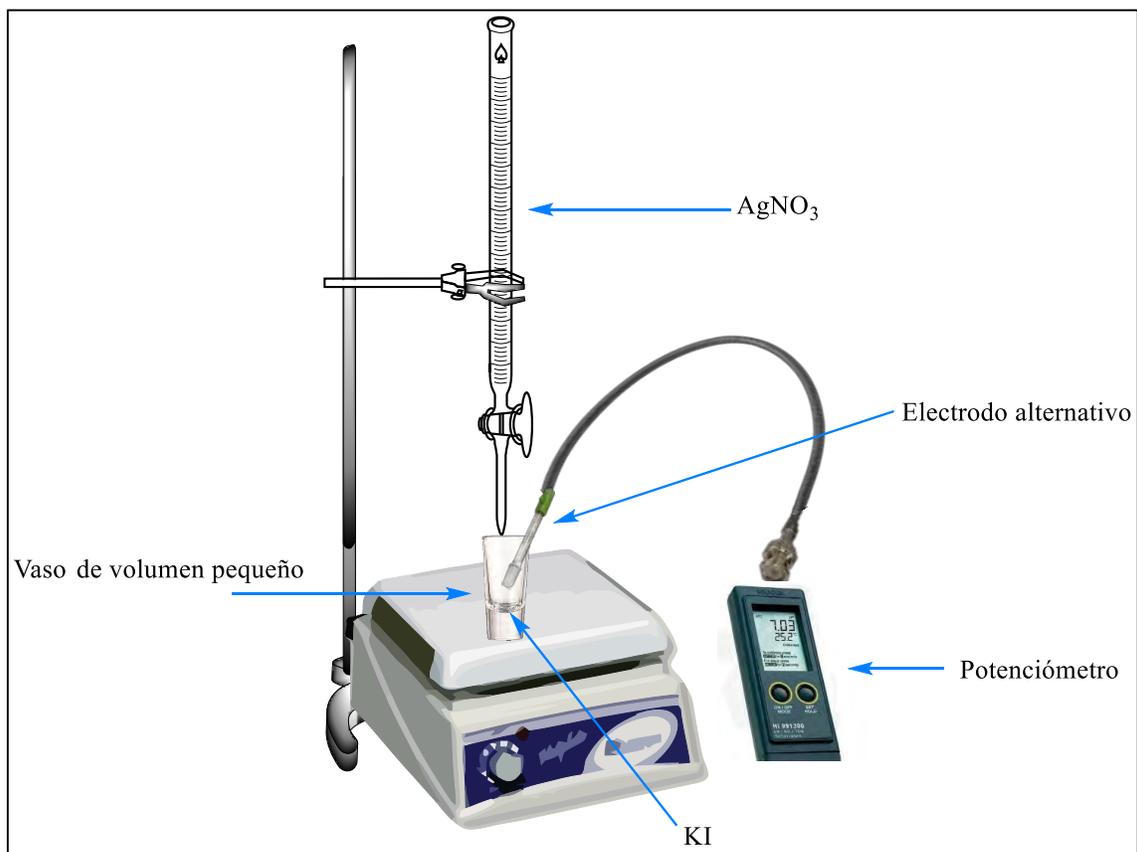


Figura 11.- Montaje Experimental para la valoración de KI a través de un Electrodo Alternativo

La *Figura 12a* hacia la *Figura 12f* muestran el uso de los electrodos en docencia:

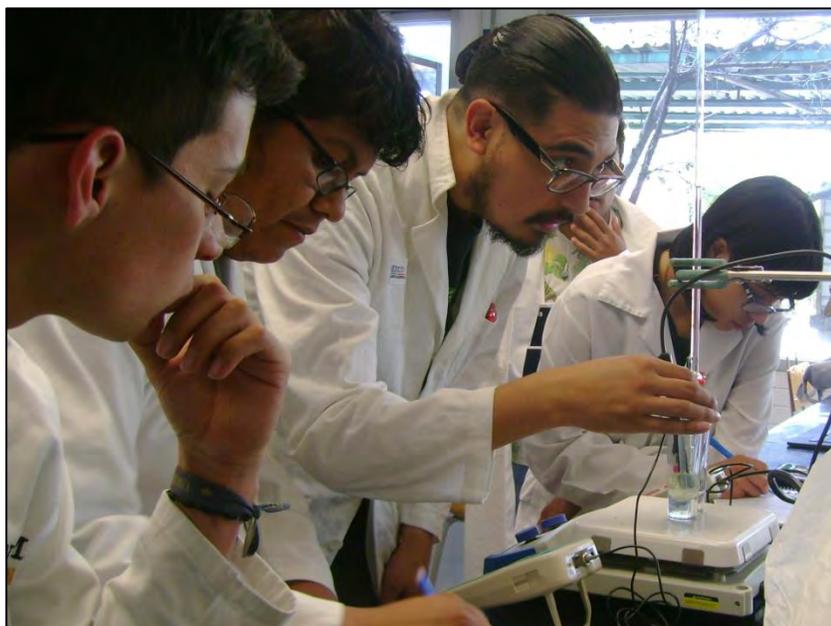


Figura 12a.-

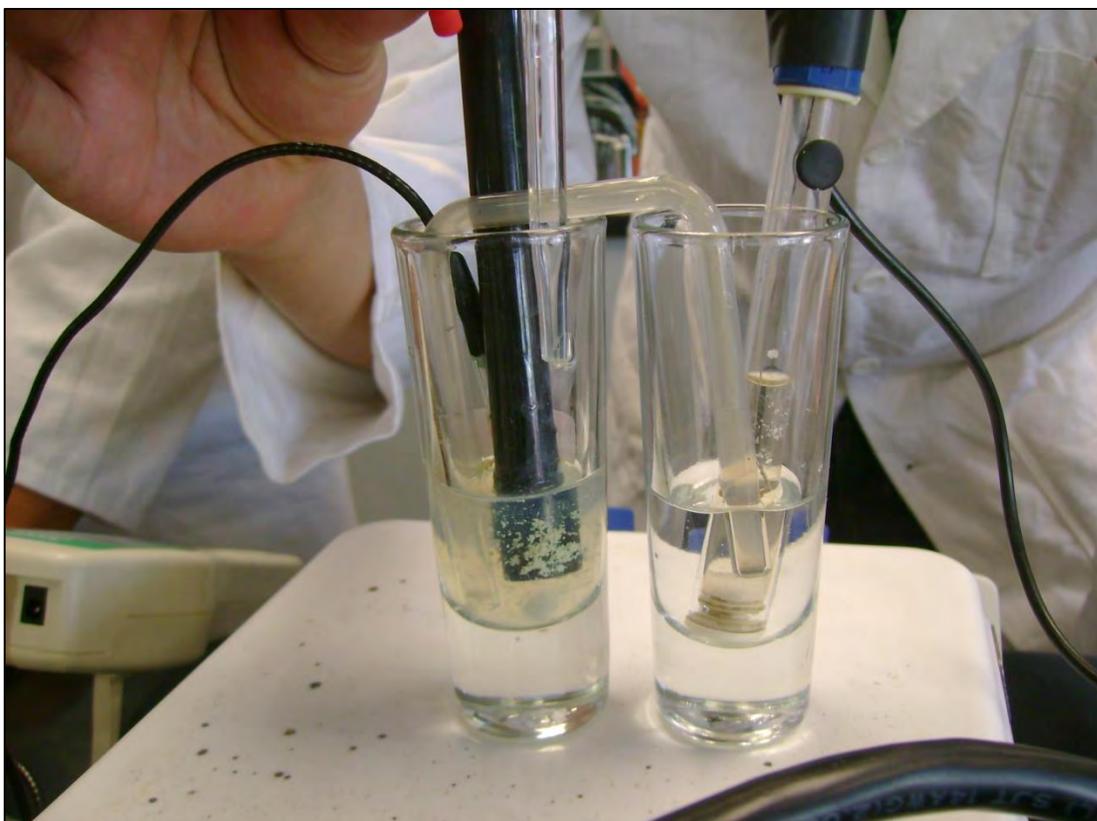


Figura 12b.-

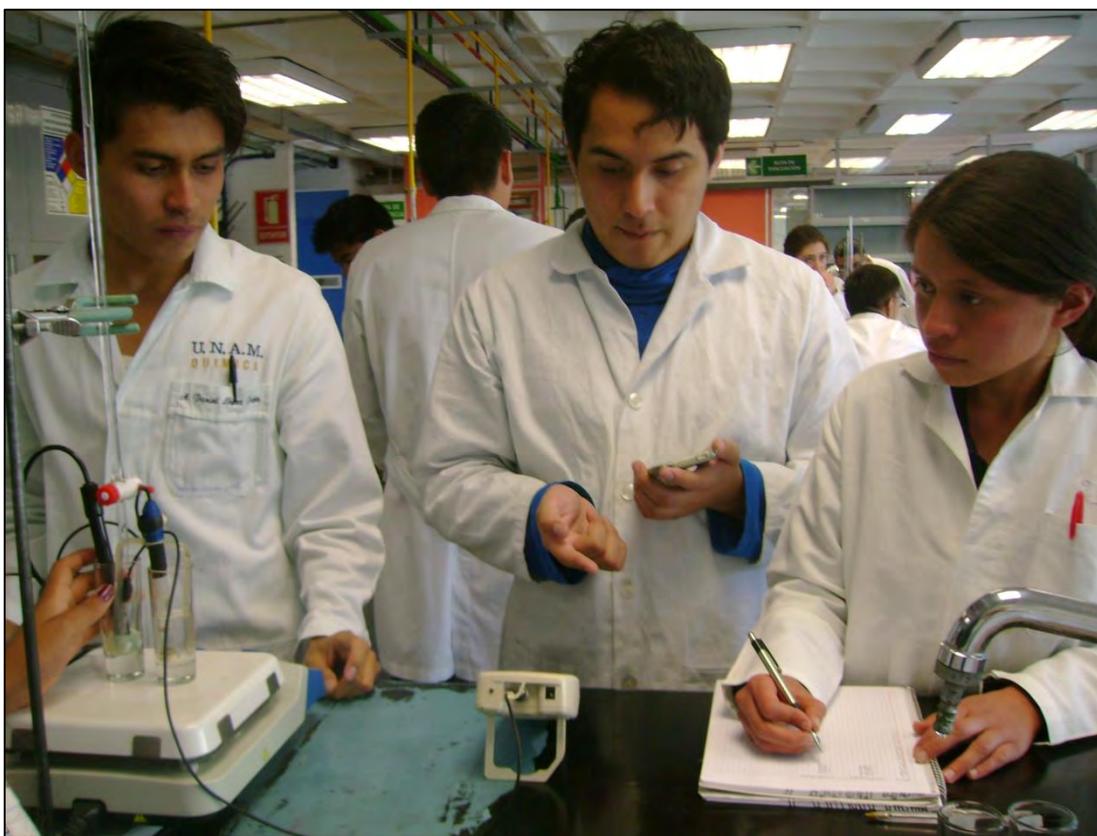


Figura 12c.-



Figura 12d.-



Figura 12e.-

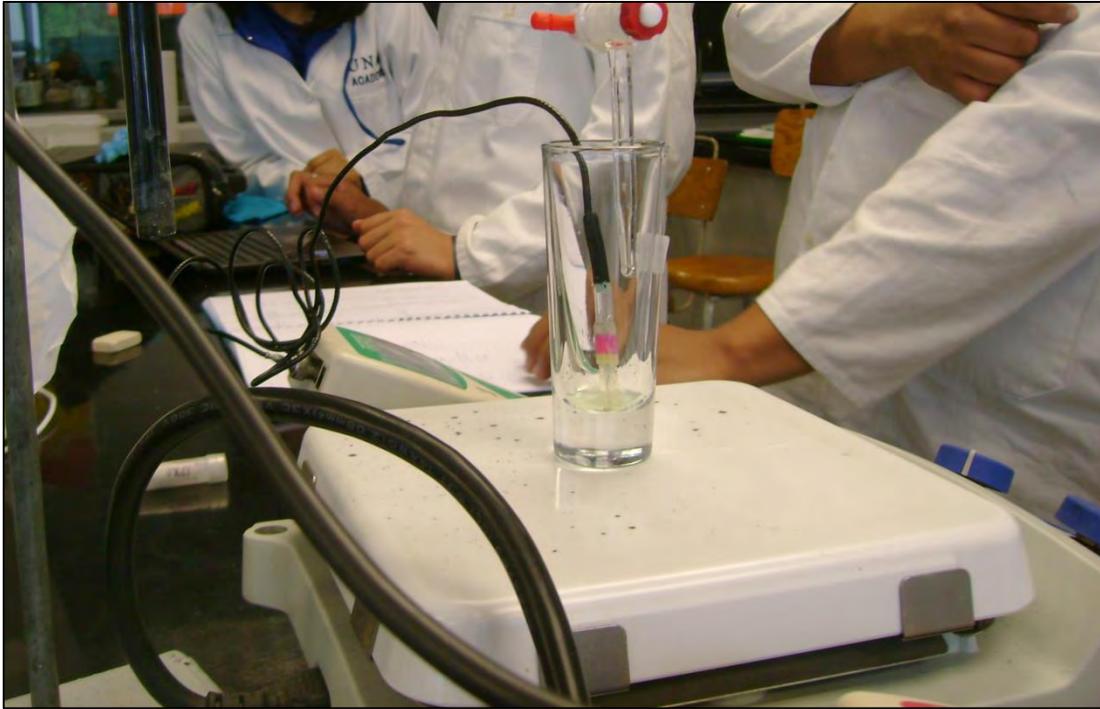


Figura 12f.-

Con el fin de ahorrar reactivo analítico, el equipo 1 empleó 2mL de alícuota de KI 0.01M (estandarizado), mientras que los equipos 2 y 3 utilizaron 5mL de alícuota de KI 0.01M (estandarizado).

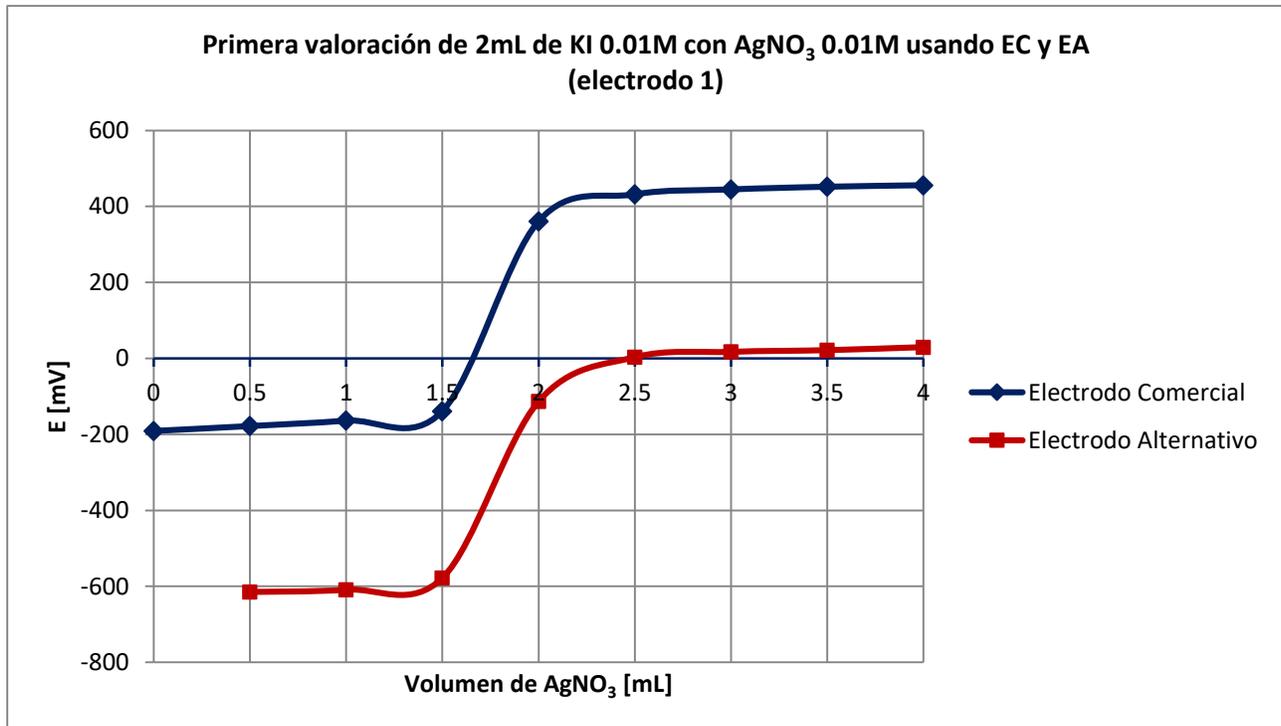
Los resultados son los siguientes:

VI.1 Valoración de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO₃ 0.01M (estandarizado) usando el electrodo alternativo (EA) y el electrodo comercial (EC)

	Electrodo 1		Electrodo 2		Electrodo 3	
	VPE (mL)		VPE (mL)		VPE (mL)	
	EC	EA	EC	EA	EC	EA
Valoración 1	1.75	1.75	4.45	4.45	4.6	4.6
Valoración 2	1.9	1.9	4.55	4.55	4.7	4.5
Valoración 3	1.9	1.9	4.5	4.5	4.5	4.7
Promedio	1.85	1.85	4.5	4.5	4.6	4.6

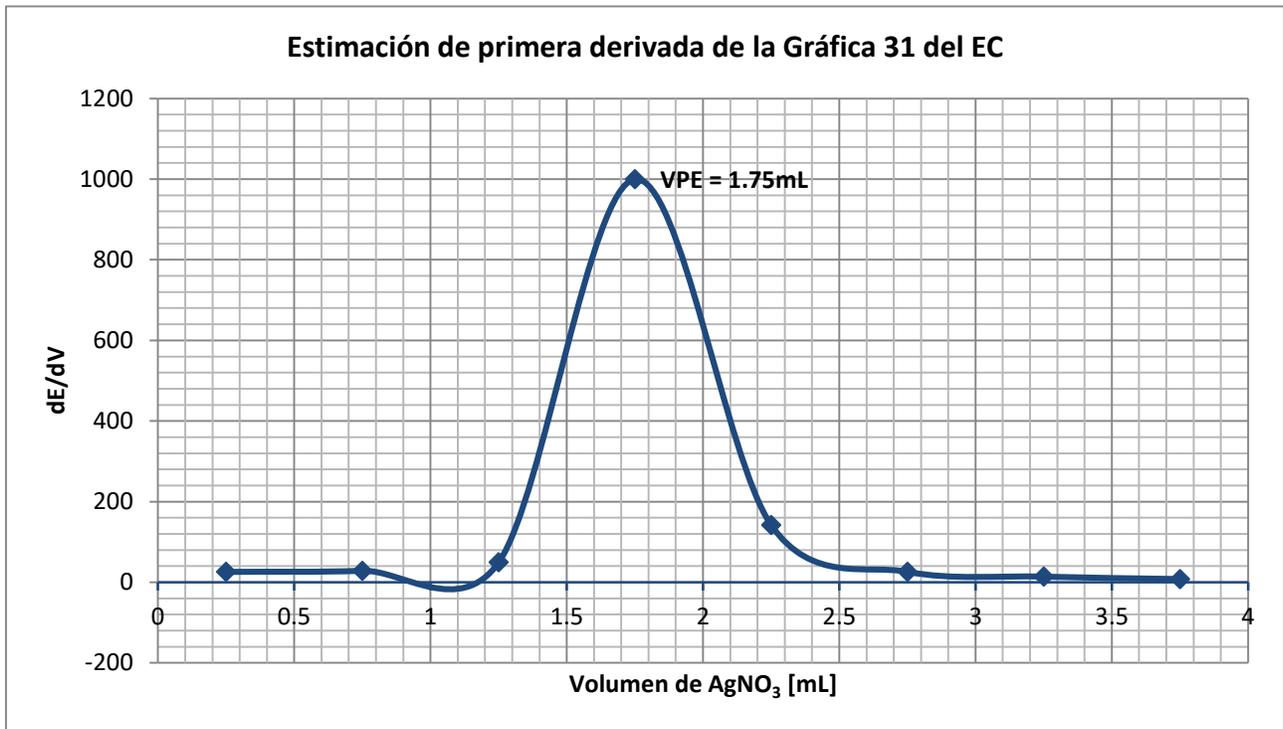
Tabla 5.- Resultados del EA y EC

Para ejemplificar los resultados de la valoración 1 del electrodo 1 se muestra la *Gráfica 31*:

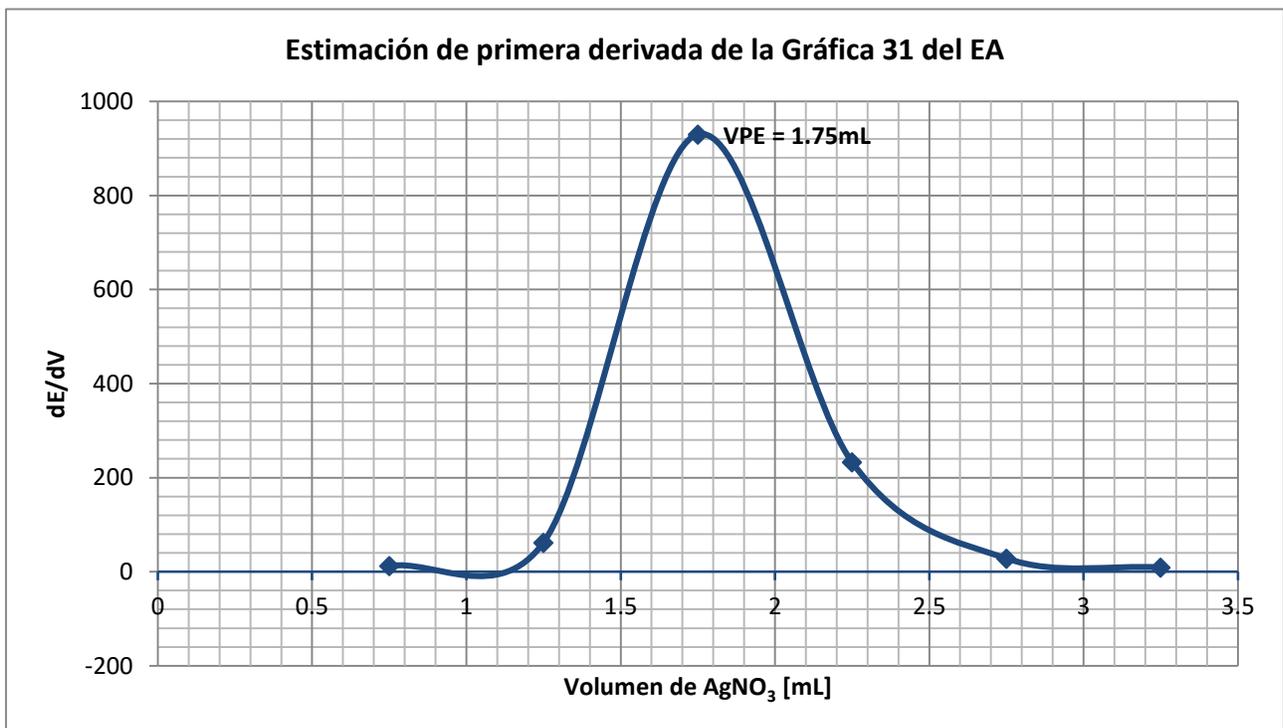


Gráfica 31.-Primera valoración del EC y EA

EC=Electrodo Comercial
EA=Electrodo Alternativo



Gráfica 32.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EC



Gráfica 33.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EA

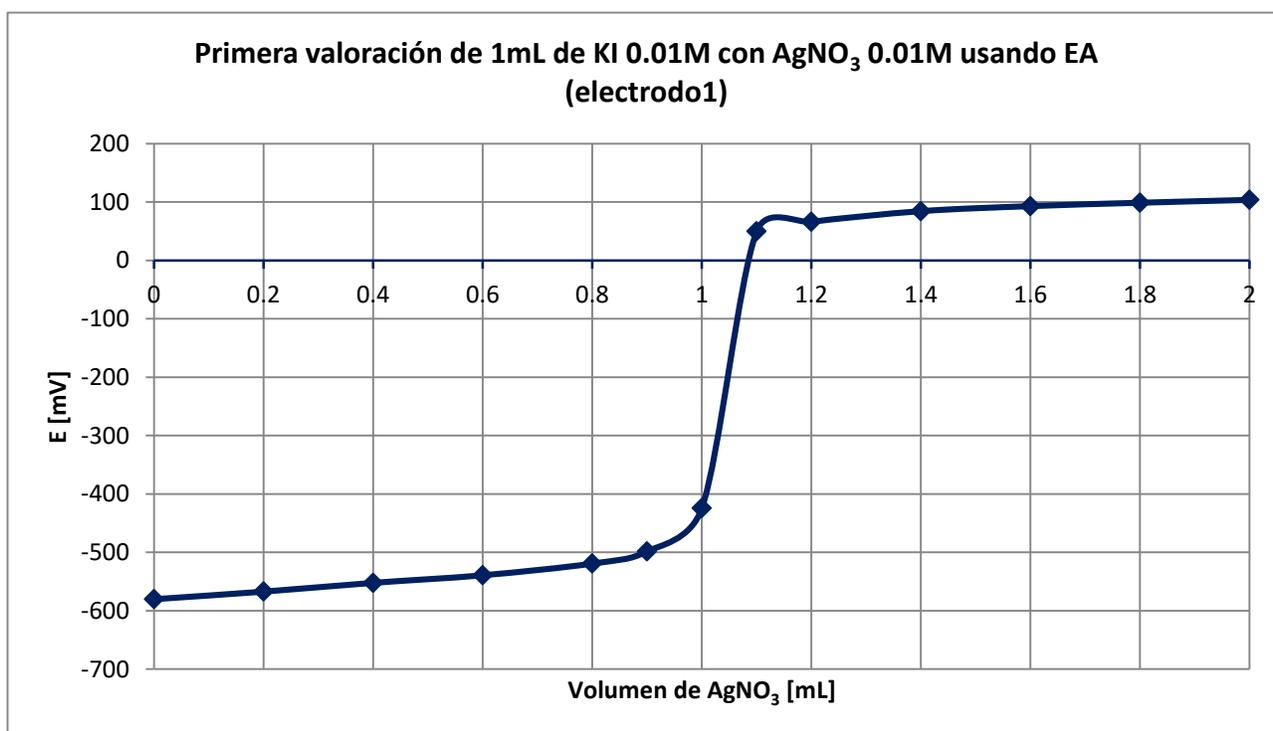
Para visualizar la segunda y tercera valoración del electrodo 1 usando EC y EA y su primera derivada del EC y EA así como para la primera, segunda y tercera valoración del electrodo 2 y electrodo 3 y sus respectivas primeras derivadas consultar el "ANEXO IV".

VI.2 Valoración de 1mL de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO₃ 0.01M (estandarizado) usando el microelectrodo alternativo

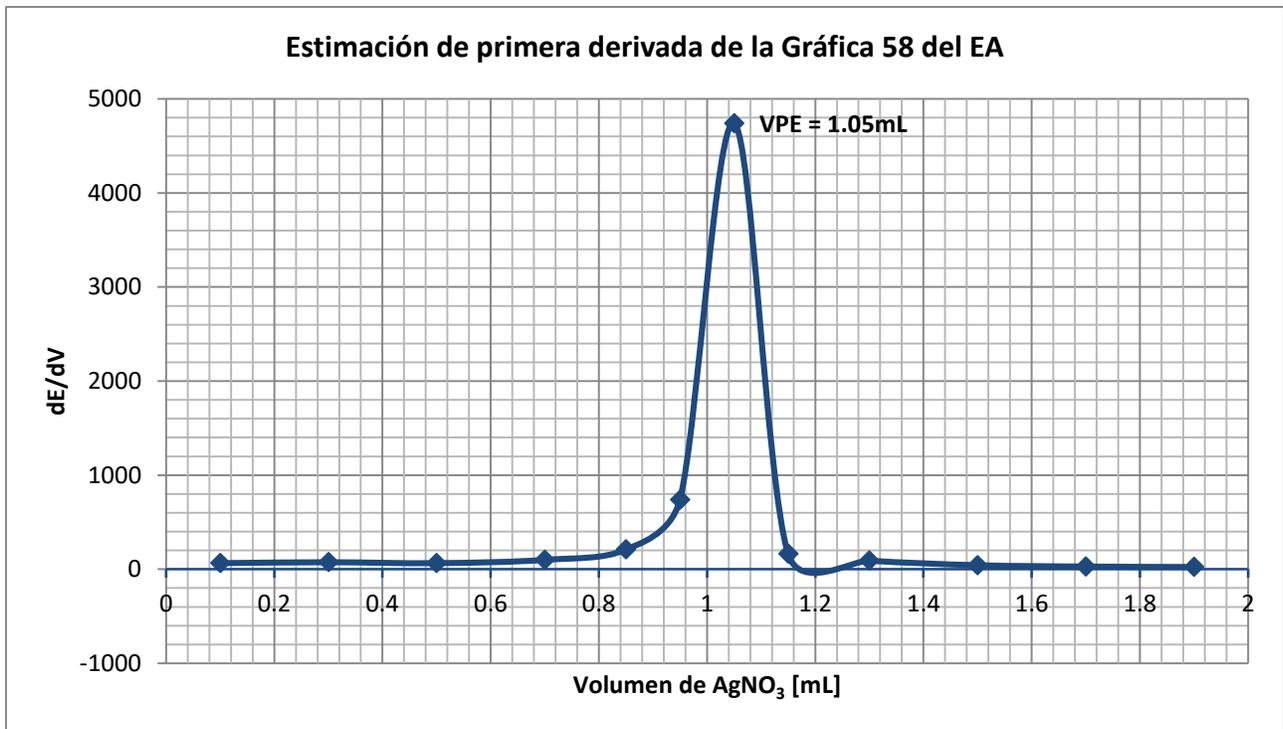
	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3
	VPE (mL)	VPE (mL)	VPE (mL)
	EA	EA	EA
Valoración 1	1.05	0.95	0.9
Valoración 2	0.95	0.95	0.9
Valoración 3	0.95	0.85	0.9
Promedio	0.98	0.92	0.9

Tabla 6.- Resultados del EA

Para ejemplificar los resultados de la valoración 1 del electrodo 1 se muestra la *Gráfica 58*:



Gráfica 58.-Primera valoración del EA



Gráfica 59.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EA

Para visualizar la segunda y tercera valoración del electrodo 1 usando EA así como para la primera, segunda y tercera valoración del electrodo 2 y electrodo 3 y sus respectivas primeras derivadas consultar el "ANEXO IV".

La *Tabla 7* muestra los resultados de la prueba de *t de Student* para la comparación de medias entre el EC y el EA.

	Electrodo 1		Electrodo 2		Electrodo 3	
	VPE (mL)		VPE (mL)		VPE (mL)	
	EC	EA	EC	EA	EC	EA
Valoración 1	1.75	1.75	4.45	4.45	4.6	4.6
Valoración 2	1.9	1.9	4.55	4.55	4.7	4.5
Valoración 3	1.9	1.9	4.5	4.5	4.5	4.7
Promedio	1.85	1.85	4.5	4.5	4.6	4.6
DEC para t(S)	0.0866		0.01		0.04	
t calculada	0		0		0	

Tabla 7.- Resultados de la prueba de *t de Student*

Donde “DEC” es la **desviación estándar combinada** para la prueba estadística de *t de Student* (Revisar “ANEXO V”).

De esta manera se discute si hay diferencia significativa entre los EC y los EA. Por lo observado en la *Tabla 7* la “t calculada” es igual a cero en cada electrodo, sin embargo es necesario realizar una comparación con una “t de Student” reportada en la literatura. Según Harris (2007) la t de Student en este caso en particular es de 2.776. Por tanto se dice que no hay diferencia significativa entre los EC y los EA fabricados en el presente escrito debido a que la t calculada es menor a la t de Student reportada en literatura.

Debido a que la sección “VI Aplicaciones en la docencia” se menciona dos etapas, y la segunda de ellas hace mención a la valoración de KI con AgNO₃ (página 29-30) empleando únicamente el EA se muestra la *Tabla 8* que detalla los cálculos realizados para determinar el error porcentual.

La nomenclatura de la *Tabla 8* es:

VPE exp (mL) = Volumen de punto de equivalencia en mililitros

N exp (M) = Normalidad experimental en Molaridad (mol/L)

Vol. Val (mL) = volumen de valorado en mililitros

mmol experimentales = milimoles experimentales

mmol teóricas = milimoles teóricas

PM(g/mol) = peso molecular del Yoduro de Potasio en gramos / mol

mg esperados = miligramos esperados

mg obtenidos = miligramos obtenidos

	#Valoración	VPE exp (mL)	N exp (M) $N_1V_1=N_2V_2$	Vol. Val (mL) V_0^{i-}	mmol experimentales	mmol teóricas	PM (g/mol)	mg esperados	mg obtenidos	Error porcentual
Electrodo 1	1	1.05	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(1.05mL)}{(1mL)} = 0.0105M$	1	$mmol = (0.0105M)(1mL) = 0.0105mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.0105M)(166) = 1.743$	$\frac{(1.743) - (1.66)}{1.66} \times 100 = 5\%$
	2	0.95	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(0.95mL)}{(1mL)} = 0.0095M$	1	$mmol = (0.0095M)(1mL) = 0.0095mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.0095M)(166) = 1.577$	$\frac{(1.577) - (1.66)}{1.66} \times 100 = -5\%$
	3	0.95	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(0.95mL)}{(1mL)} = 0.0095M$	1	$mmol = (0.0095M)(1mL) = 0.0095mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.0095M)(166) = 1.577$	$\frac{(1.577) - (1.66)}{1.66} \times 100 = -5\%$
Electrodo 2	1	0.95	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(0.95mL)}{(1mL)} = 0.0095M$	1	$mmol = (0.0095M)(1mL) = 0.0095mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.0095M)(166) = 1.577$	$\frac{(1.577) - (1.66)}{1.66} \times 100 = -5\%$
	2	0.95	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(0.95mL)}{(1mL)} = 0.0095M$	1	$mmol = (0.0095M)(1mL) = 0.0095mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.0095M)(166) = 1.577$	$\frac{(1.577) - (1.66)}{1.66} \times 100 = -5\%$
	3	0.85	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(0.85mL)}{(1mL)} = 0.0085M$	1	$mmol = (0.0085M)(1mL) = 0.0085mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.0085M)(166) = 1.411$	$\frac{(1.411) - (1.66)}{1.66} \times 100 = -15\%$
Electrodo 3	1	0.9	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(0.9mL)}{(1mL)} = 0.009M$	1	$mmol = (0.009M)(1mL) = 0.009mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.009M)(166) = 1.494$	$\frac{(1.494) - (1.66)}{1.66} \times 100 = -10\%$
	2	0.9	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(0.9mL)}{(1mL)} = 0.009M$	1	$mmol = (0.009M)(1mL) = 0.009mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.009M)(166) = 1.494$	$\frac{(1.494) - (1.66)}{1.66} \times 100 = -10\%$
	3	0.9	$C_0^{i-} = \frac{(0.01M)(0.9mL)}{(1mL)} = 0.009M$	1	$mmol = (0.009M)(1mL) = 0.009mmol$	$mmol = (0.01M)(1mL) = 0.01M$	166	$= (0.01M)(166) = 1.66$	$= (0.009M)(166) = 1.494$	$\frac{(1.494) - (1.66)}{1.66} \times 100 = -10\%$
			$C_0^{i-} = \frac{C_0^{Ag+} VPE}{V_0^{i-}}$		$mmol = (C_0^{i-})(V_0^{i-})$	$mmol = (C_{0teor}^{i-})(V_0^{i-})$		$(mmol_{teor})(PM)$	$(mmol_{exp})(PM)$	$\frac{(mg_{obtenidos}) - (mg_{esperados})}{mg_{esperados}} \times 100$

Tabla 8.- Error porcentual de los EA.

VII. CONCLUSIONES

Dados los resultados y las imágenes correspondientes a los microelectrodos se puede concluir que:

- a) Se lograron elaborar microelectrodos para realizar titulaciones de yoduros.
- b) No hay diferencia significativa entre los electrodos comerciales y los electrodos alternativos según la prueba estadística *t de Student*.
- c) Los electrodos alternativos están listos para ser utilizados en aplicaciones docentes.
- d) Las respuestas de lectura de potencial son rápidas (aproximadamente de 3 a 5 segundos por medición).
- e) Las dimensiones de los electrodos alternativos permite efectuar valoraciones desde 1mL de alícuota.

De acuerdo a la *Tabla 7* (página 39), se mostraron los valores de la *t de Student calculada*, considerando cuatro grados de libertad y un riesgo del 5% (o un nivel de confianza del 95%), no hay diferencia significativa entre los electrodos comerciales y los electrodos alternativos, debido a que la *t de Student calculada* es menor a la *t de Student teórica*. (*Revisar "ANEXO V"*)

Por otra parte los errores porcentuales presentados en la *Tabla 8* (página 40), detallan los resultados de los electrodos alternativos utilizados en docencia de manera individual, esto es sin compararlos con electrodos comerciales. Mostrando un error del +-15% en el microelectrodo 2 y +-10% en el microelectrodo 3 respectivamente, resultado que puede atribuirse a una agitación no uniforme en el sistema; sin embargo puede considerarse aceptable el porcentaje de error porque en las valoraciones restantes para los mismos microelectrodos el error porcentual es menor o igual al +-15 y +-10%.

Por tanto, cada uno de los microelectrodos elaborados es capaz de brindar resultados aceptables. Por otra parte el presente trabajo pretende no finalizar en la elaboración del prototipo de microelectrodos, sino en perfeccionar su diseño y llevarlos formalmente a docencia generando un impacto en la química analítica aplicada en la actualidad.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

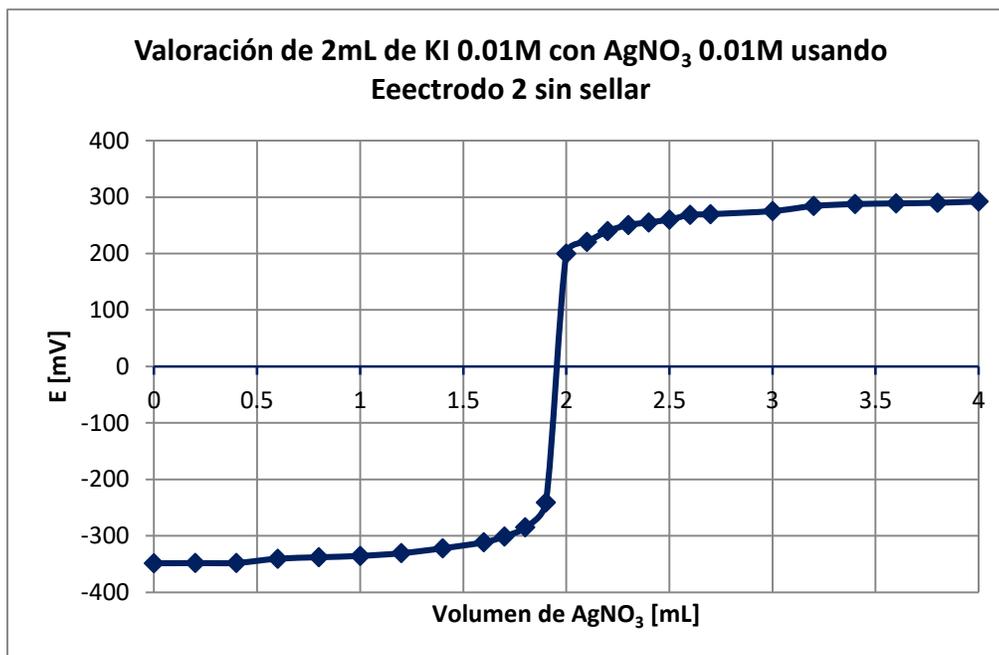
1. Doménech A. (2017). *Métodos Electroquímicos Aplicados al Análisis Medioambiental*. Universidad de Valencia. España. Recuperado el día 15 de Marzo de 2017, en:
<http://catcemexsost.webs.upv.es/wp-content/uploads/CONANTONIOPOWER.pdf>
2. Baeza A. (2006). *Química Analítica a Microescala Total*. Facultad de Química.: UNAM.
3. Baeza A. & García A. (2011). *Principios de Electroquímica Analítica*. Facultad de Química: UNAM.
4. Skoog D., West D., & Holler F. (1997). *Fundamentos de Química Analítica*. Barcelona, España: Reverte.
5. Walsh F. (2000). *Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica*. España: Editorial Club Universitarios.
6. Gary C. (2009). *Química Analítica*. México: Mc Graw Hill.
7. Harris D. (2007). *Análisis Químico Cuantitativo*. Barcelona, España: Reverte.
8. Miller J. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid, España: Pearson Education.
9. Pérez J., Rincón., & Armenta F. (2014). *Elaboración y Prueba de un Electrodo para la Cuantificación de Cloruro de Potasio y Bromuro de Potasio*. México: Tec. en Marcha.
10. Pérez J. & Armenta F. (2013). *Potenciometría con Volúmenes a Nivel de Microescala en Educación*. México: Educación Química.

ANEXO I

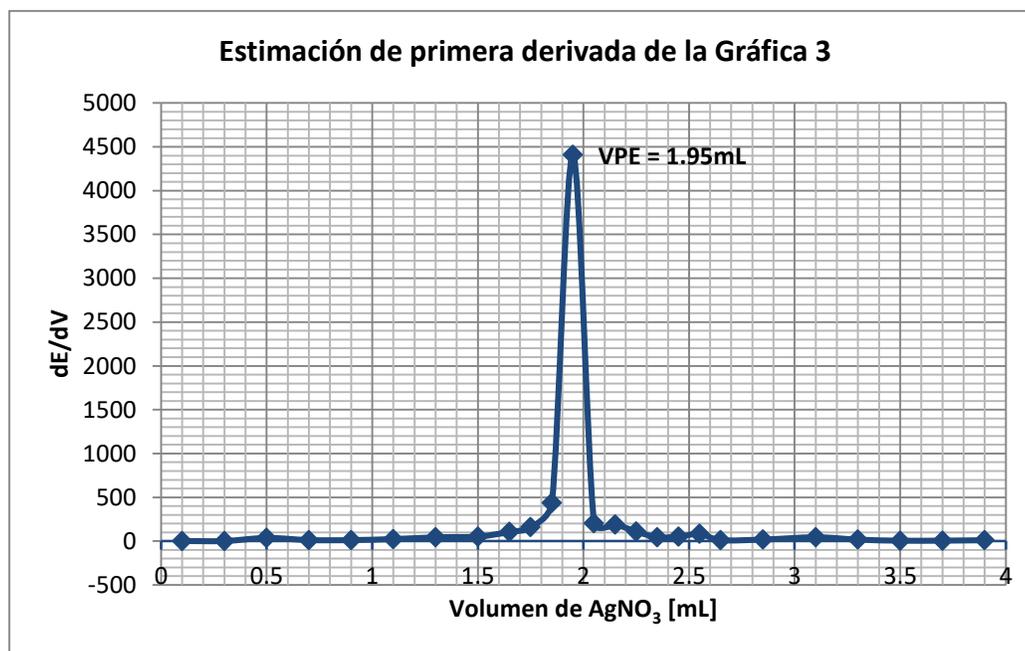
IV.I Etapa de valoración sin sellar con resina epóxica las conexiones superiores.

Electrodo 2

Gráfica 3.-
Valoración del
electrodo 2 sin
sellar

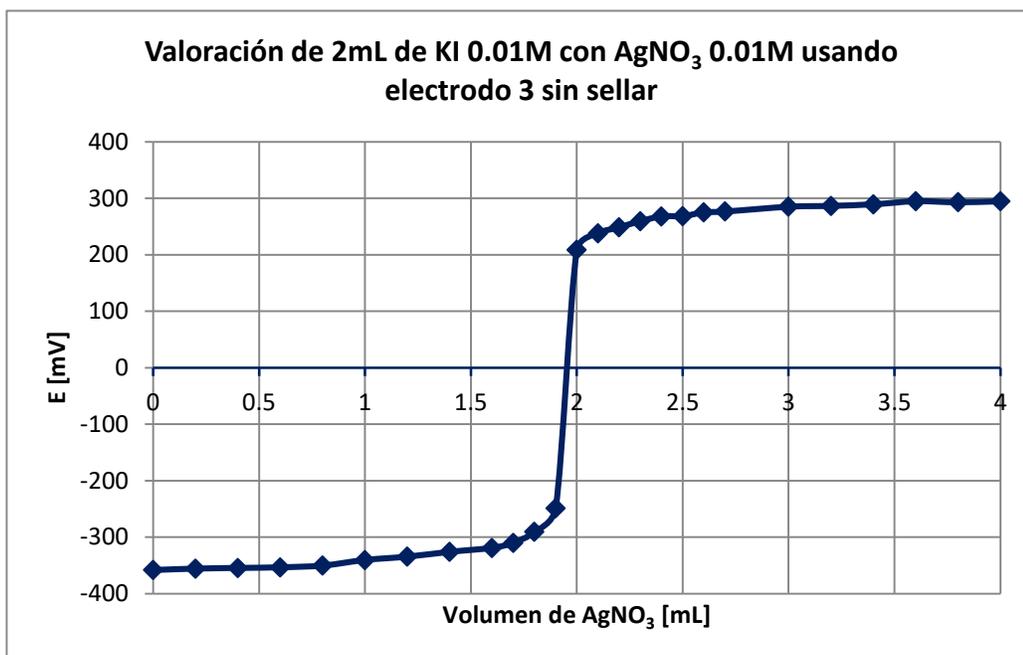


Gráfica 4.-
Estimación de
primera derivada
de la valoración
del electrodo 2 sin
sellar

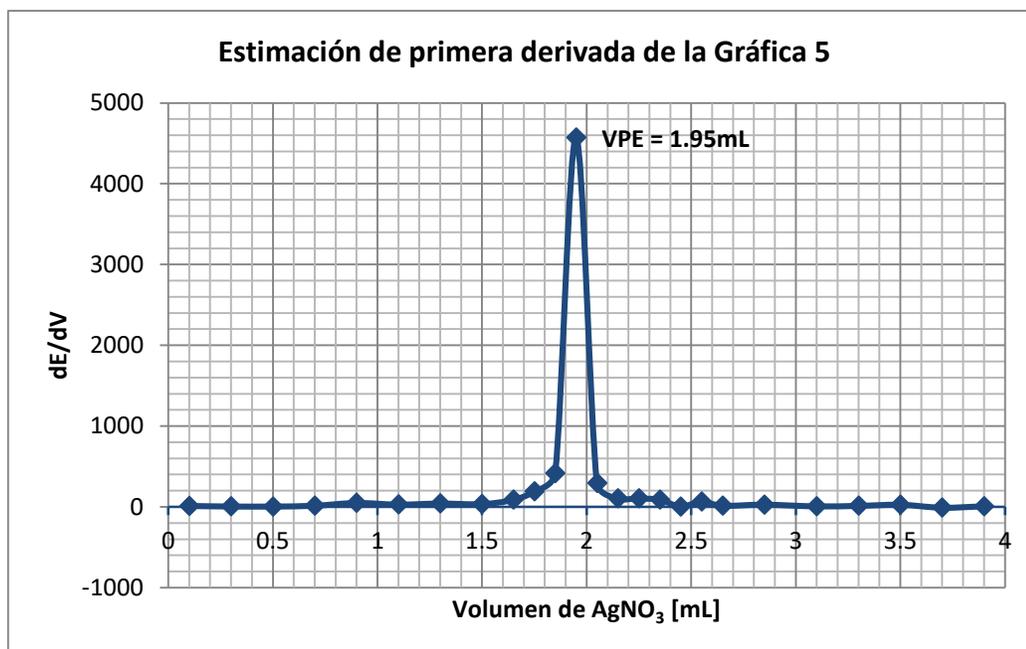


Electrodo 3

Gráfica 5.-
Valoración del electrodo 3 sin sellar



Gráfica 6.-
Estimación de primera derivada de valoración del electrodo 3 sin sellar



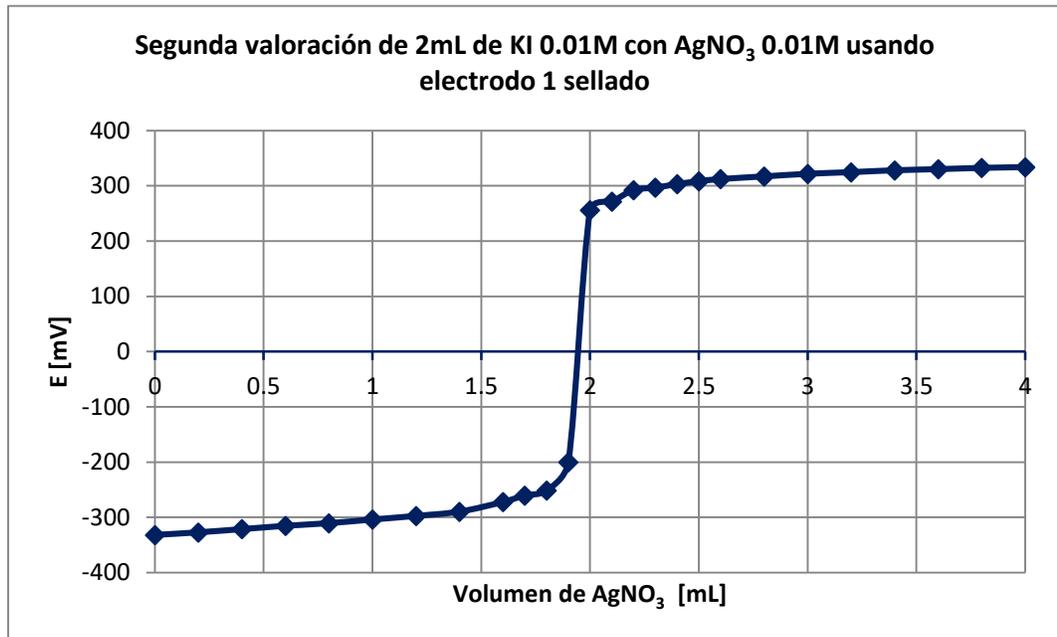
ANEXO II

IV.2 Etapa de valoración sellado con resina epóxica la parte superior.

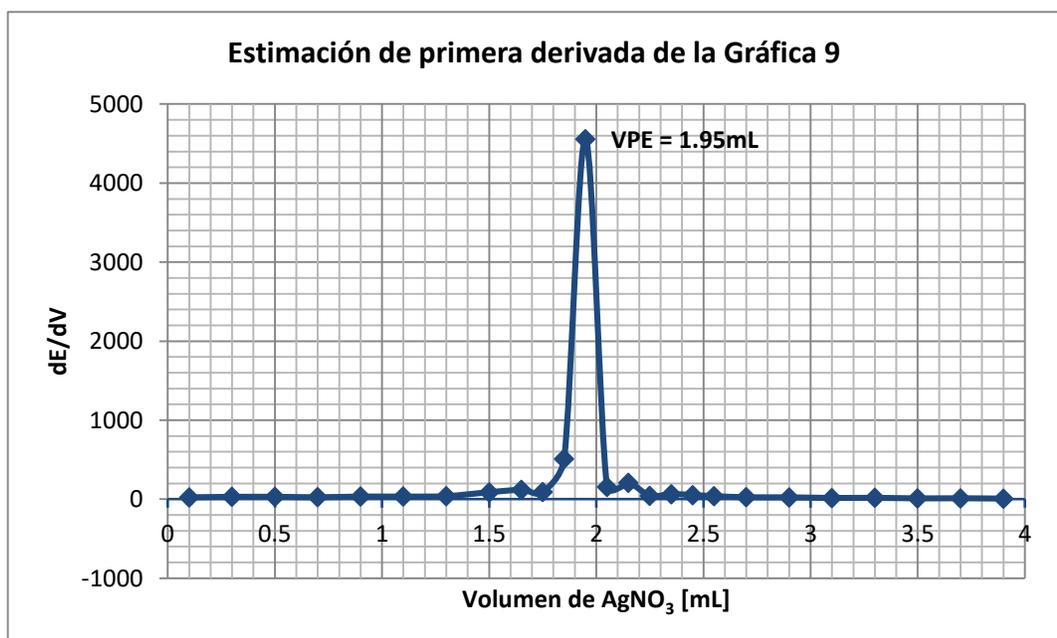
-Electrodo 1

->Segunda valoración

Gráfica 9.-
Segunda
valoración del
electrodo 1 sellado

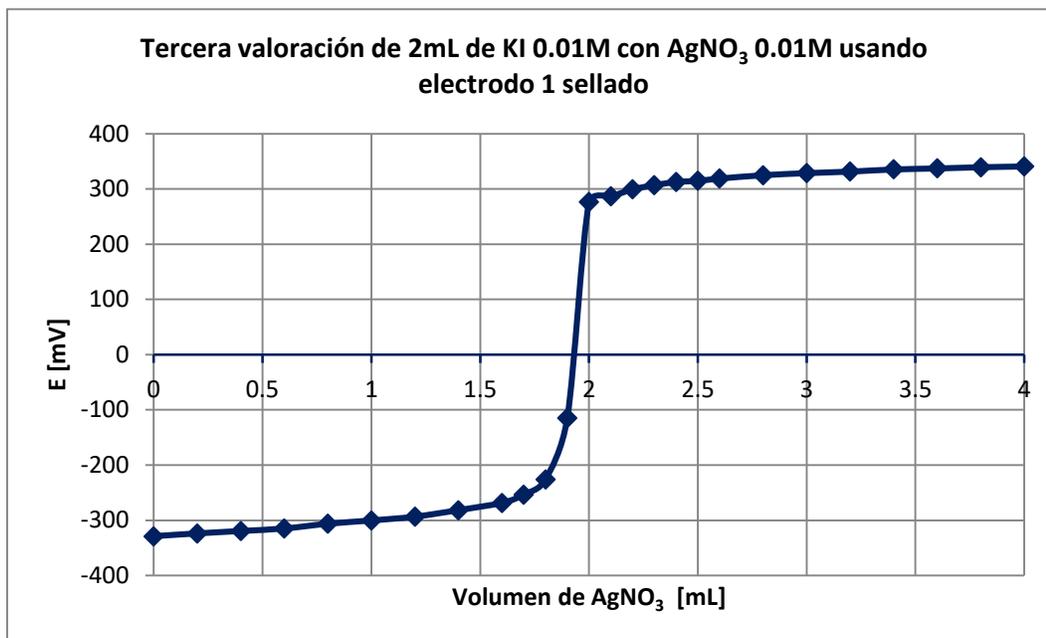


Gráfica 10.-
Estimación de
primera derivada
de la segunda
valoración del
electrodo 1 sellado

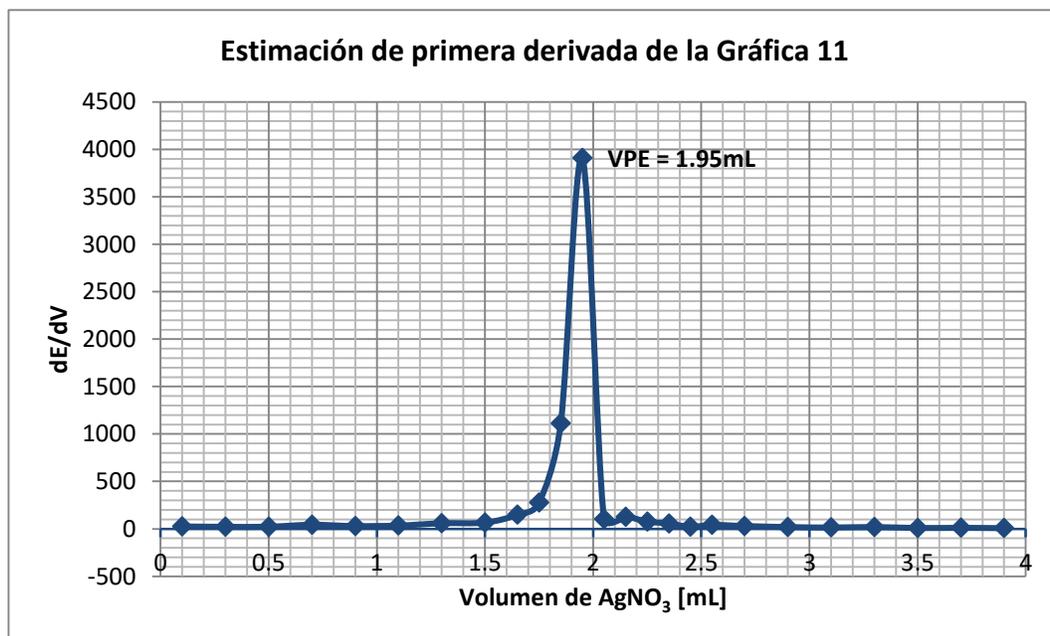


->Tercera valoración

Gráfica 11.-
Tercera valoración
del electrodo 1
sellado



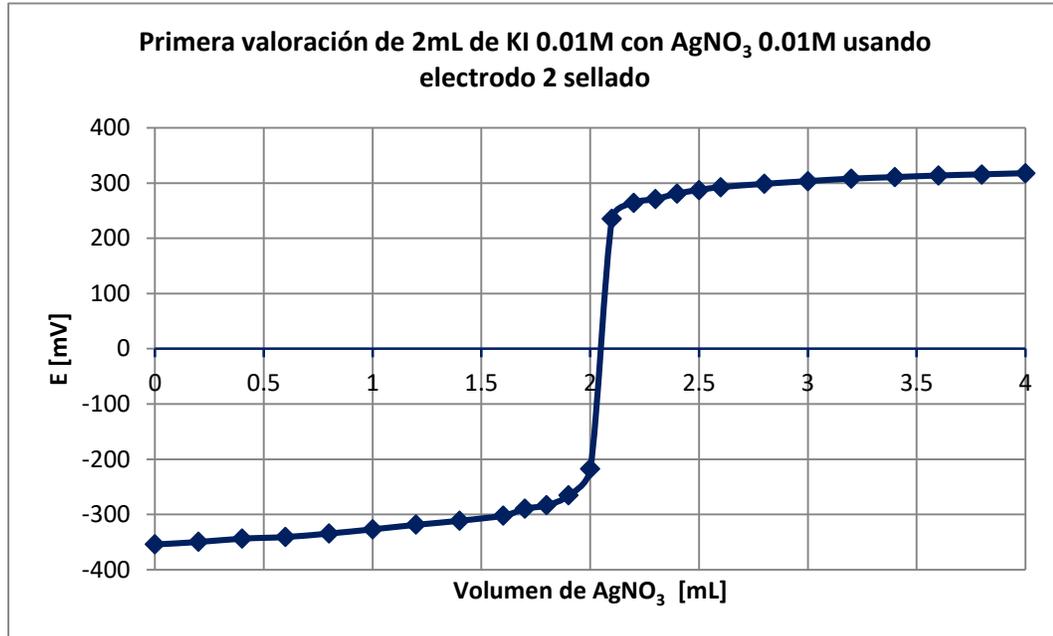
Gráfica 12.-
Estimación de
primera derivada
de la tercera
valoración del
electrodo 1 sellado



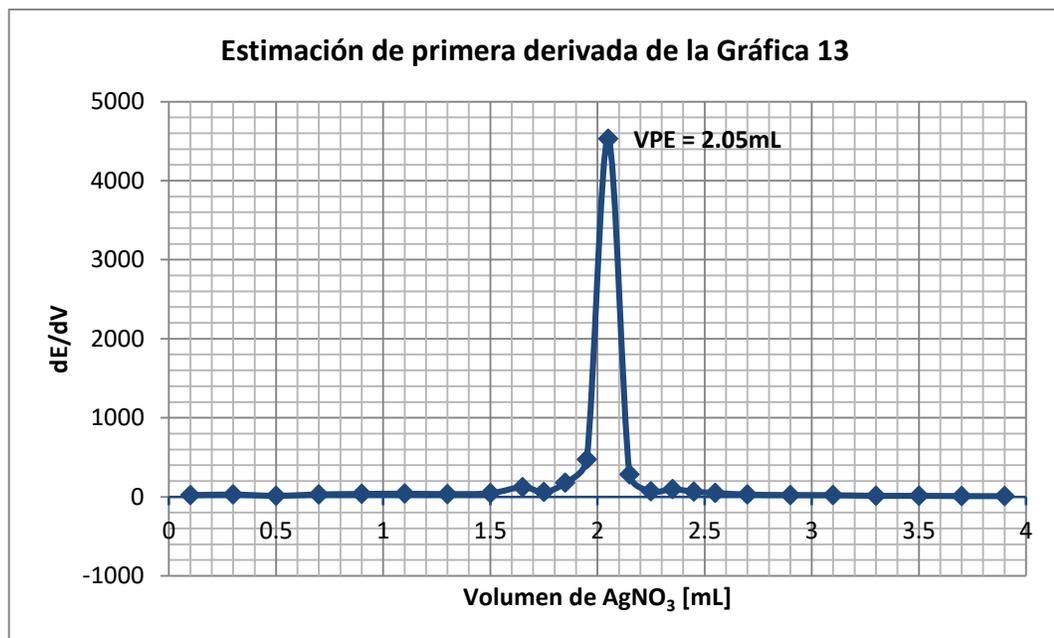
-Electrodo 2

->Primera valoración

Gráfica 13.-
Primera valoración
del electrodo 2
sellado

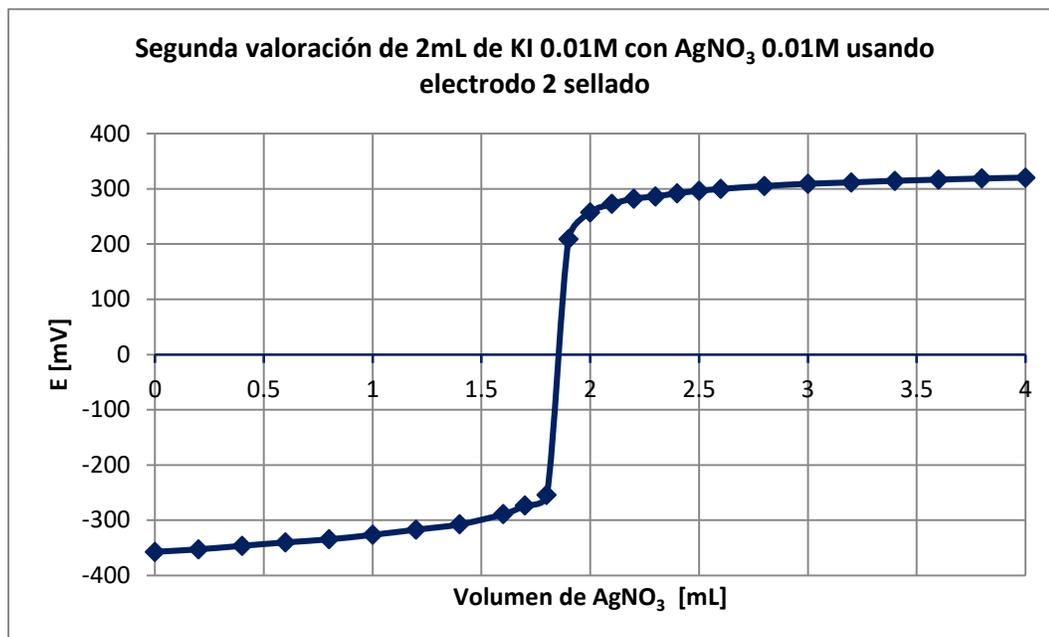


Gráfica 14.-
Estimación de
primera derivada
de la primera
valoración del
electrodo 2 sellado

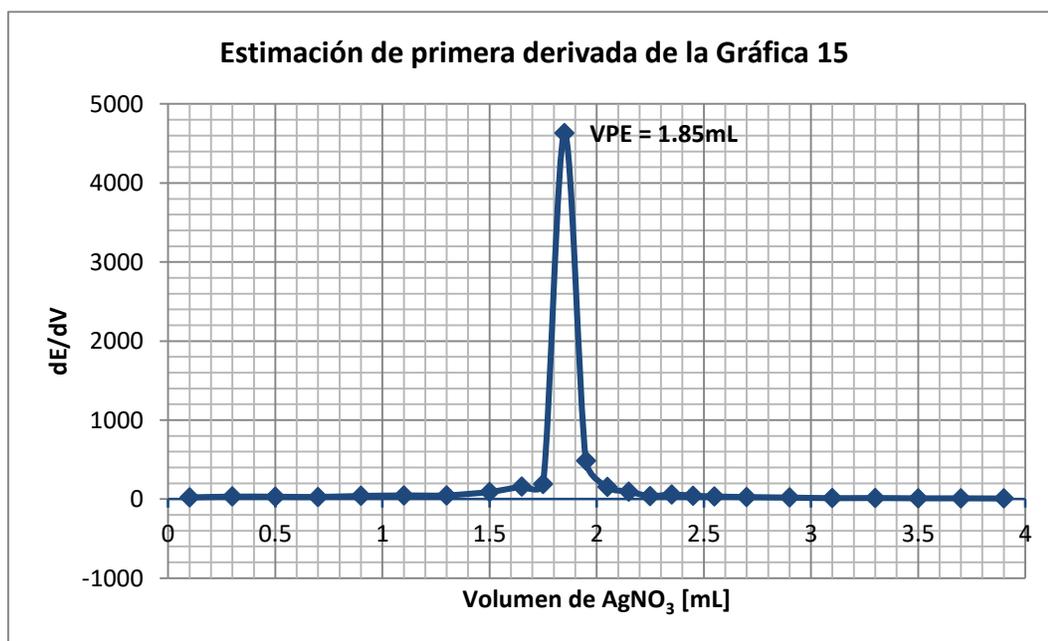


->Segunda valoración

Gráfica 15.-
Segunda valoración del electrodo 2 sellado

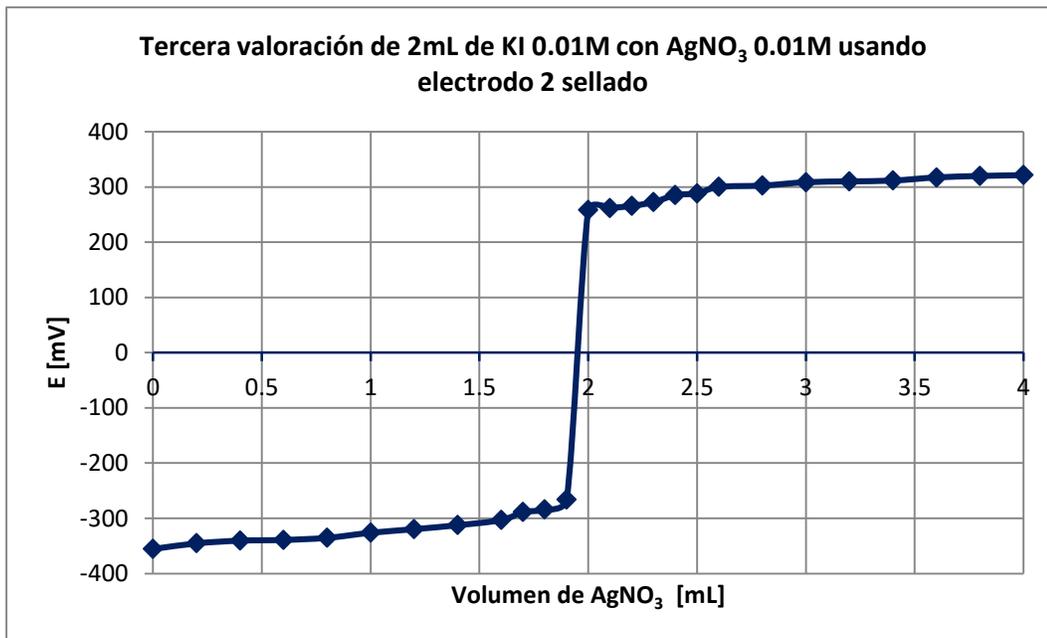


Gráfica 16.-
Estimación de primera derivada de la segunda valoración del electrodo 2 sellado

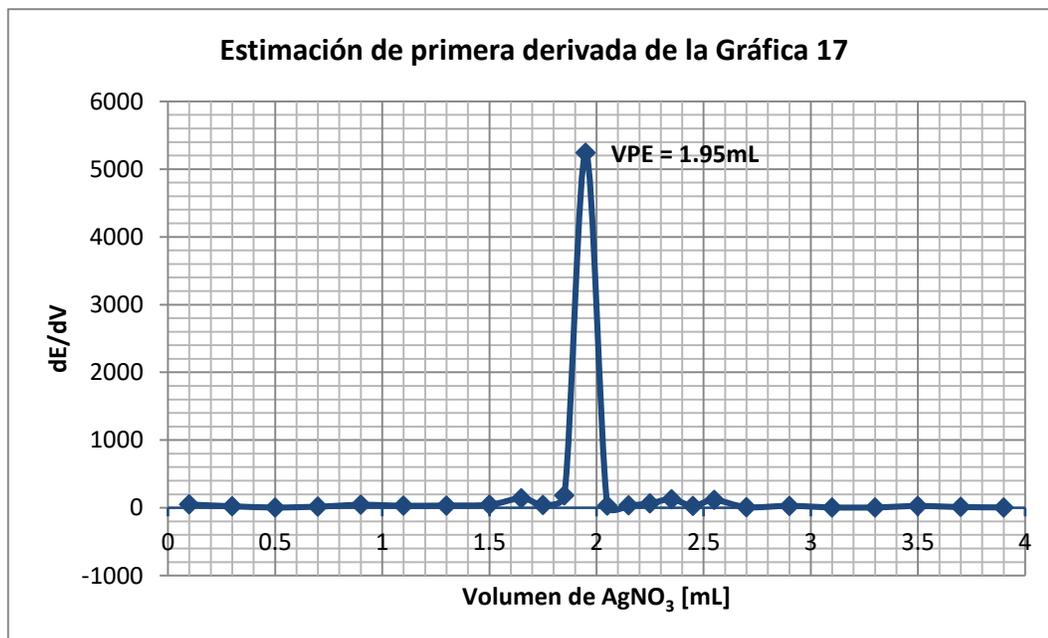


->Tercera valoración

Gráfica 17.-
Tercera valoración
del electrodo 2
sellado



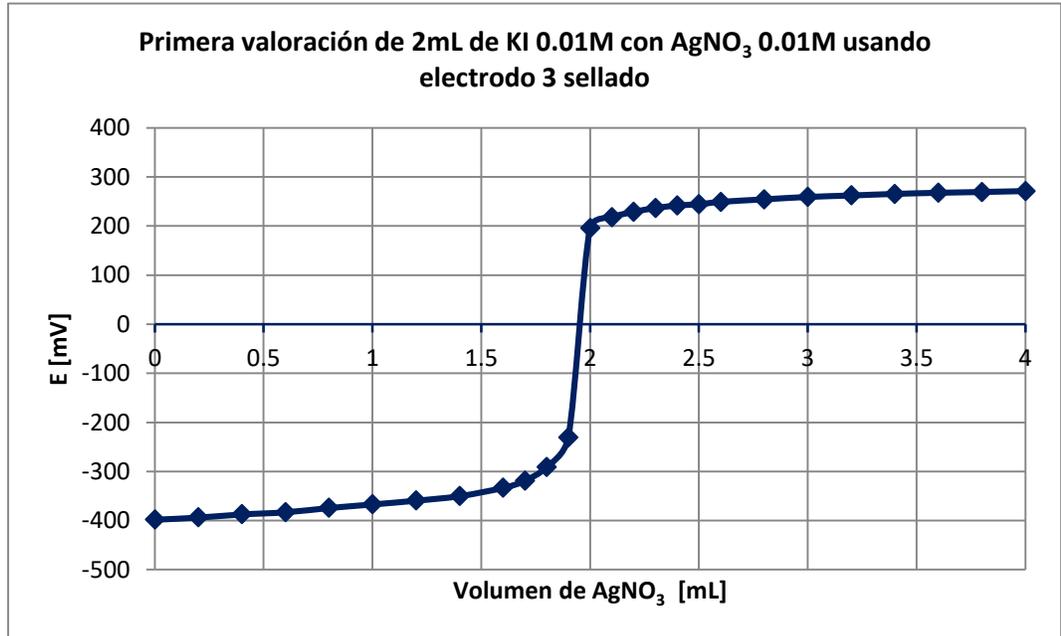
Gráfica 18.-
Estimación de
primera derivada
de la tercera
valoración del
electrodo 2 sellado



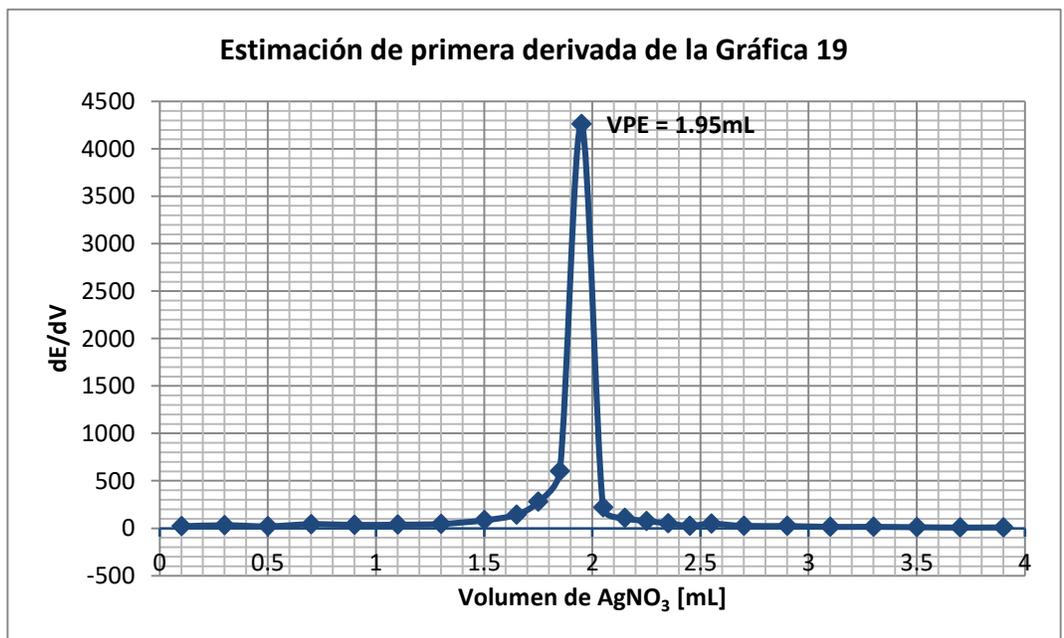
-Electrodo 3

->Primera valoración

Gráfica 19.-
Primera valoración
del electrodo 3
sellado

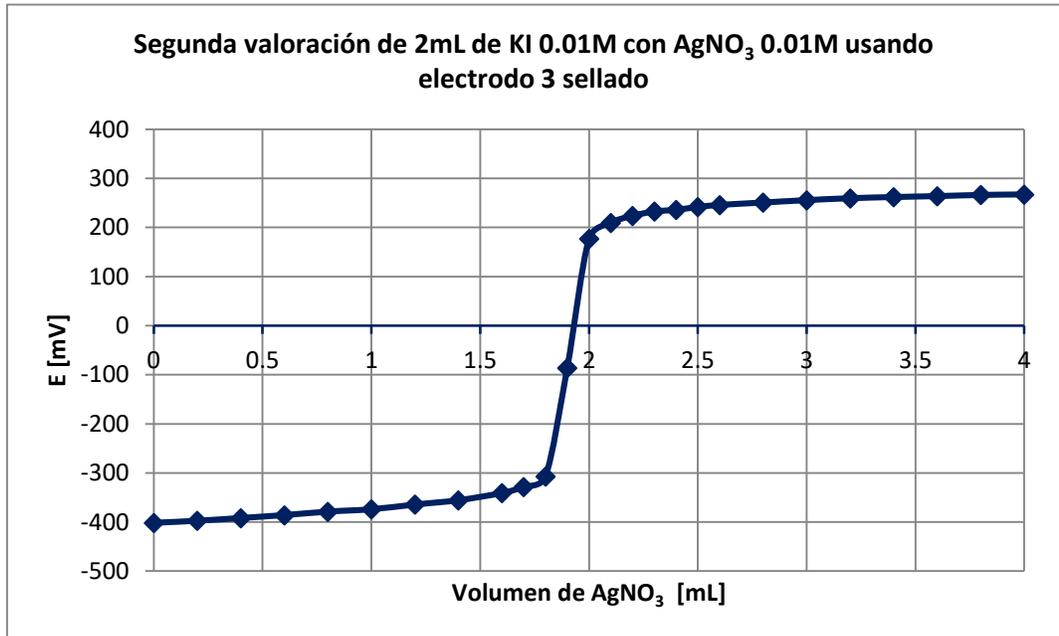


Gráfica 20.-
Estimación de
primera derivada
de la primera
valoración del
electrodo 3 sellado

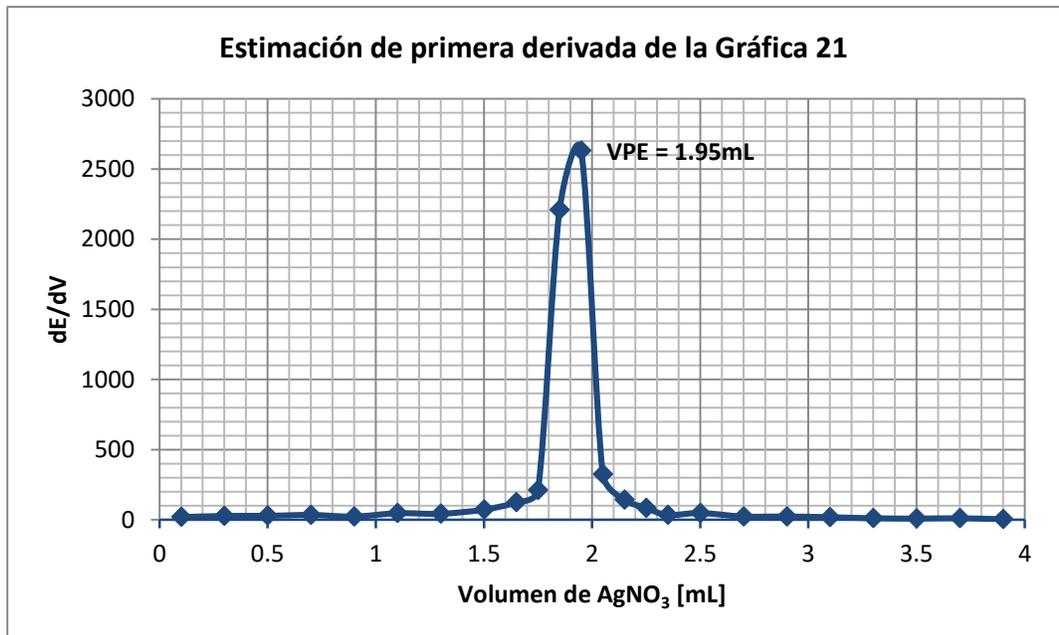


->Segunda valoración

Gráfica 21.-
Segunda
valoración del
electrodo 3 sellado

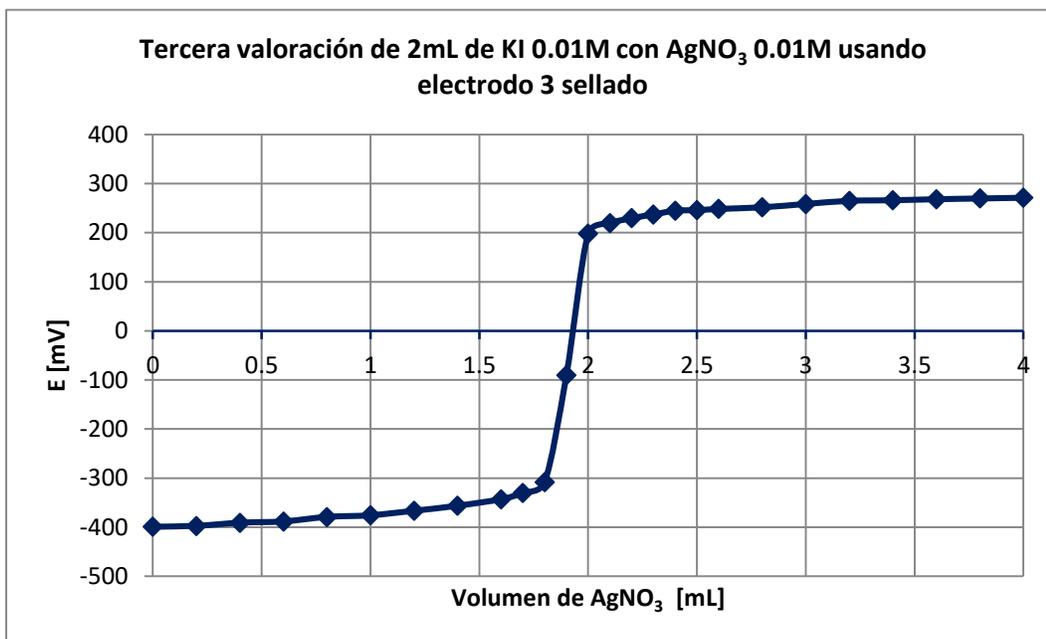


Gráfica 22.-
Estimación de
primera derivada
de la segunda
valoración del
electrodo 3 sellado

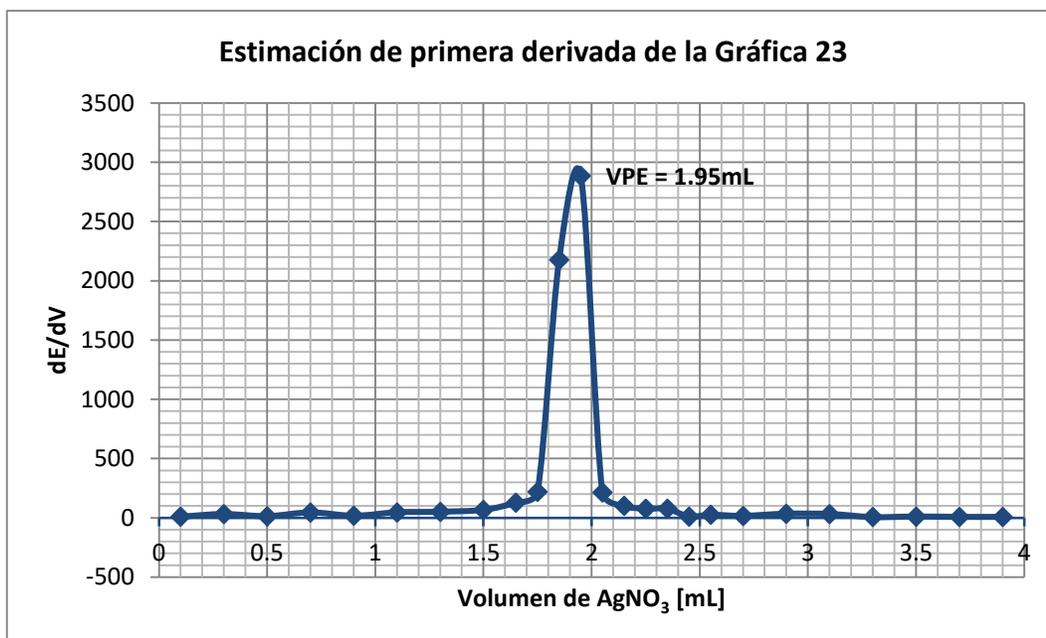


->Tercera valoración

Gráfica 23.-
Tercera valoración
del electrodo 3
sellado



Gráfica 24.-
Estimación de
primera derivada
de la tercera
valoración del
electrodo 3 sellado

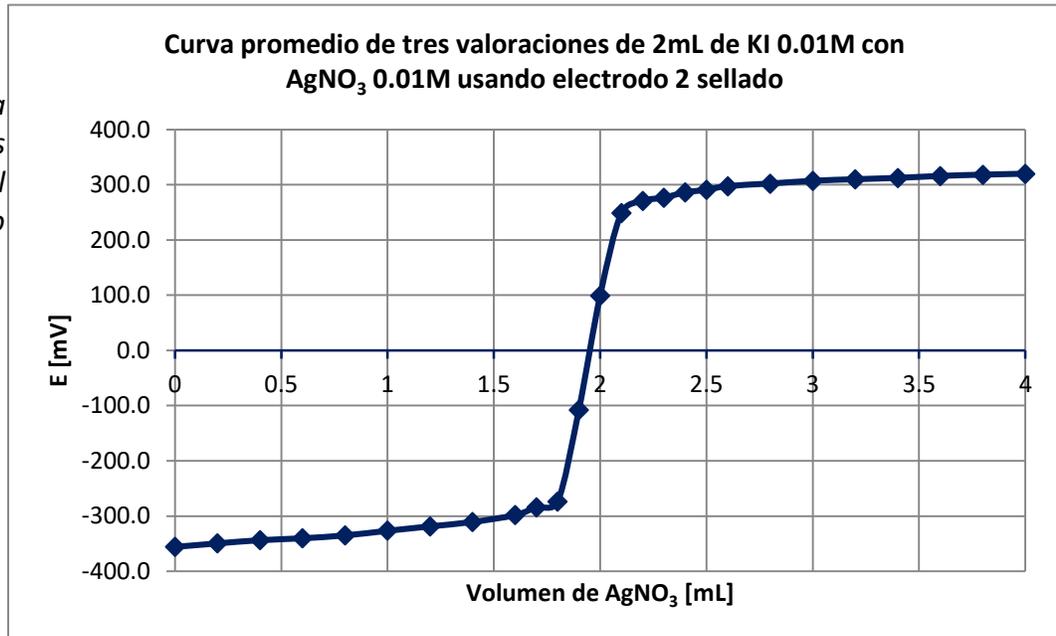


ANEXO III

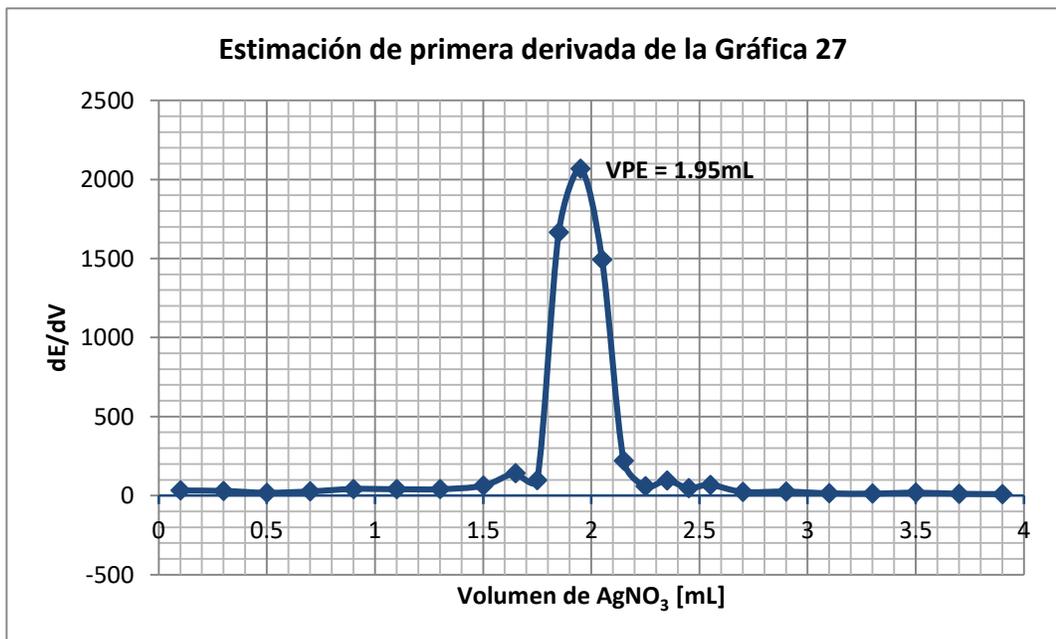
- Curvas promedio de tres valoraciones para los electrodos 2 y 3 sellados.

-Electrodo 2

Gráfica 27.- Curva promedio de tres valoraciones del electrodo 2 sellado

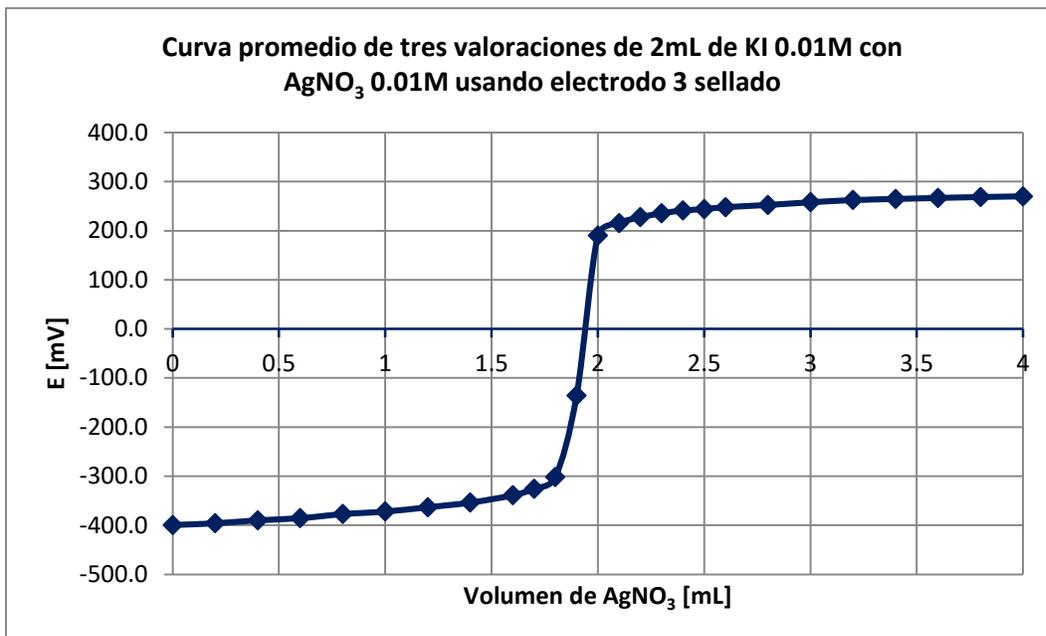


Gráfica 28.- Estimación de primera derivada de curva promedio del electrodo 2

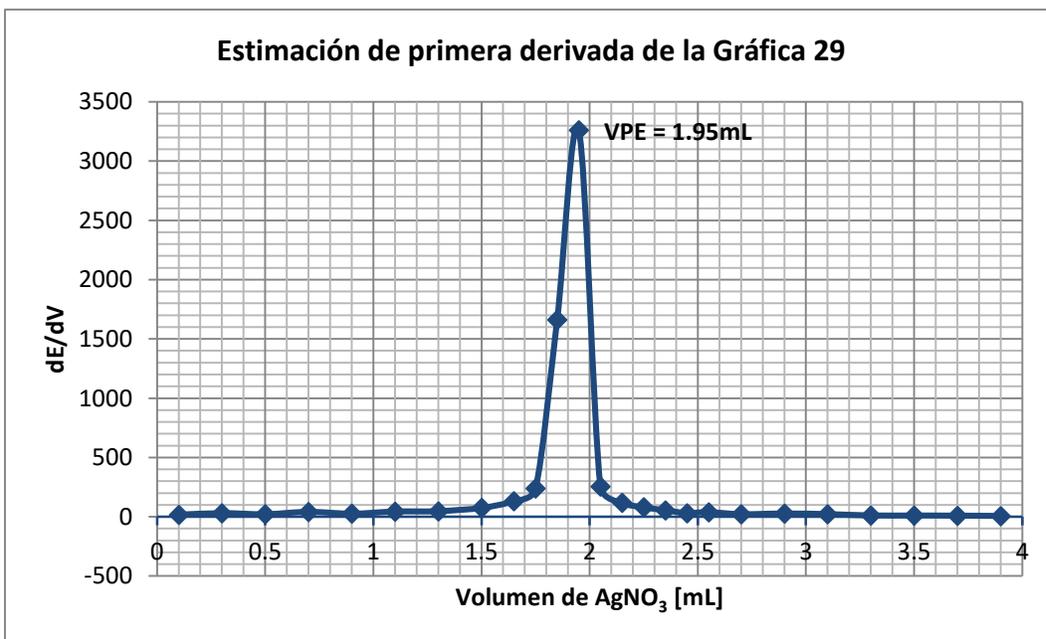


-Electrodo 3

Gráfica 29.- Curva promedio de tres valoraciones del electrodo 3 sellado



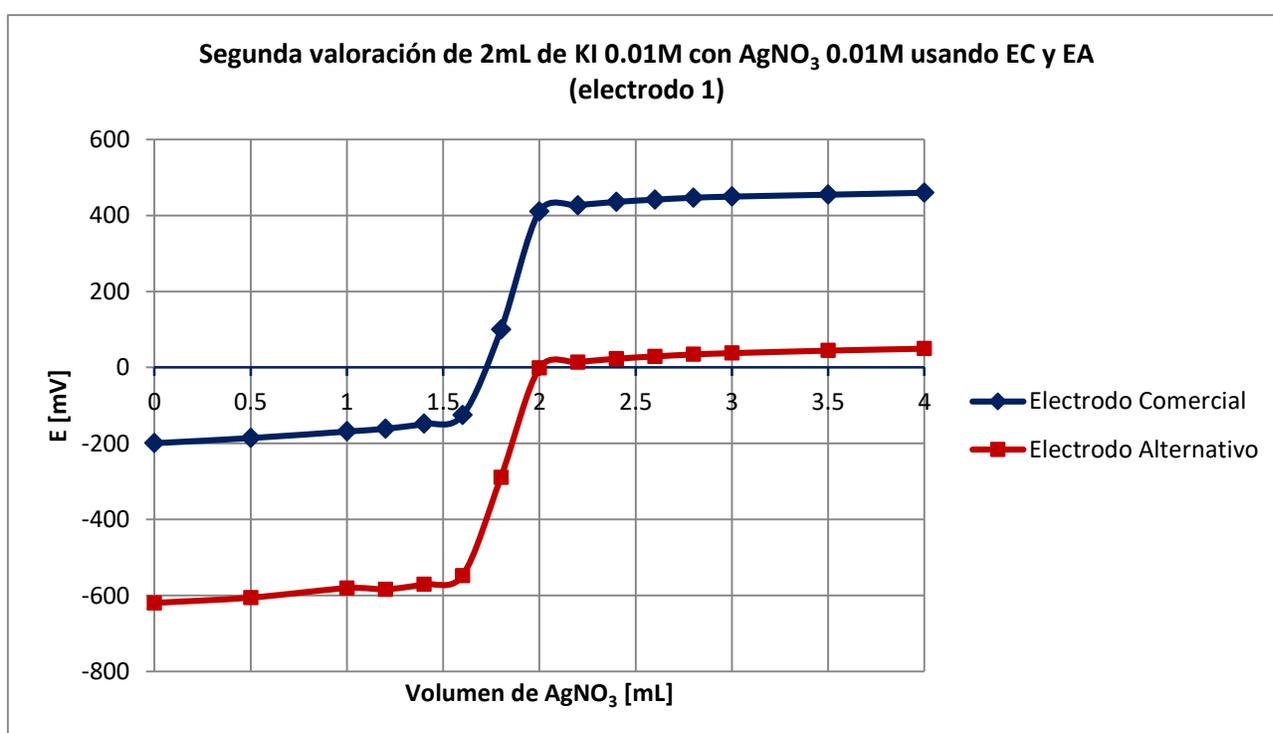
Gráfica 30.- Estimación de primera derivada de curva promedio del electrodo 3



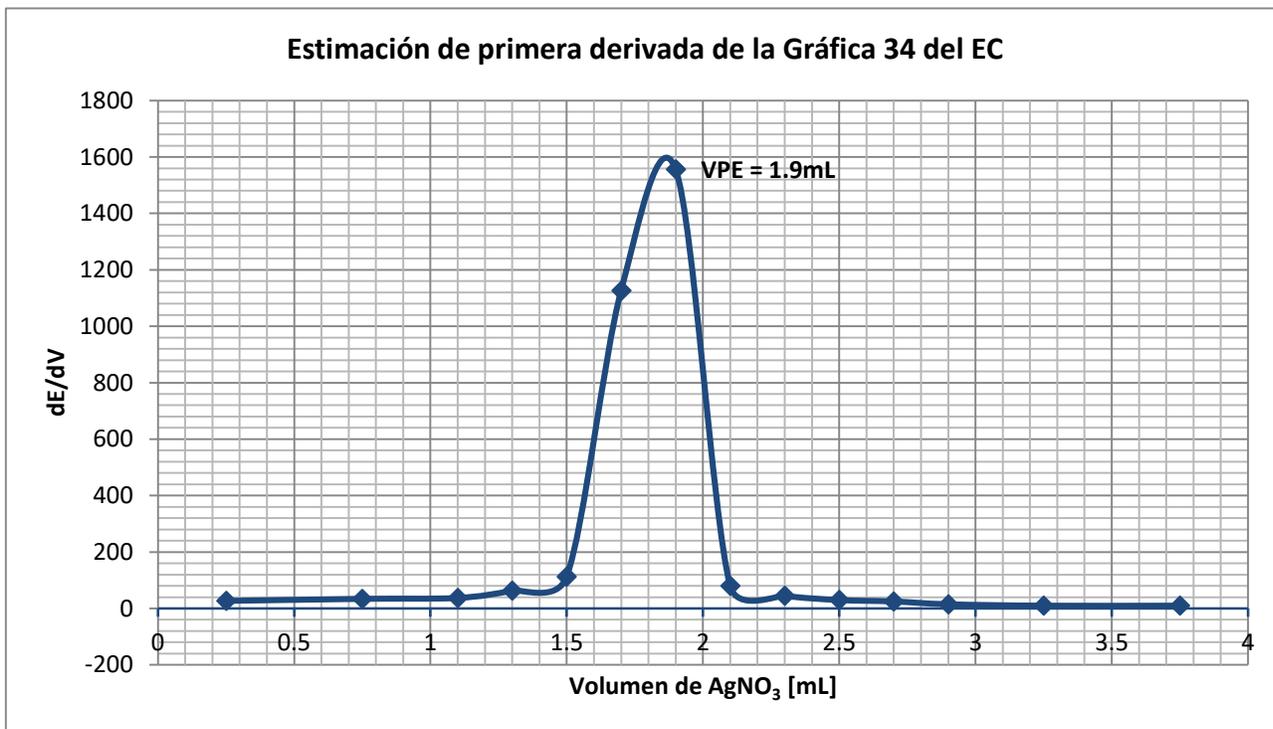
ANEXO IV

VI.1 Valoración de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO₃ 0.01M (estandarizado) usando el microelectrodo alternativo y el electrodo comercial

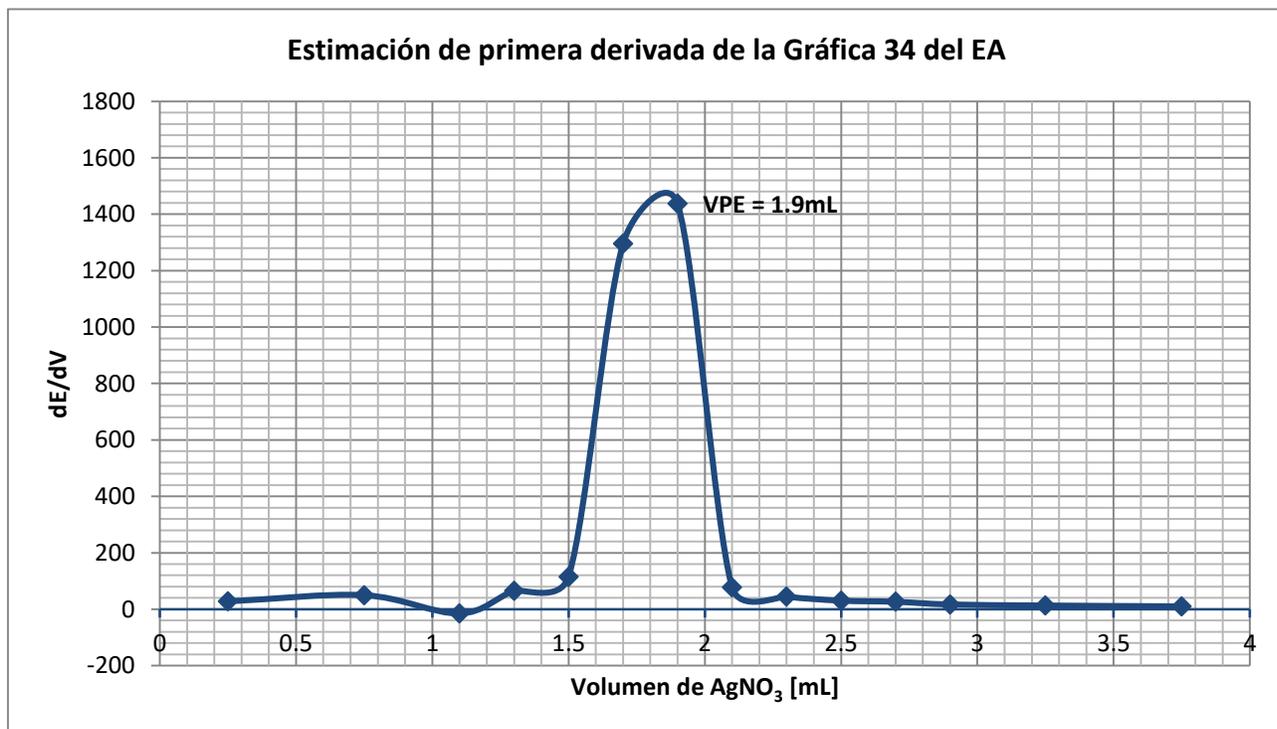
-Electrodo 1



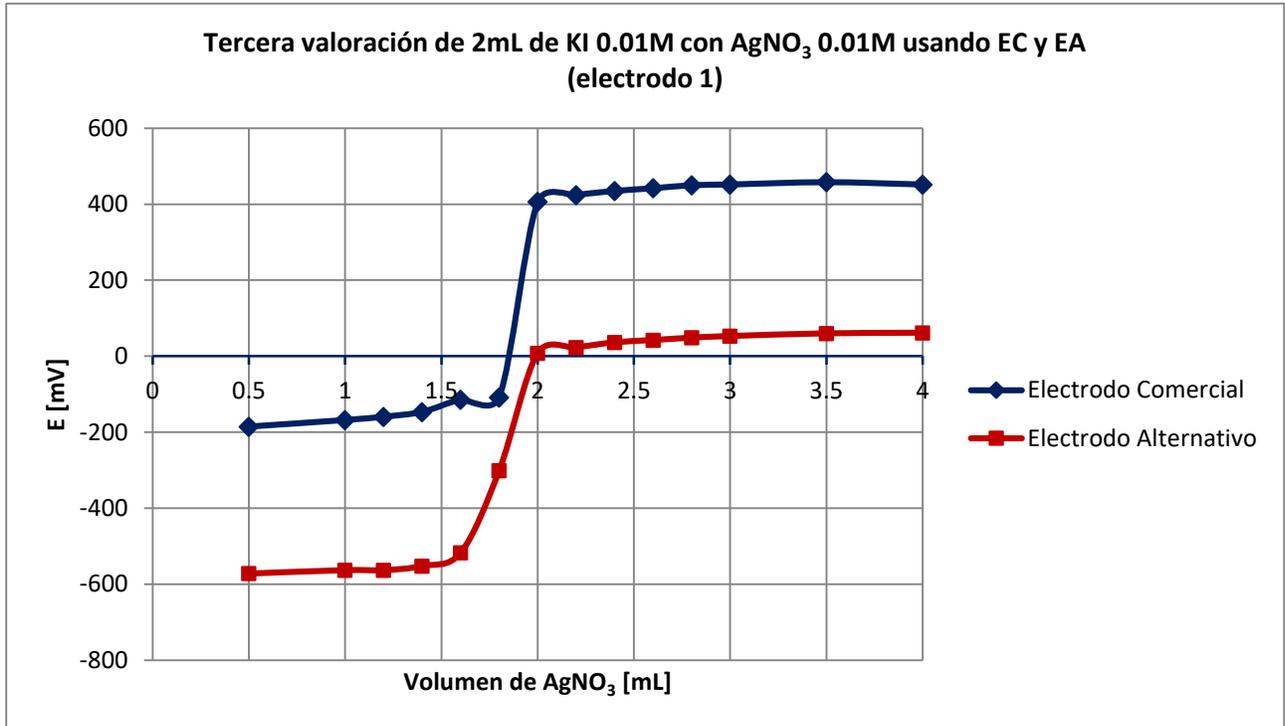
Gráfica 34.-Segunda valoración del EC y EA



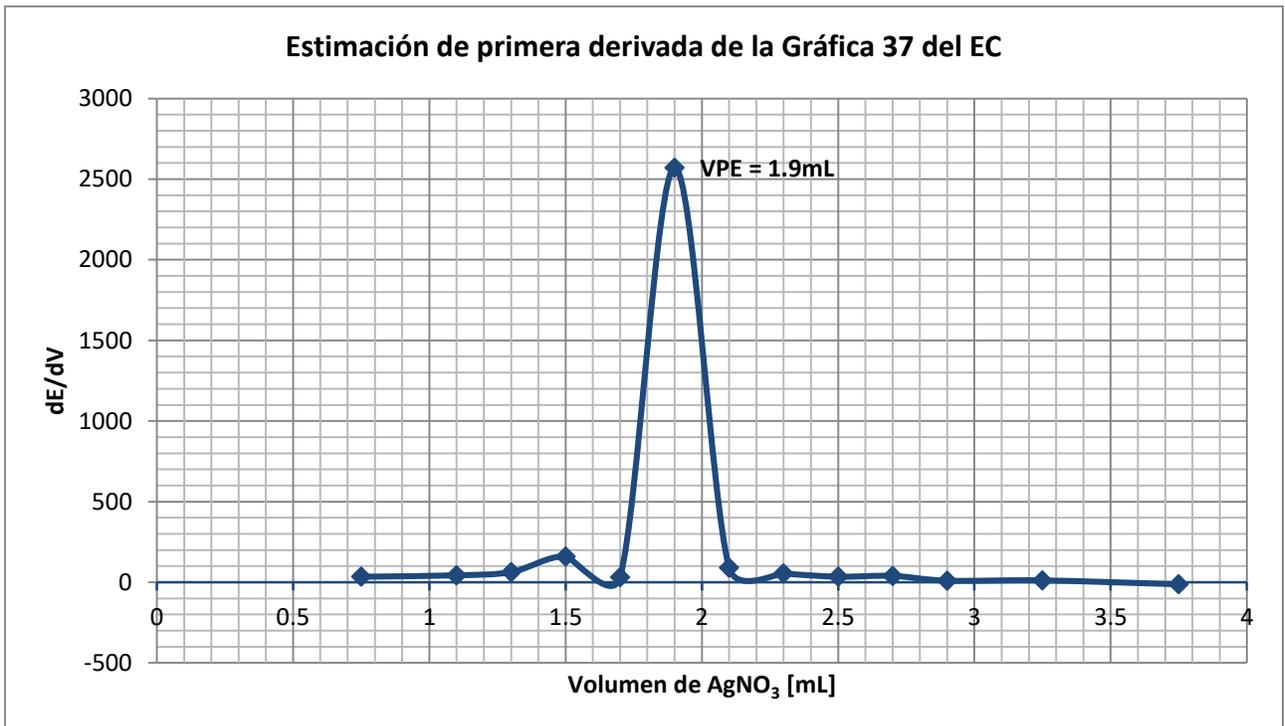
Gráfica 35.- Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EC



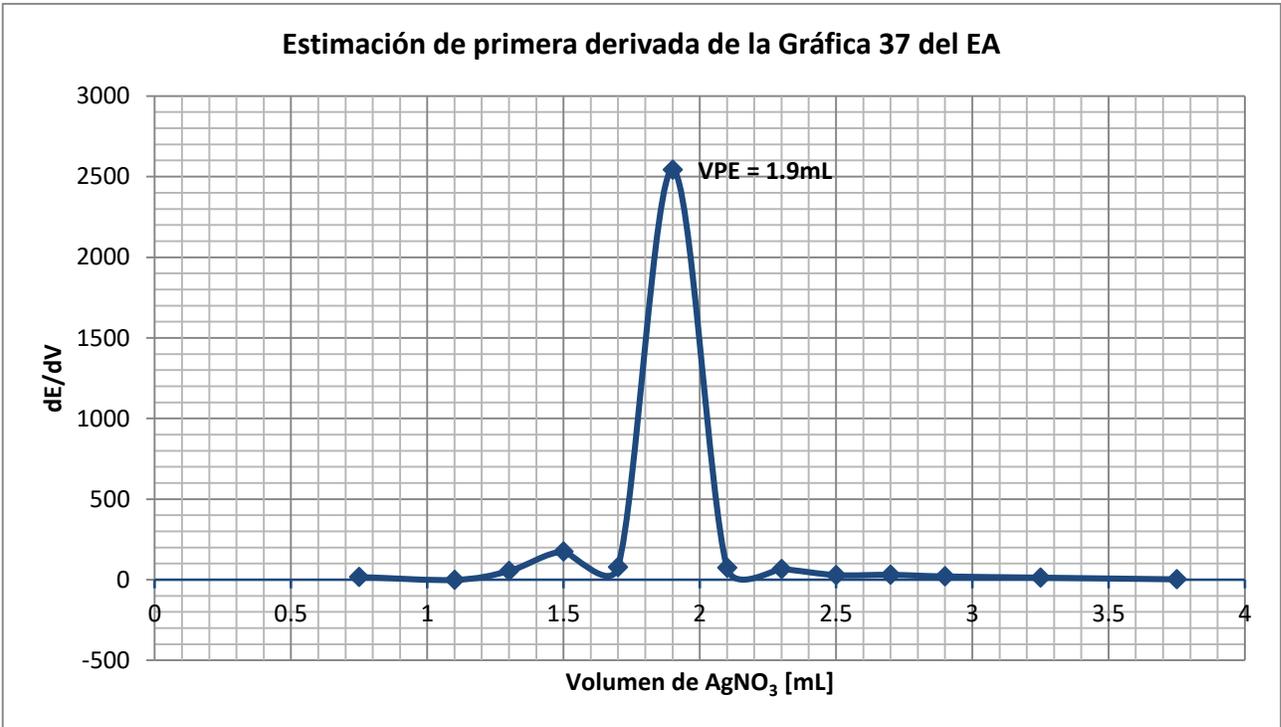
Gráfica 36.- Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EA



Gráfica 37.- Tercera valoración del EC y EA

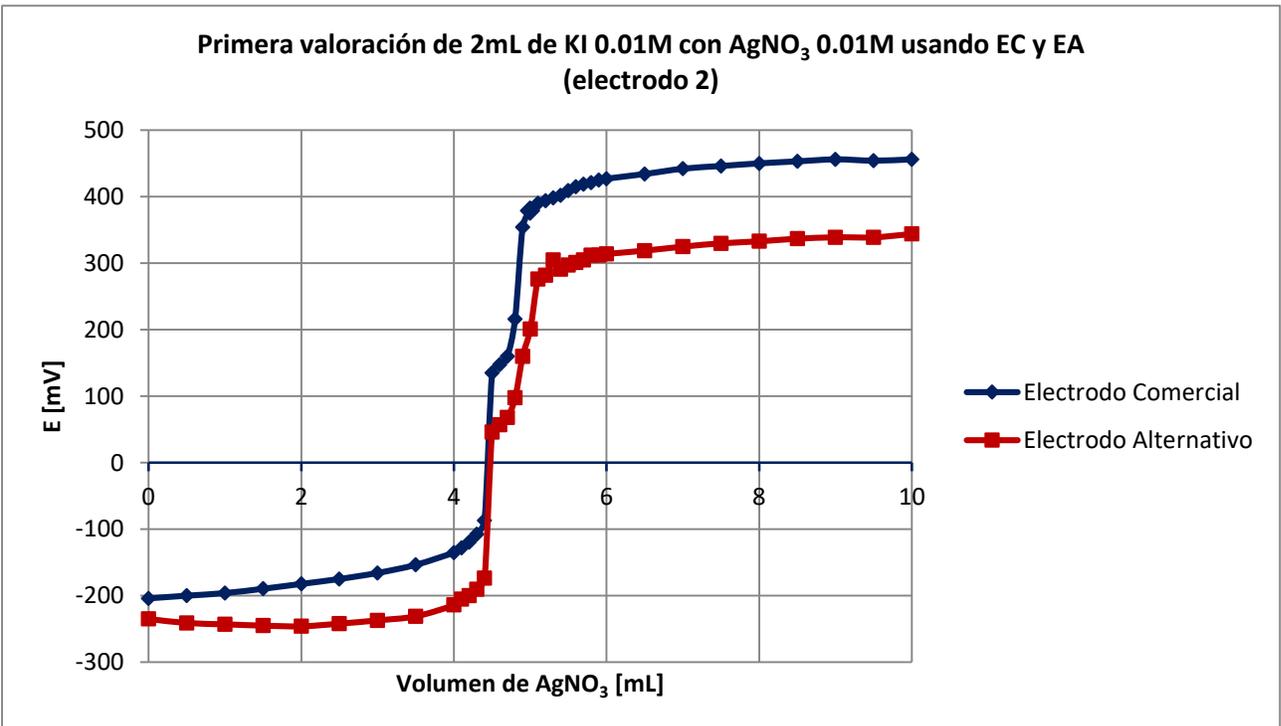


Gráfica 38.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EC

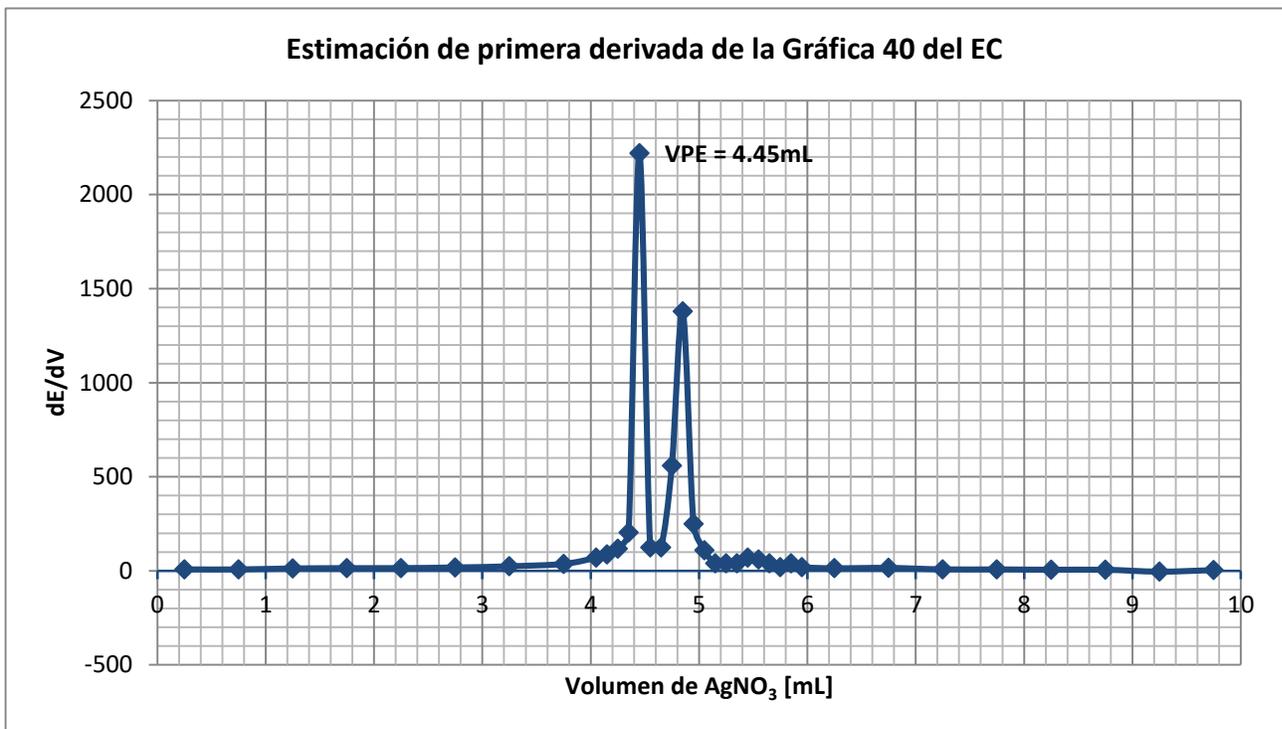


Gráfica 39.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EA

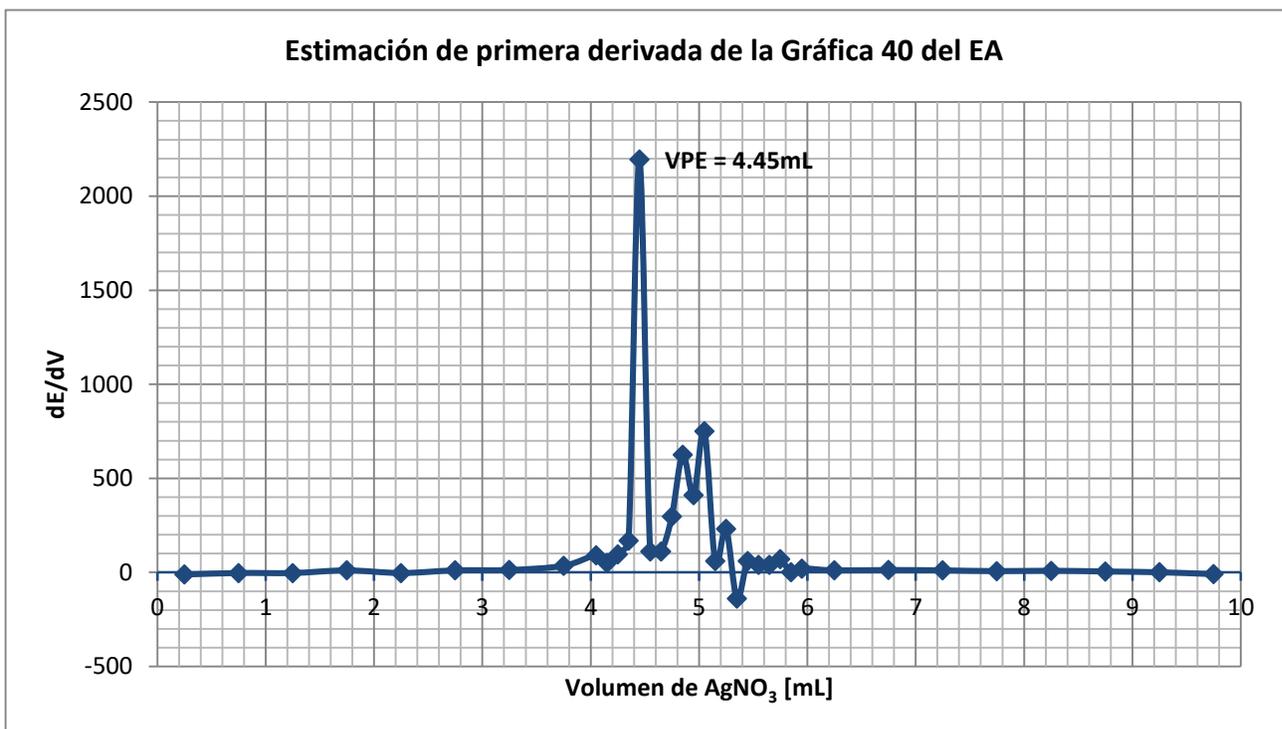
-Electrodo 2



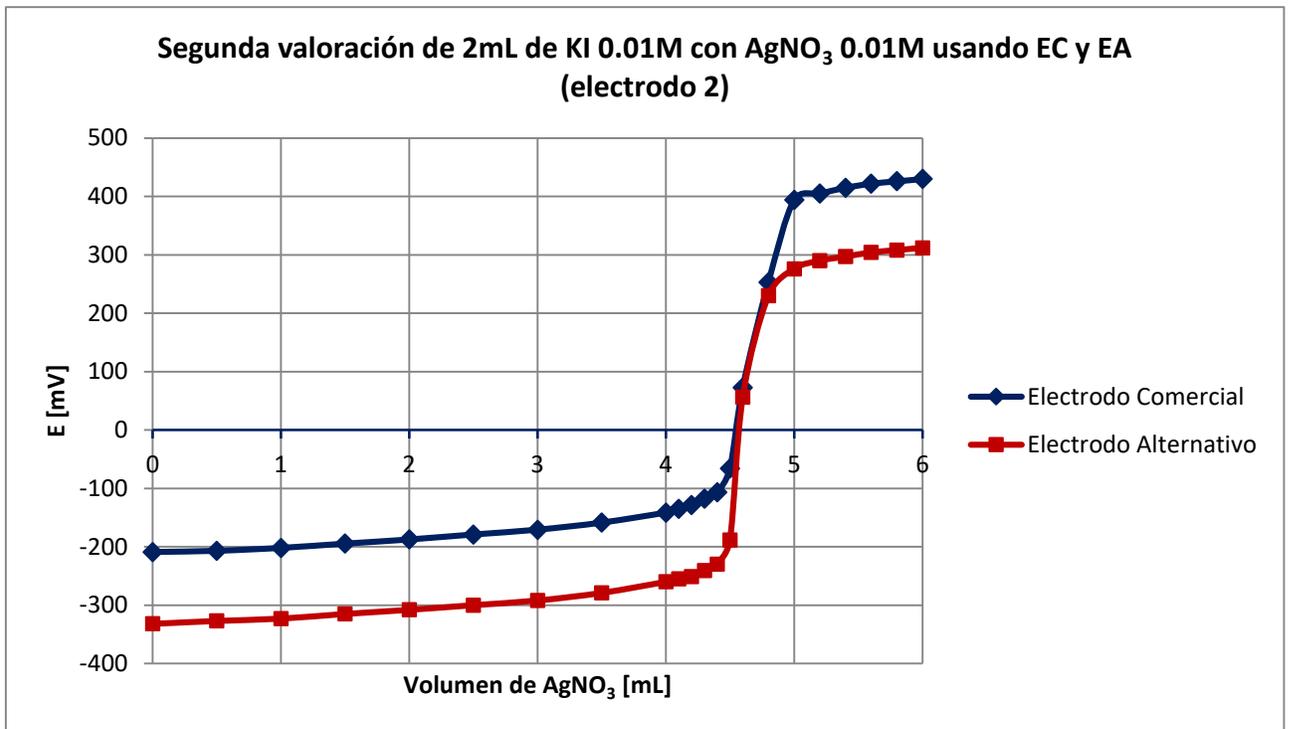
Gráfica 40.- Primera valoración del EC y EA



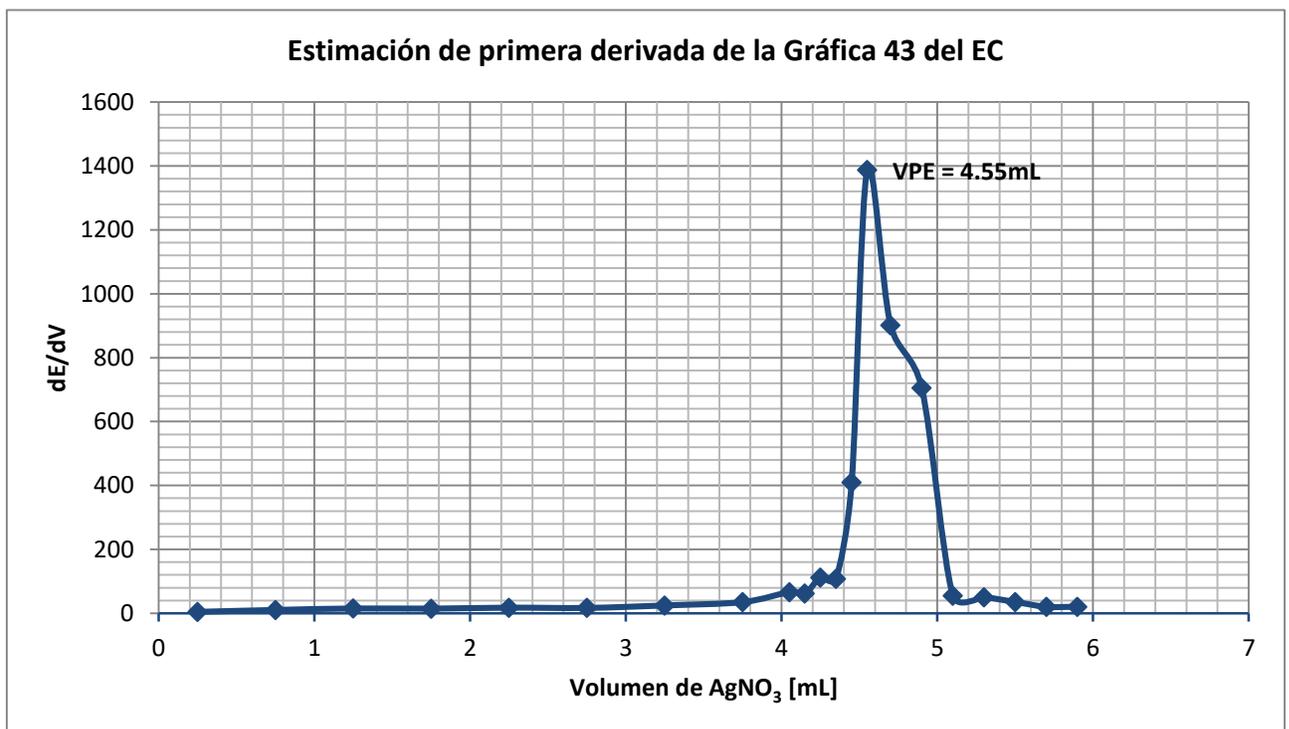
Gráfica 41.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EC



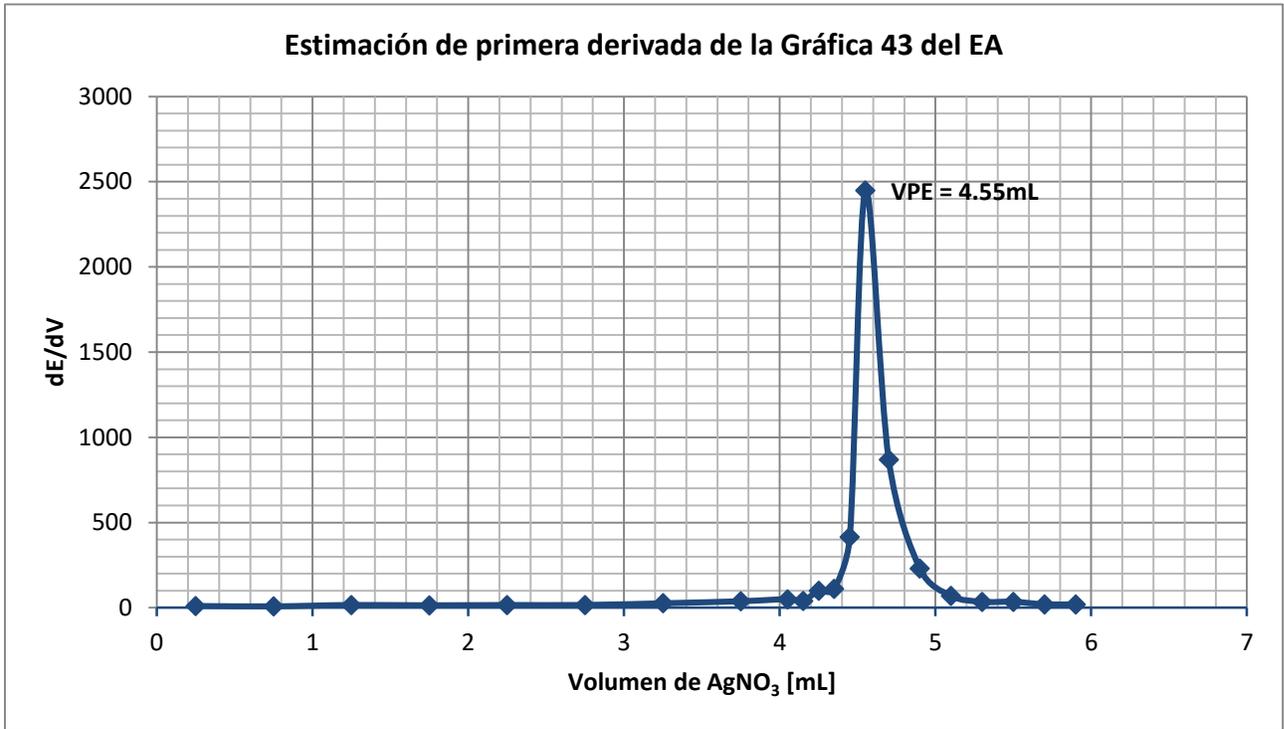
Gráfica 42.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EA



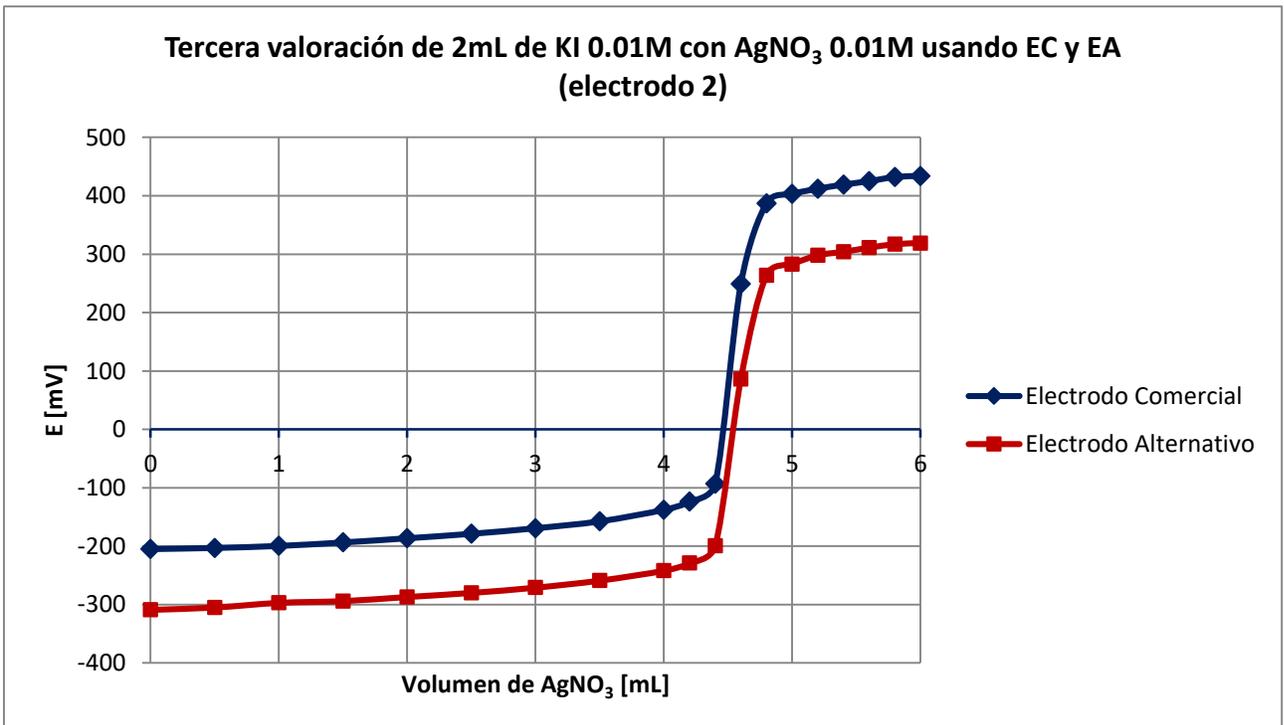
Gráfica 43.- Segunda Valoración del EC y EA



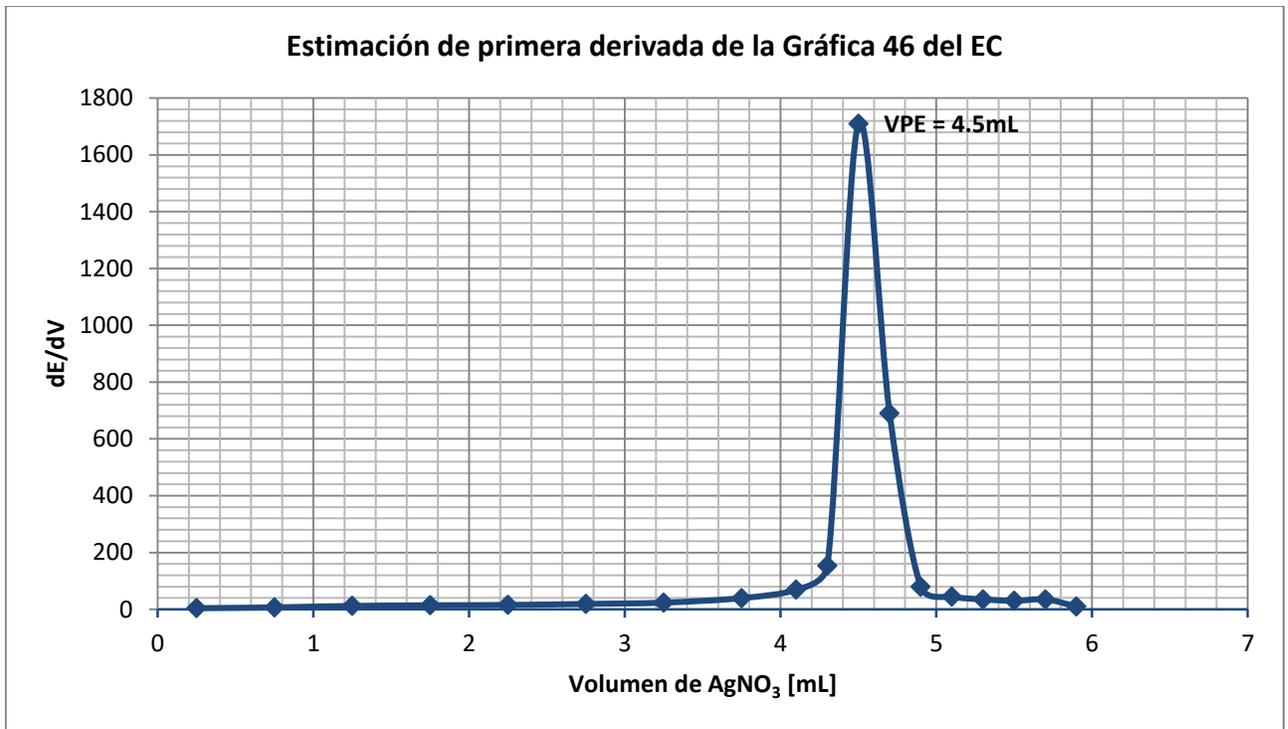
Gráfica 44.- Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EC



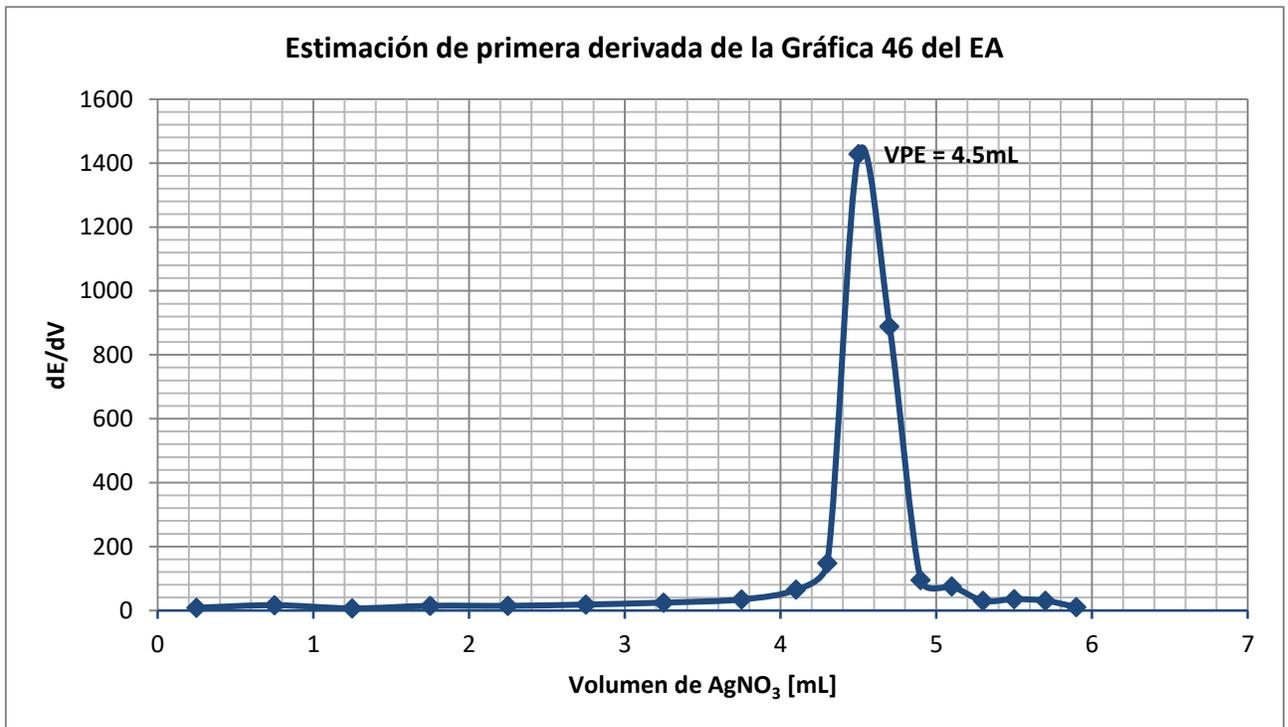
Gráfica 45.- Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EA



Gráfica 46.- Tercera valoración del EC y EA

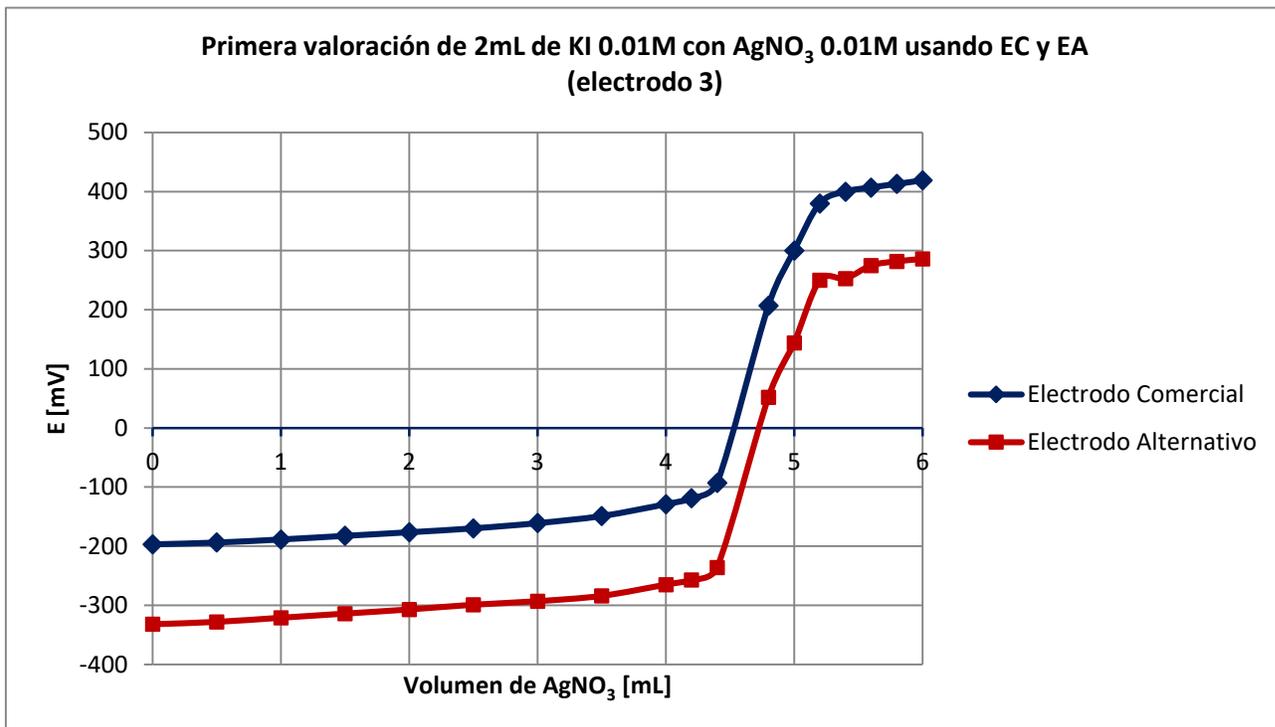


Gráfica 47.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EC

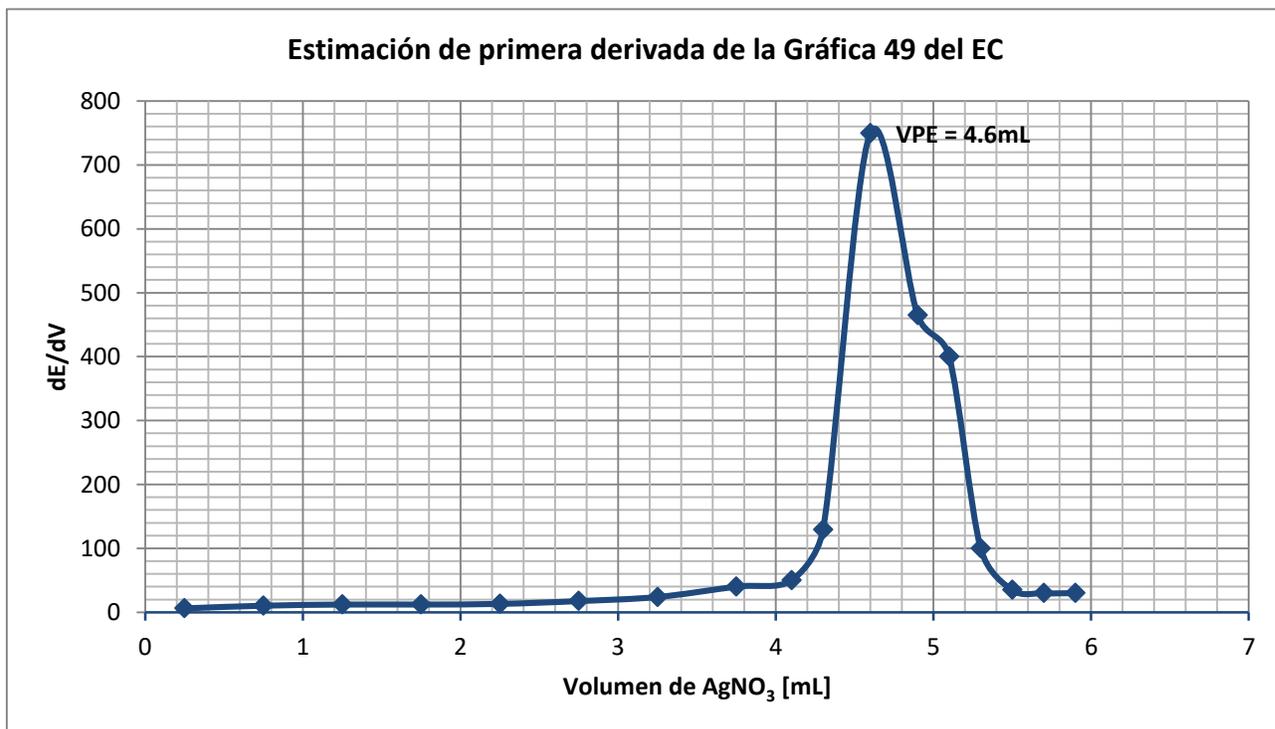


Gráfica 48.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EA

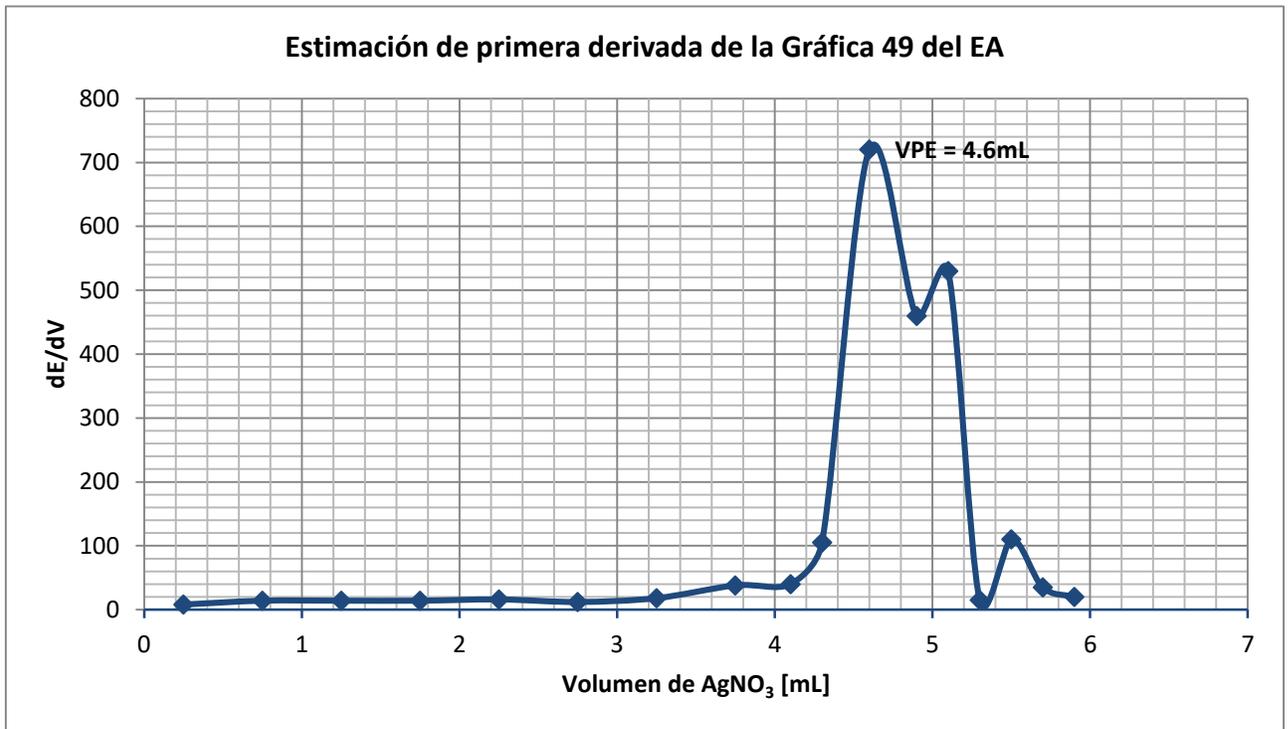
-Electrodo 3



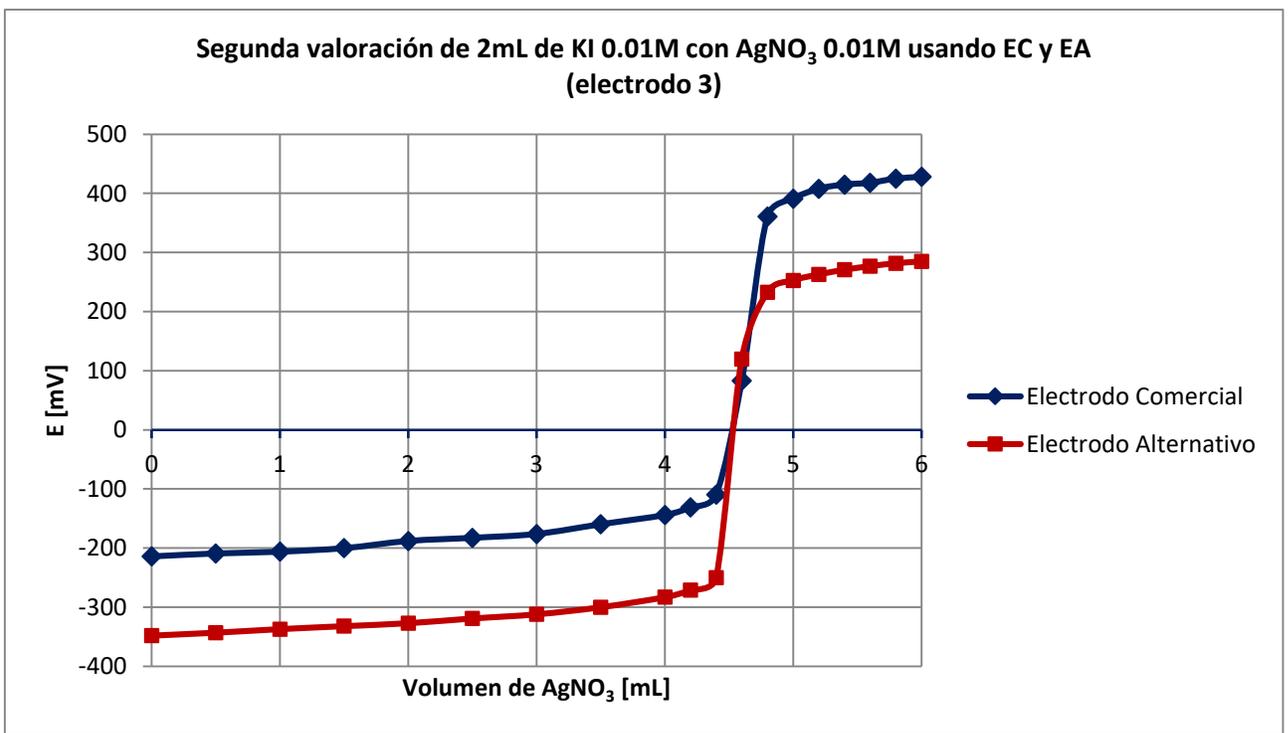
Gráfica 49.- Primera valoración del EC y EA



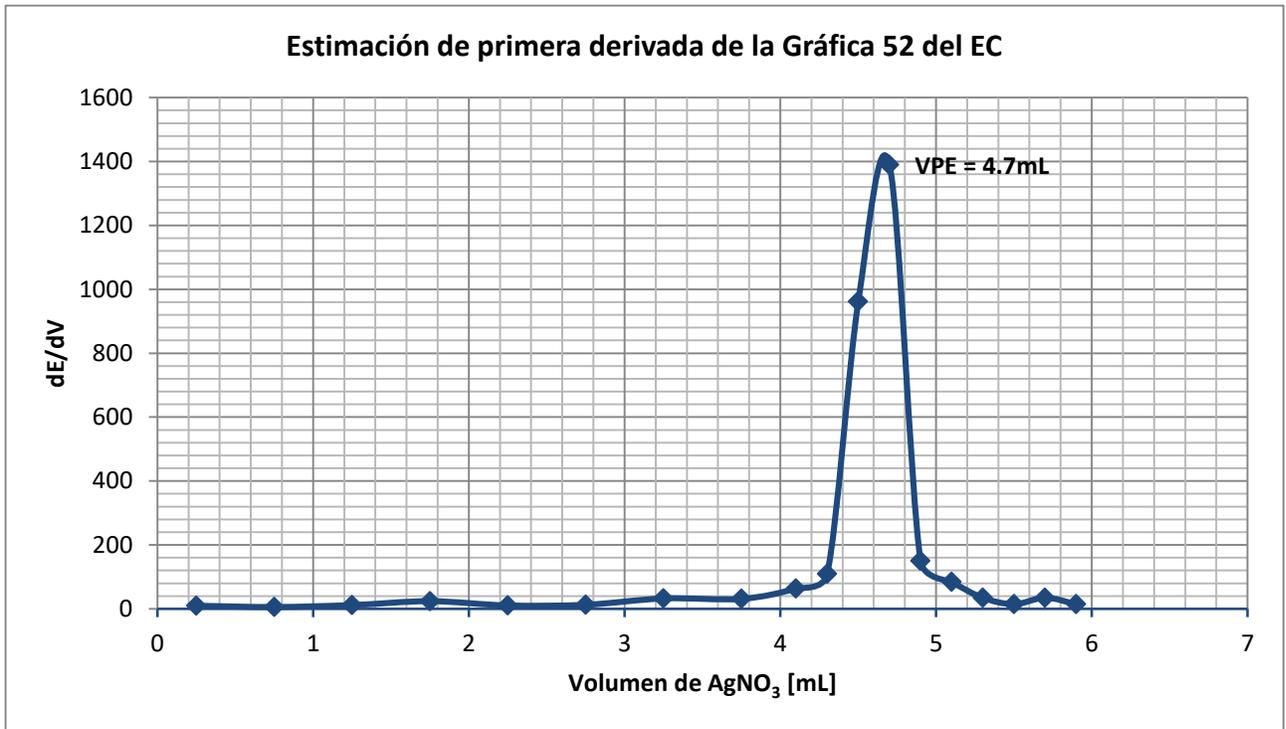
Gráfica 50.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EC



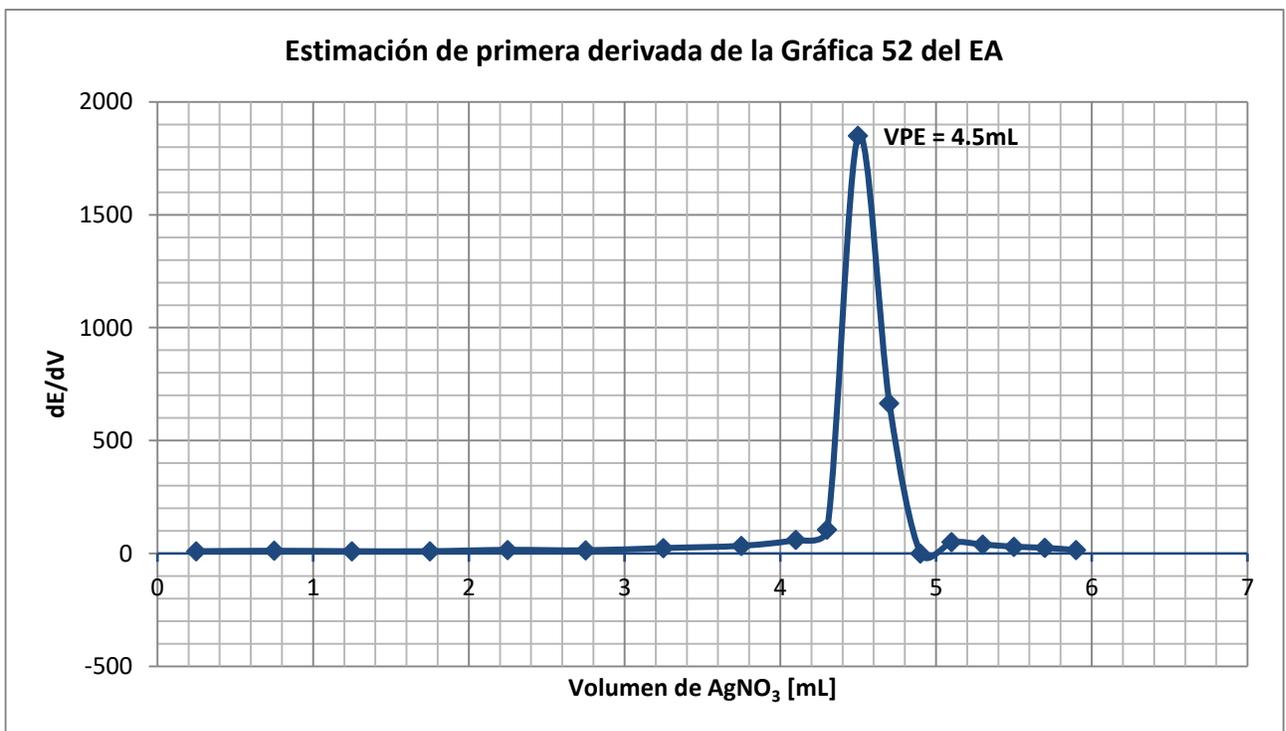
Gráfica 51.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EA



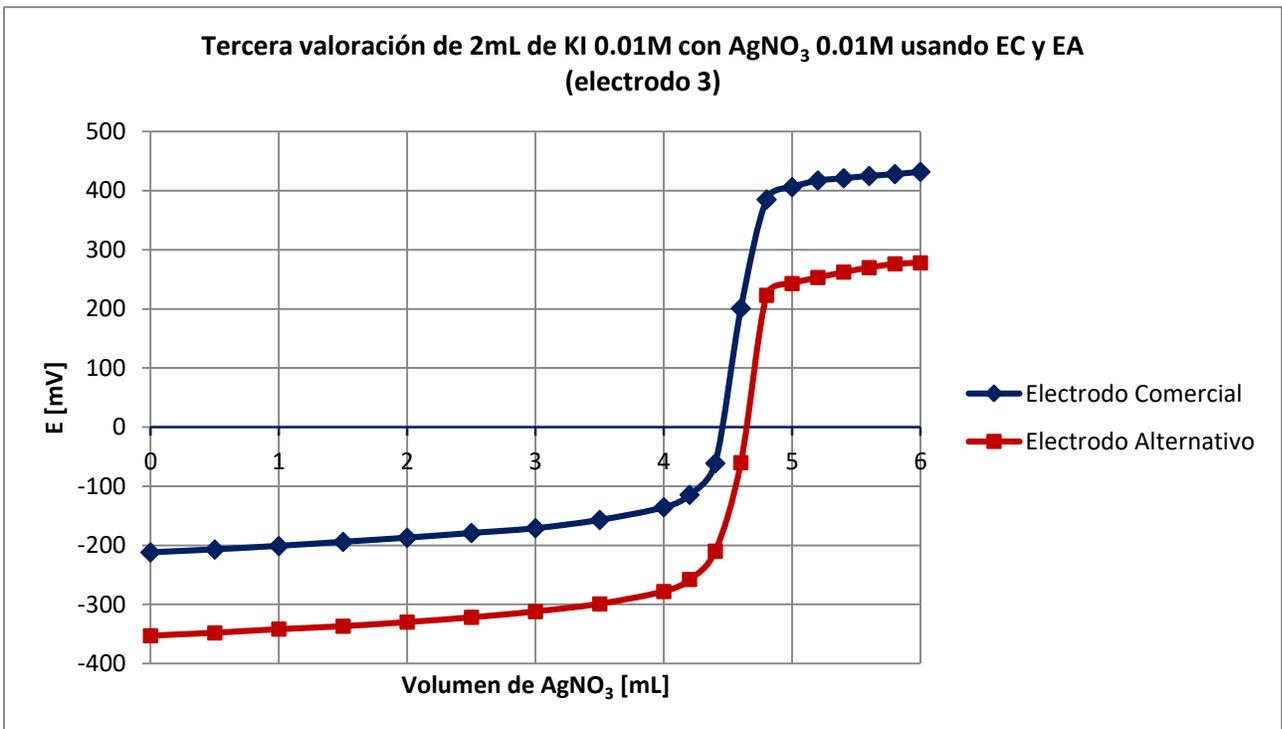
Gráfica 52.- Segunda valoración del EC y EA



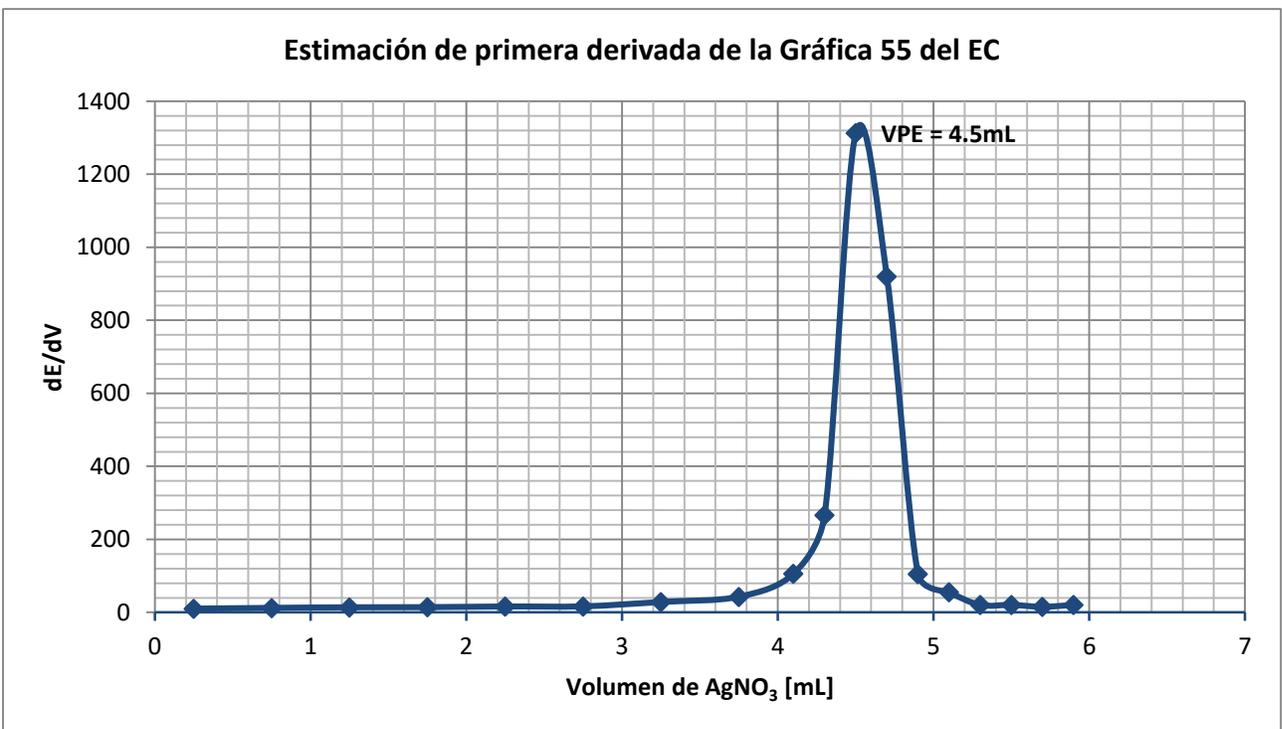
Gráfica 53.- Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EC



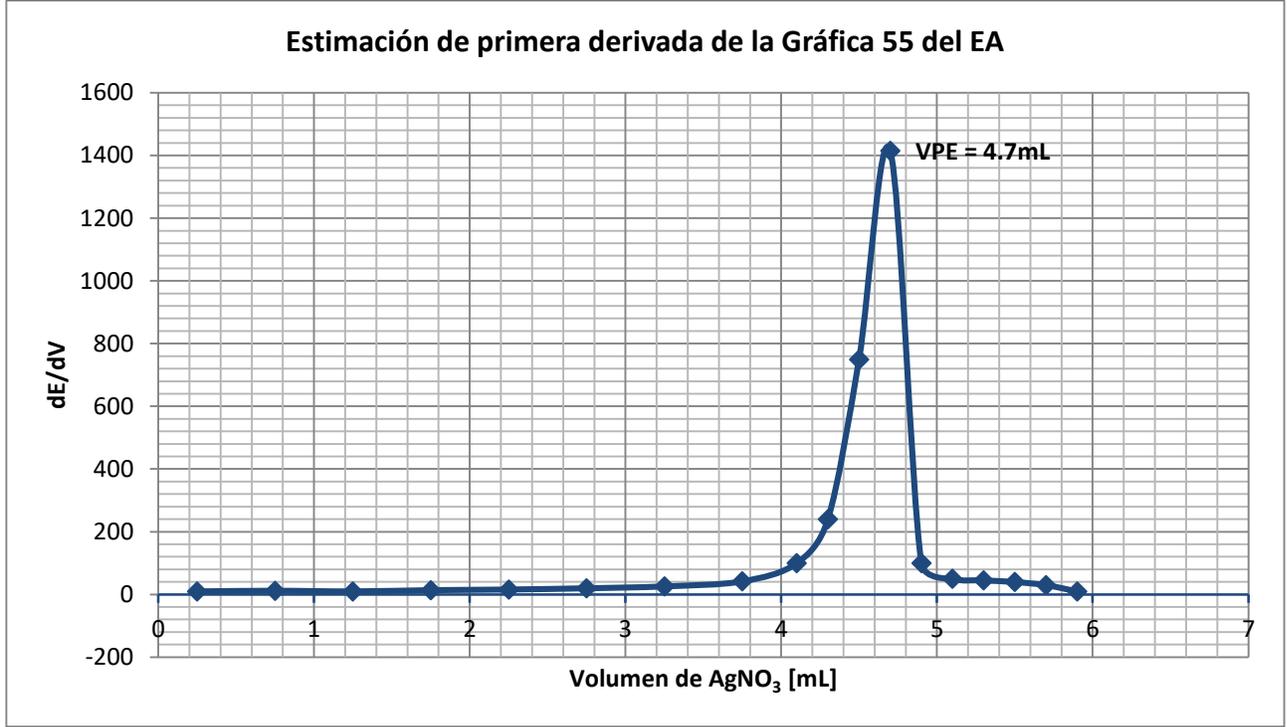
Gráfica 54.- Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EA



Gráfica 55.- Tercera valoración del EC y EA



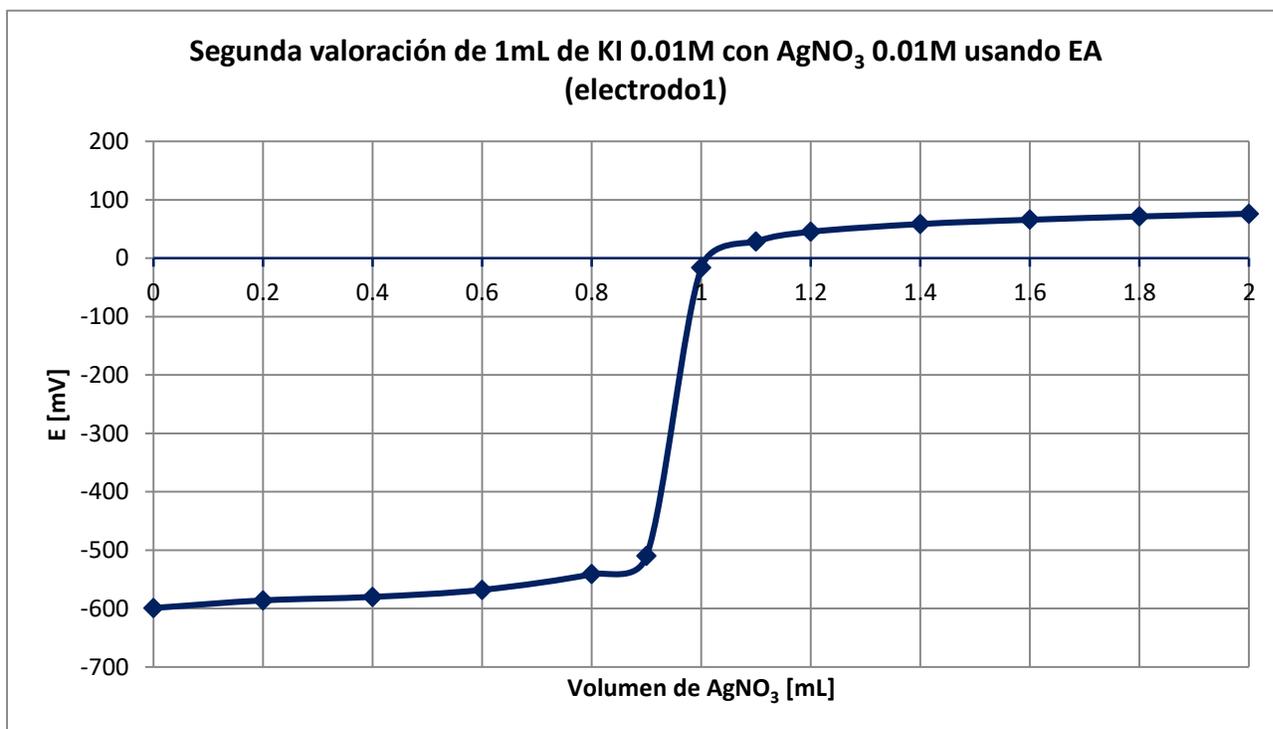
Gráfica 56.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EC



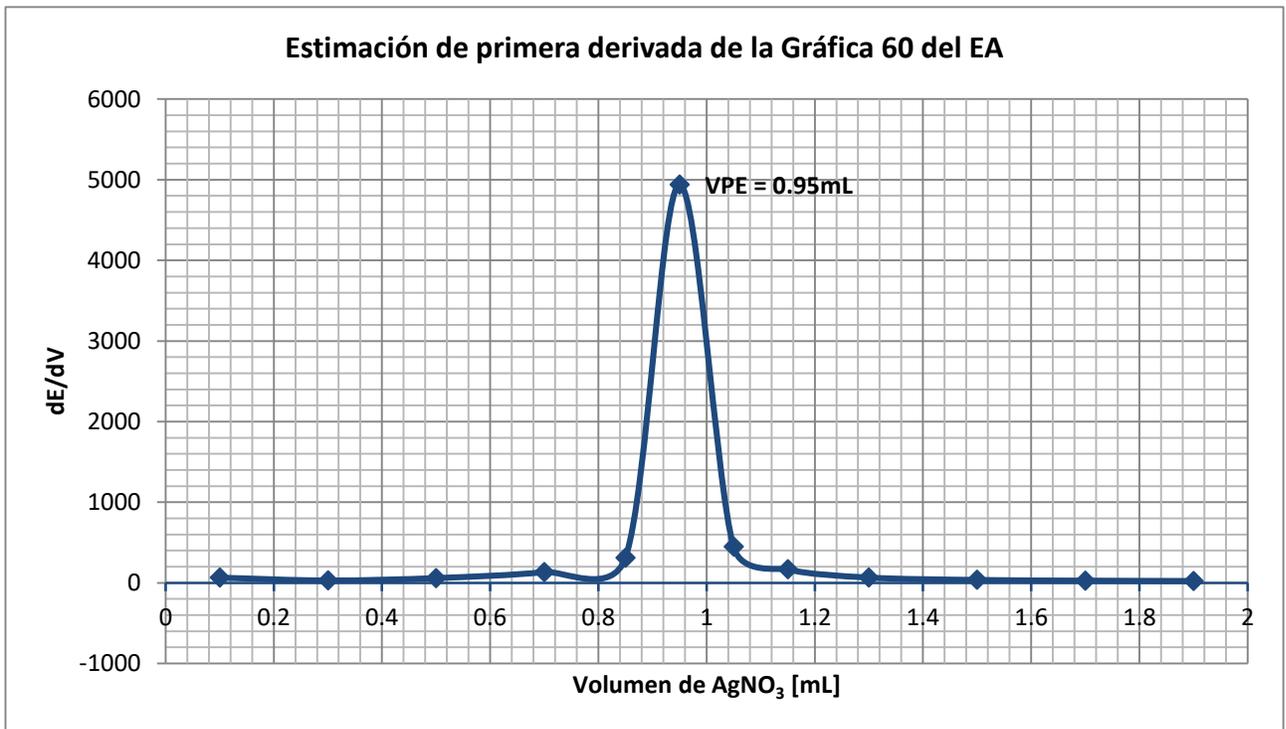
Gráfica 57.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EA

VI.2 Valoración de 1mL de KI 0.01M (estandarizado) con AgNO₃ 0.01M (estandarizado) usando el EA

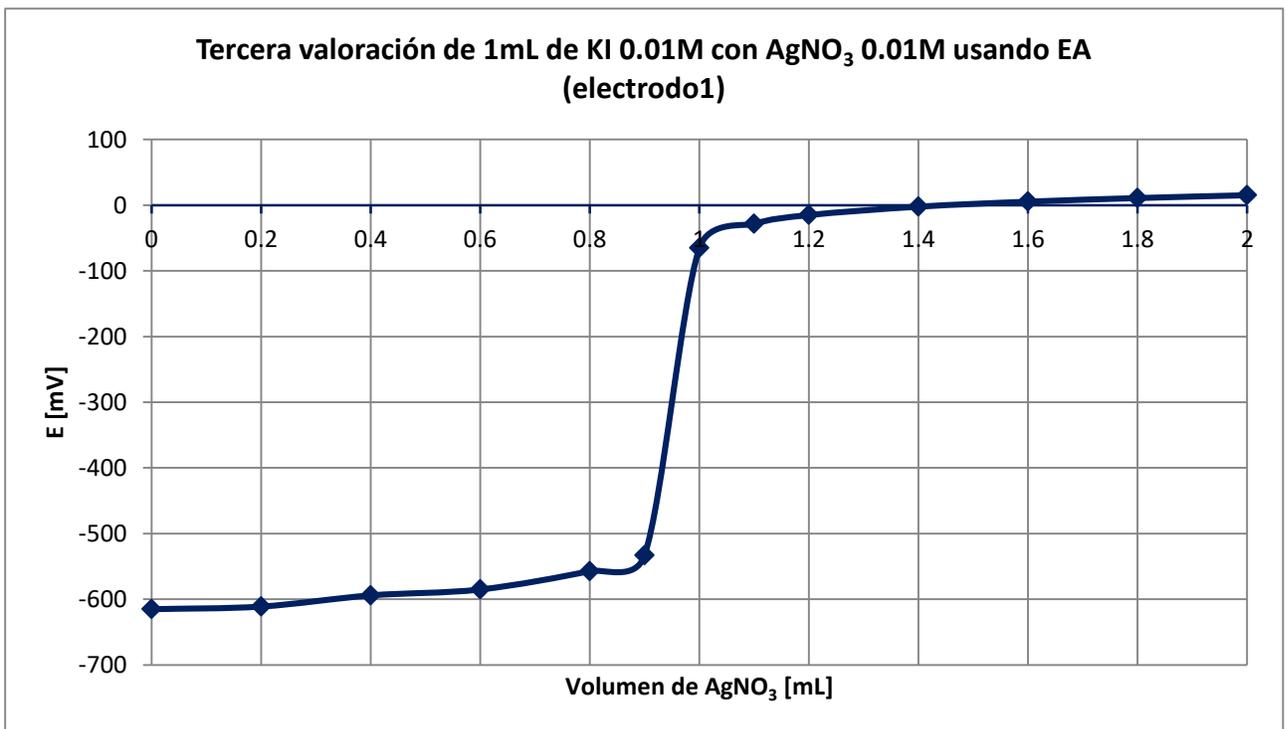
-Electrodo 1



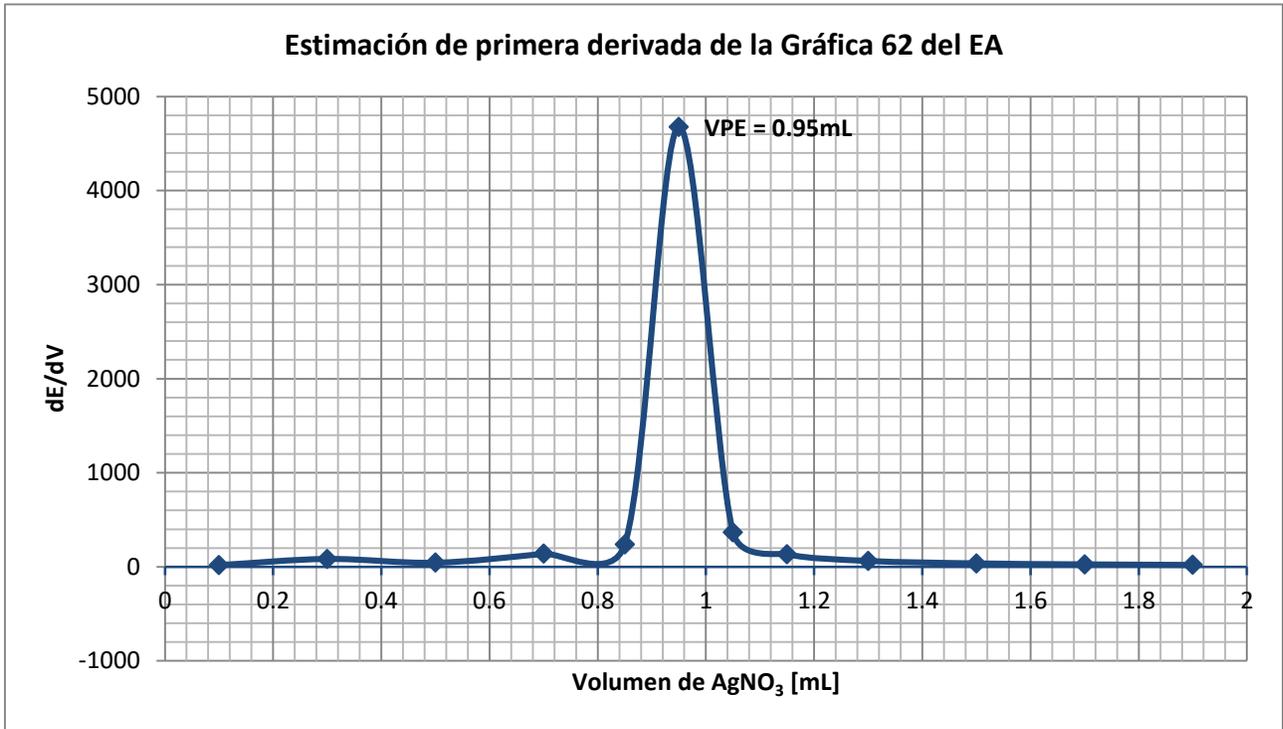
Gráfica 60.- Segunda valoración del EA



Gráfica 61.-Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EA

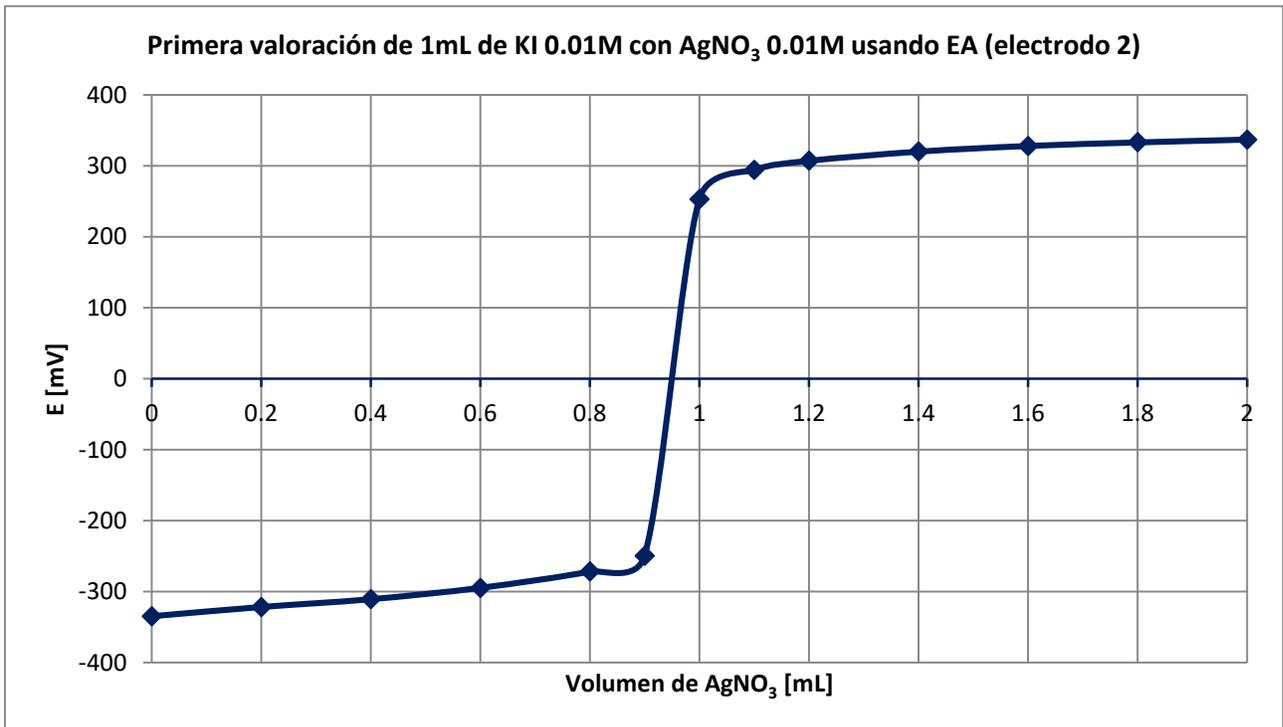


Gráfica 62.- Tercera valoración del EA

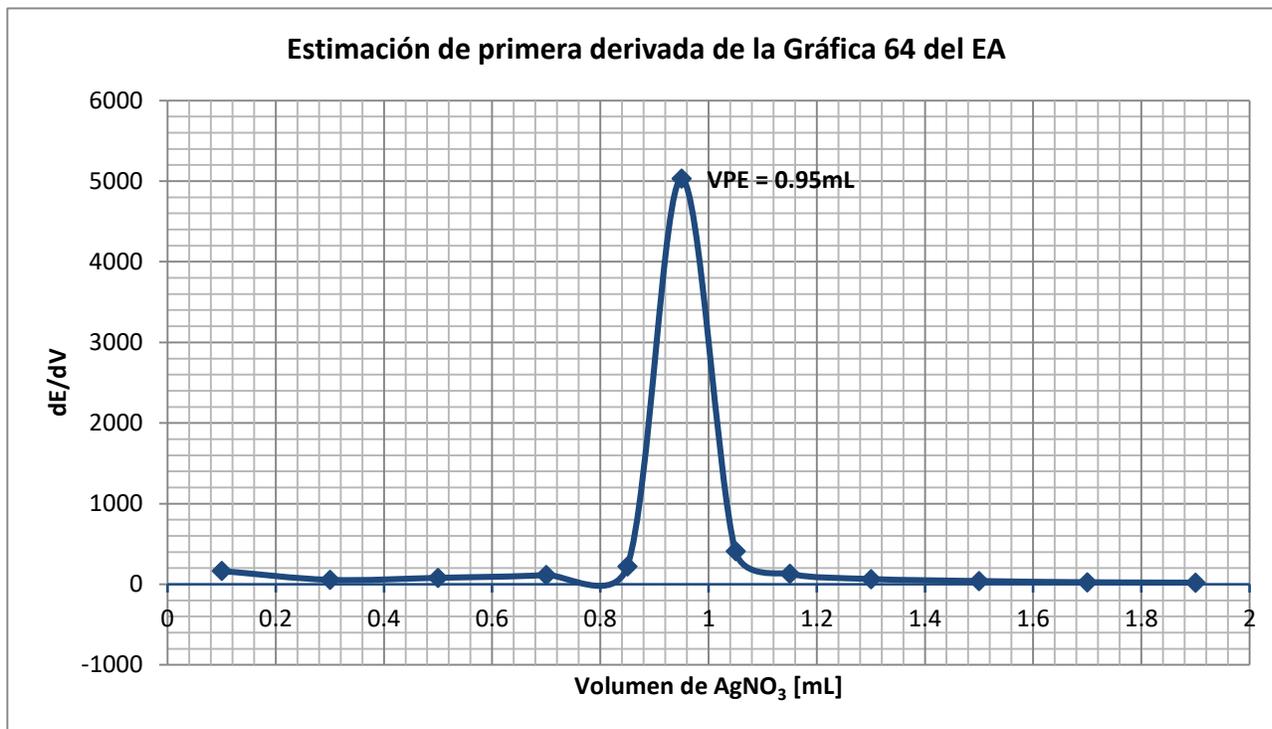


Gráfica 63.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EA

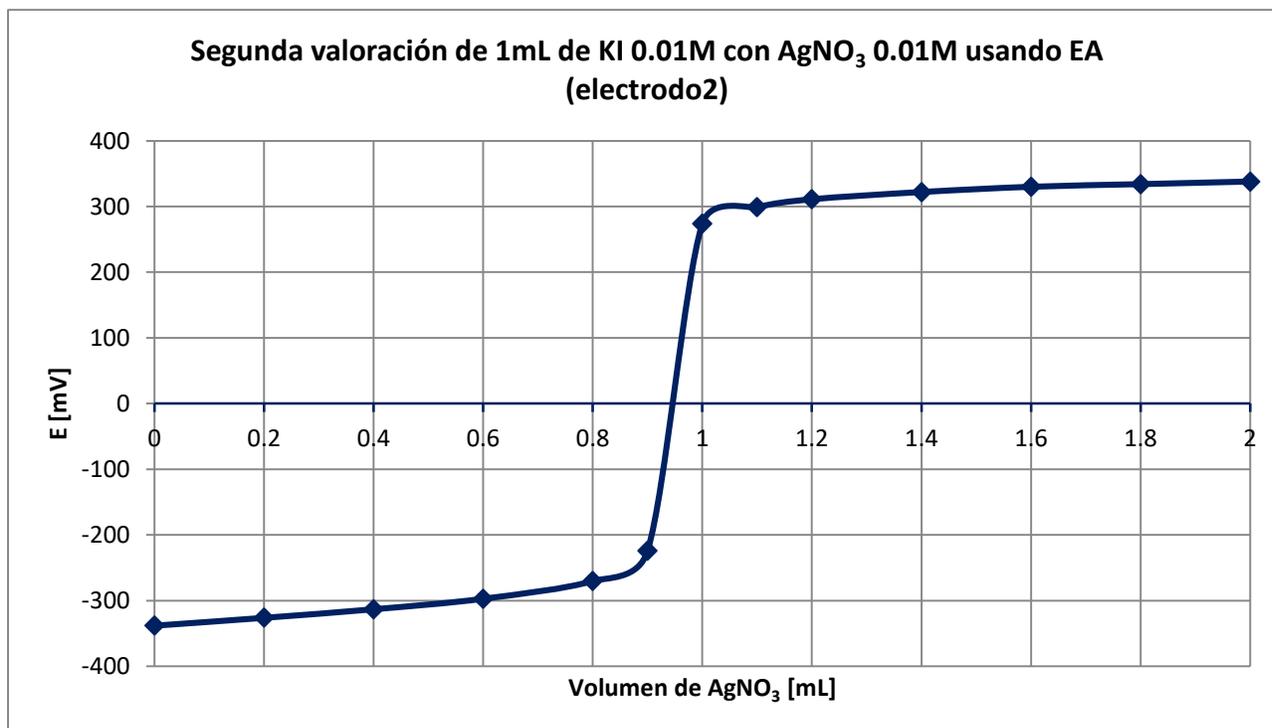
-Electrodo 2



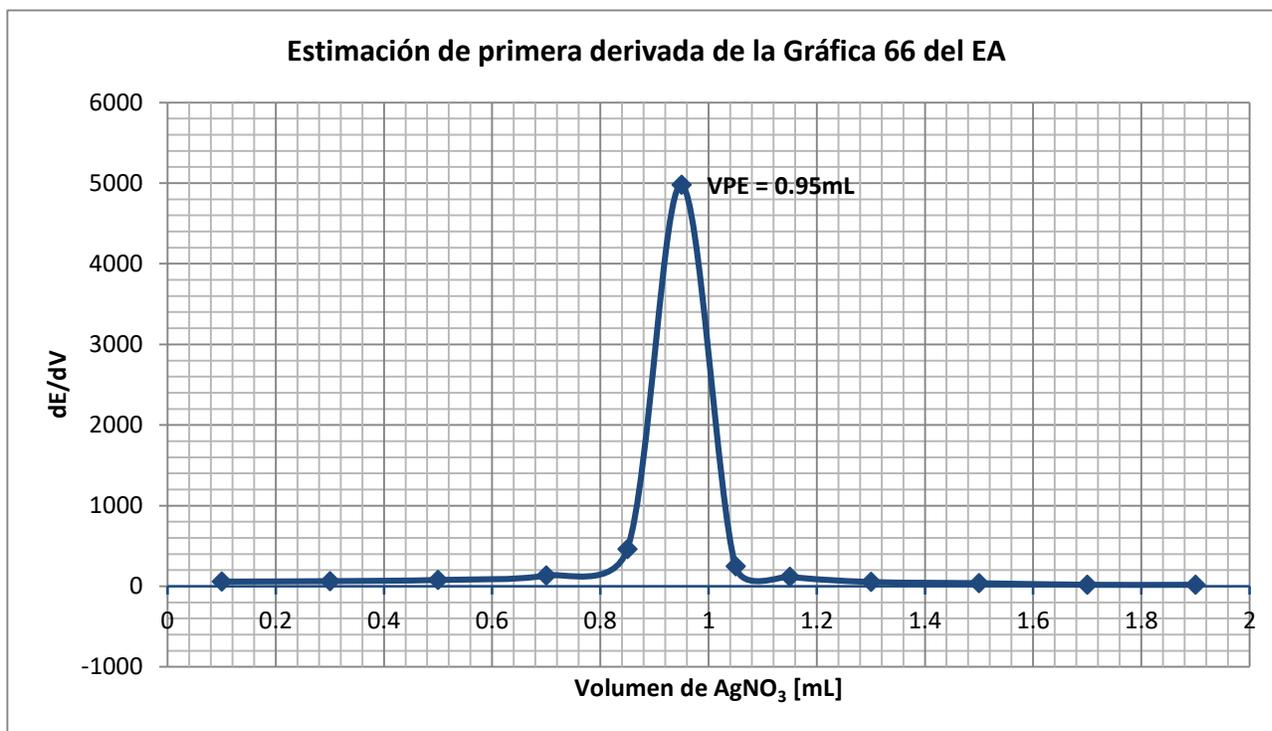
Gráfica 64.-Primera valoración del EA



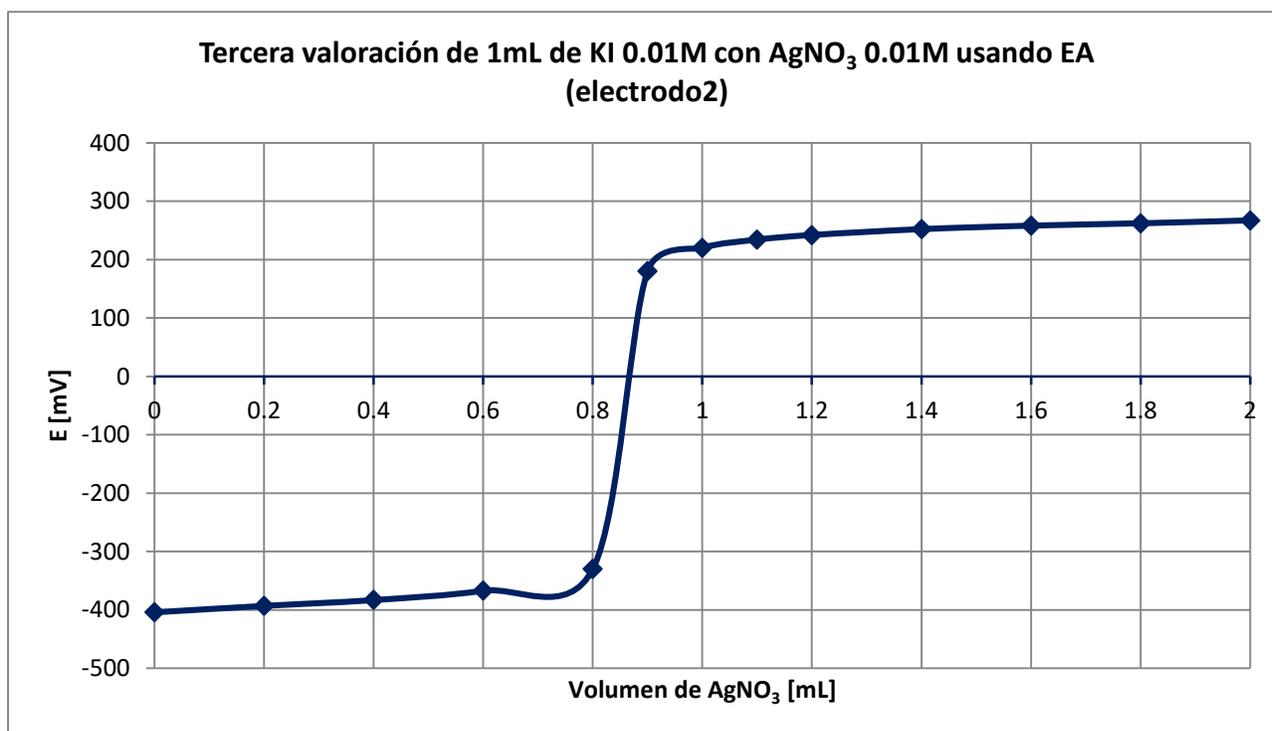
Gráfica 65.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EA



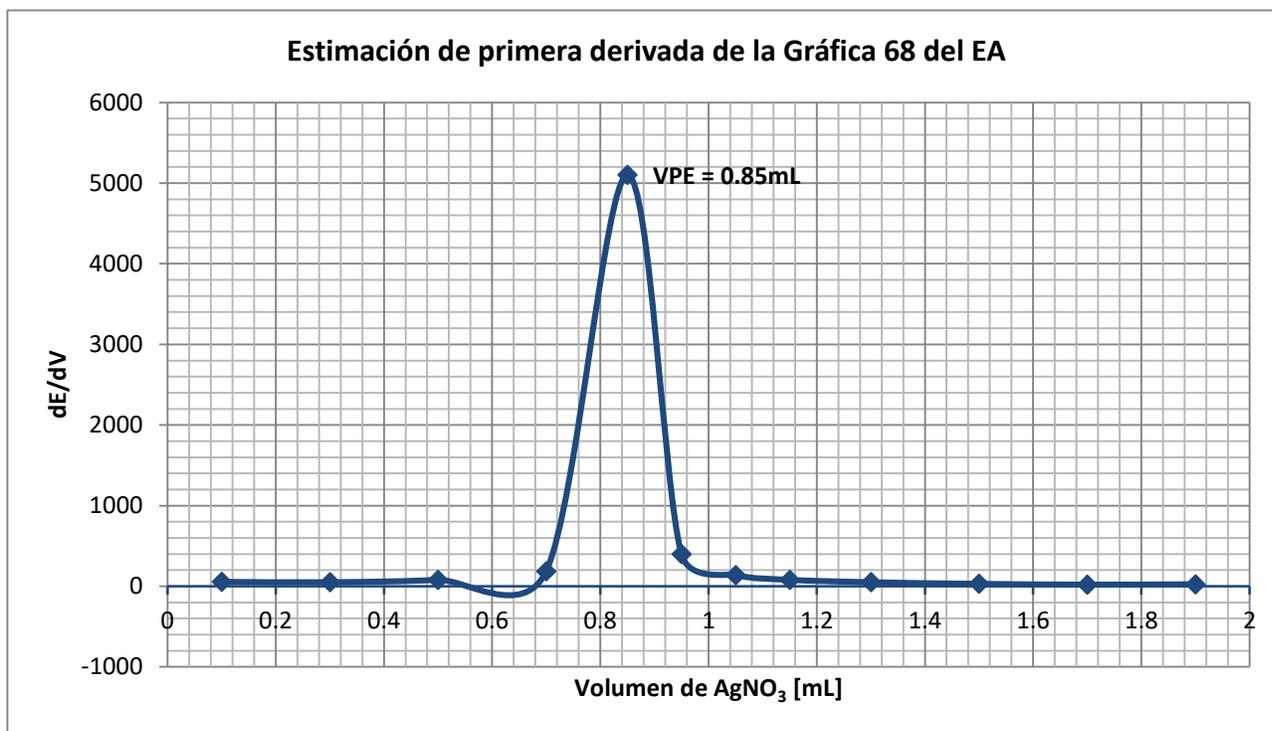
Gráfica 66.- Segunda valoración del EA



Gráfica 67.- Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EA

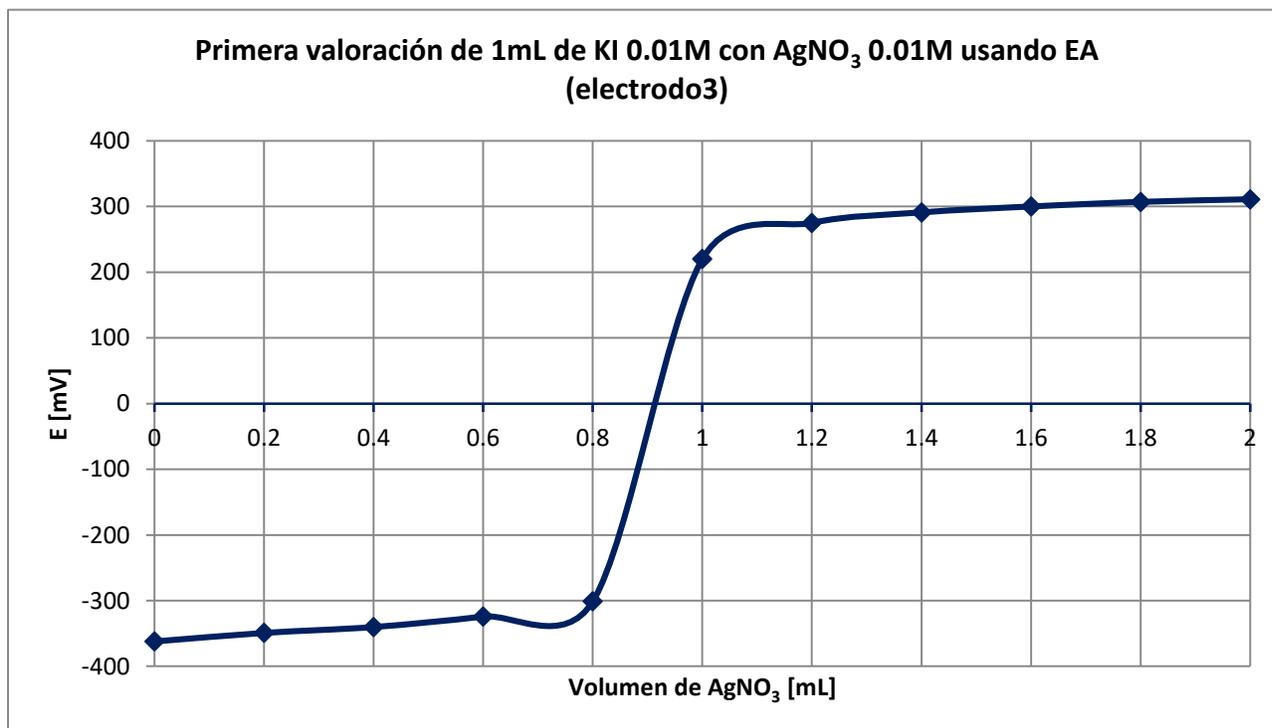


Gráfica 68.- Tercera valoración del EA

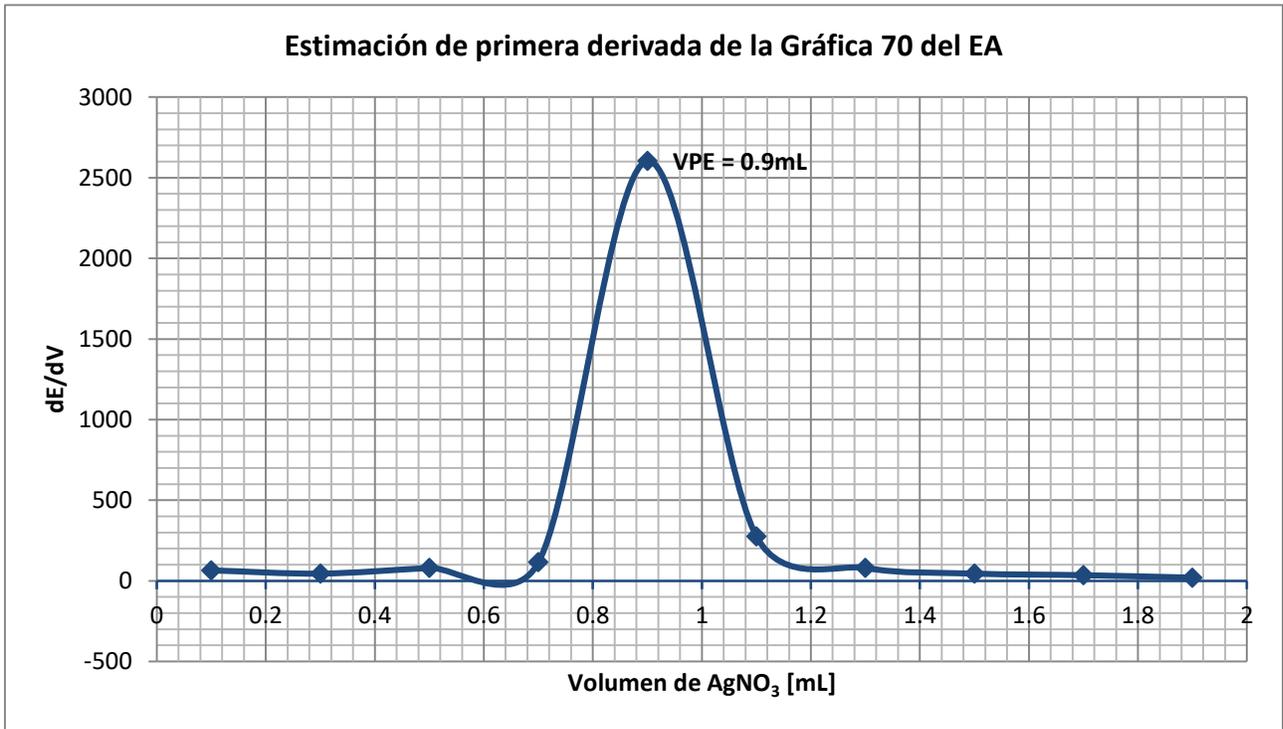


Gráfica 69.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EA

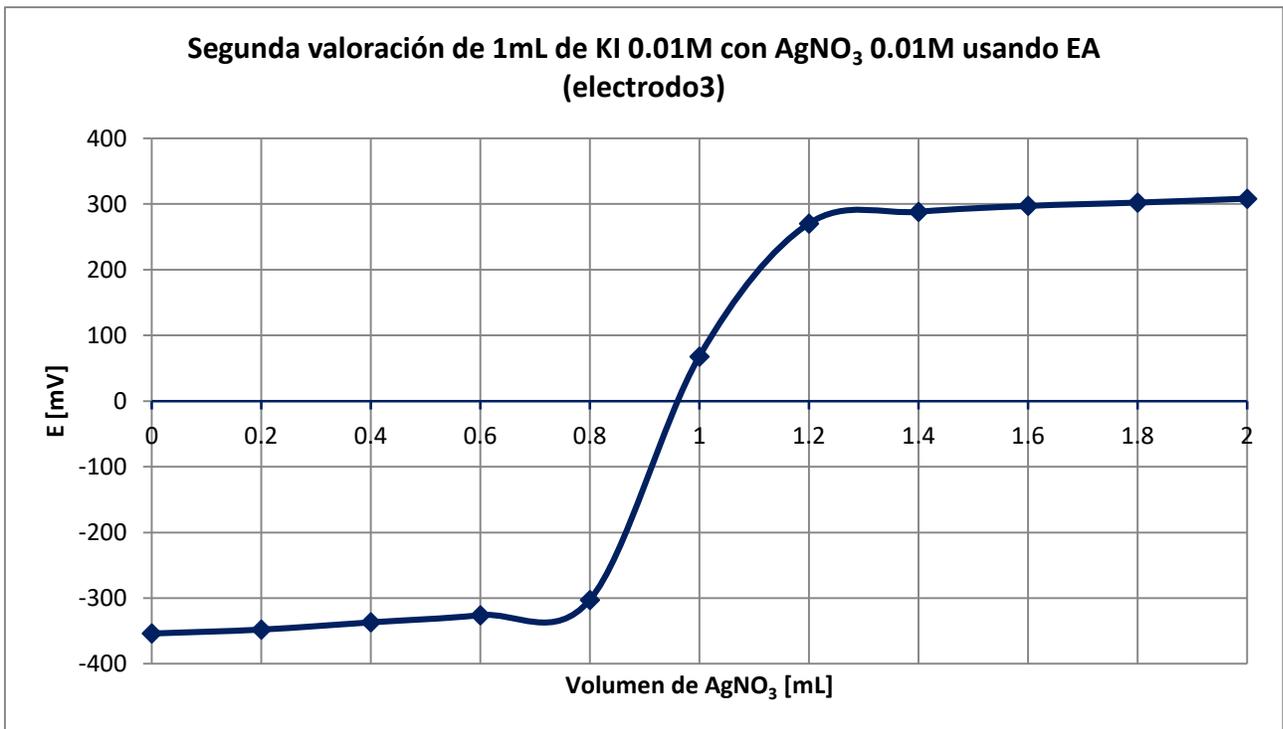
-Electrodo 3



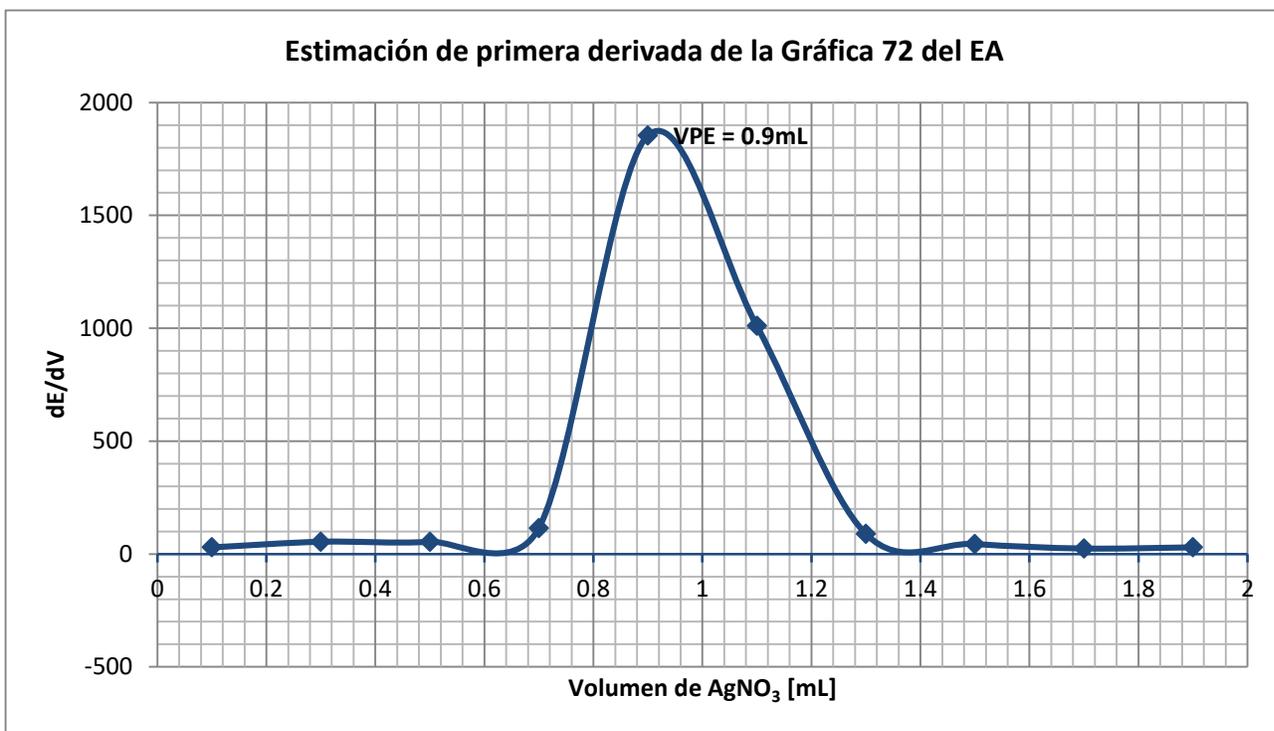
Gráfica 70.- Primera valoración del EA



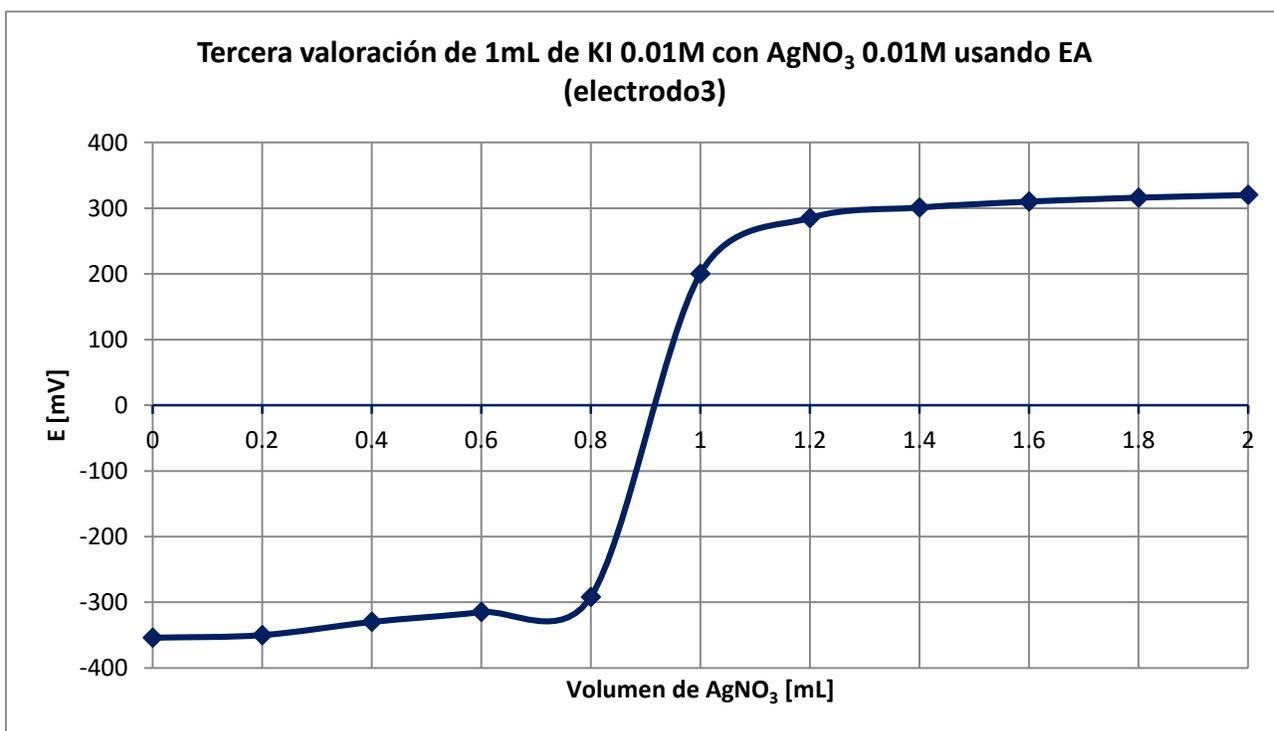
Gráfica 71.- Estimación de primera derivada de la primera valoración del EA



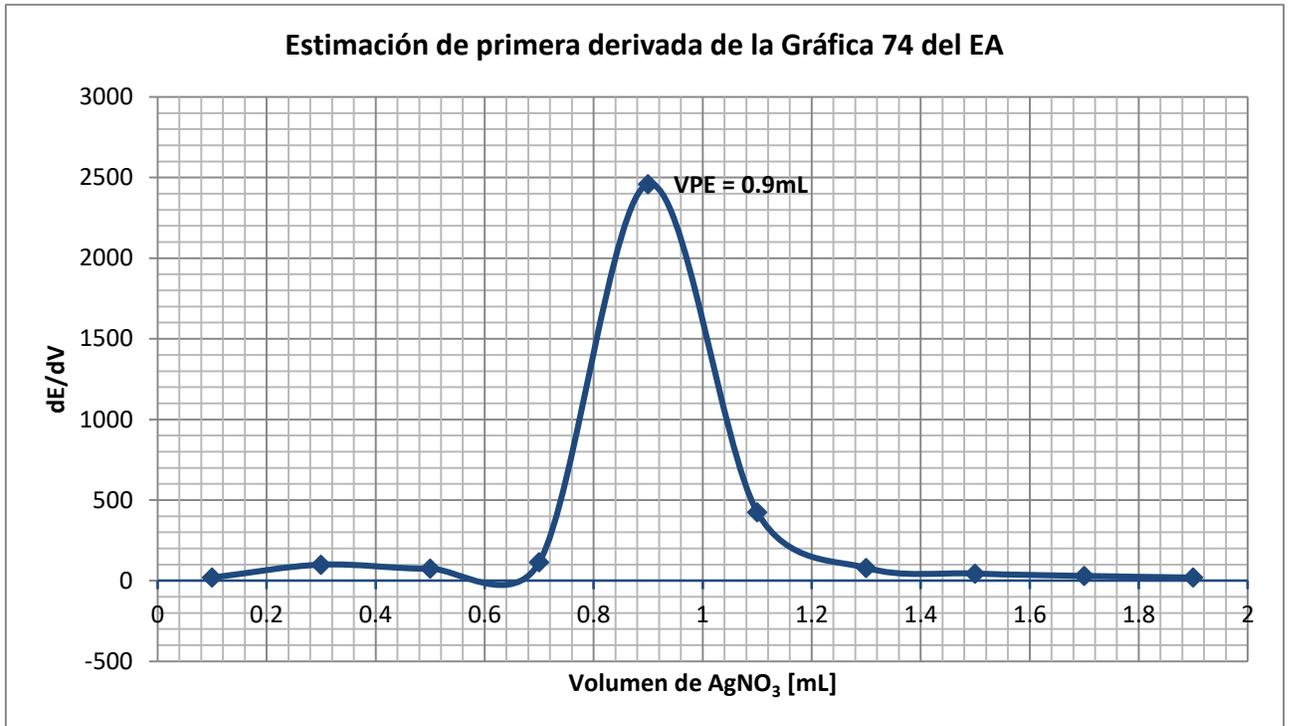
Gráfica 72.-Segunda valoración del EA



Gráfica 73.- Estimación de primera derivada de la segunda valoración del EA



Gráfica 74.- Tercera valoración del EA



Gráfica 75.- Estimación de primera derivada de la tercera valoración del EA

ANEXO V

Cálculo de la “t de Student” a través de la desviación estándar combinada según Harris 2007.

La desviación estándar combinada se obtiene según la ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{\text{conjunto 1}} (X_i - \bar{X}_1)^2 + \sum_{\text{conjunto 2}} (X_j - \bar{X}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Para los dos conjuntos de datos se calcula el valor de “t de Student”:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S} \sqrt{\frac{(n_1)(n_2)}{n_1 + n_2}}$$

Donde:

S = Desviación Estándar Combinada

t = t de Student

X_i = Valores de VPE del conjunto 1

X_j = Valores de VPE del conjunto 2

\bar{X}_1 = Promedio de datos del conjunto 1

\bar{X}_2 = Promedio de datos del conjunto 2

n_1 = Número de datos del conjunto 1

n_2 = Número de datos del conjunto 2

- **Para calcular la t de Student para el Electrodo 1:**

Se cuentan con los datos:

	Electrodo 1	
	VPE (mL)	
	EC	EA
Valoración 1	1.75	1.75
Valoración 2	1.9	1.9
Valoración 3	1.9	1.9
Promedio	1.85	1.85

El conjunto 1 será la serie de datos del EC, es decir los VPE del EC:

	Conjunto 1
	VPE (mL)
	EC
Valoración 1	1.75
Valoración 2	1.9
Valoración 3	1.9
Promedio	1.85

El conjunto 2 será la serie de datos del EA, es decir los VPE del EA:

	Conjunto 2
	VPE (mL)
	EA
Valoración 1	1.75
Valoración 2	1.9
Valoración 3	1.9
Promedio	1.85

Se calcula la desviación estándar combinada:

$$S = \sqrt{\frac{(1.75 - 1.85)^2 + (1.9 - 1.85)^2 + (1.9 - 1.85)^2 + (1.75 - 1.85)^2 + (1.9 - 1.85)^2 + (1.9 - 1.85)^2}{3 + 3 - 2}}$$

$$S = 0.0866$$

El valor de "t" será:

$$t = \frac{1.85 - 1.85}{0.0866} \sqrt{\frac{(3)(3)}{3 + 3}} = 0$$

El resultado es cero.

- Para calcular la t de Student para el Electrodo 2:

Se cuenta con los datos:

	Electrodo 2	
	VPE (mL)	
	EC	EA
Valoración 1	4.45	4.45
Valoración 2	4.55	4.55
Valoración 3	4.5	4.5
Promedio	4.5	4.5

Se tiene que los conjuntos:

	Conjunto 1
	VPE (mL)
	EC
Valoración 1	4.45
Valoración 2	4.55
Valoración 3	4.5
Promedio	4.5

	Conjunto 2
	VPE (mL)
	EA
Valoración 1	4.45
Valoración 2	4.55
Valoración 3	4.5
Promedio	4.5

Se calcula la desviación estándar combinada:

$$S = \sqrt{\frac{(4.45 - 4.5)^2 + (4.55 - 4.5)^2 + (4.5 - 4.5)^2 + (4.45 - 4.5)^2 + (4.55 - 4.5)^2 + (4.5 - 4.5)^2}{3 + 3 - 2}}$$

$$S = 0.01$$

El valor de "t" será:

$$t = \frac{4.5 - 4.5}{0.01} \sqrt{\frac{(3)(3)}{3 + 3}} = 0$$

El resultado es cero.

- Para calcular la t de Student para el Electrodo 3:

Se cuenta con los datos:

Electrodo 3		
VPE (mL)		
	EC	EA
Valoración 1	4.6	4.6
Valoración 2	4.7	4.5
Valoración 3	4.5	4.7
Promedio	4.6	4.6

Se tiene que los conjuntos:

Conjunto 1	
VPE (mL)	
	EC
Valoración 1	4.6
Valoración 2	4.7
Valoración 3	4.5
Promedio	4.6

Conjunto 2	
VPE (mL)	
	EA
Valoración 1	4.6
Valoración 2	4.5
Valoración 3	4.7
Promedio	4.6

Se calcula la desviación estándar combinada:

$$S = \sqrt{\frac{(4.6 - 4.6)^2 + (4.7 - 4.6)^2 + (4.5 - 4.6)^2 + (4.6 - 4.6)^2 + (4.5 - 4.6)^2 + (4.7 - 4.6)^2}{3 + 3 - 2}}$$

$$S = 0.04$$

El valor de “t” será:

$$t = \frac{4.6 - 4.6}{0.04} \sqrt{\frac{(3)(3)}{3 + 3}} = 0$$

El resultado es cero.

Debido a que se cuentan con tres series de datos y dos conjuntos, por tanto hay seis datos menos dos conjuntos es equivalente a tener **cuatro grados de libertad**.

Escogiendo un nivel de confianza del 95% o que es lo mismo a un riesgo del 5%; para leer el valor de tablas de *t de Student* se requieren las coordenadas “x,y” donde “y” son los grados de libertad expresados por la letra *v* que son en este caso 4. Para conocer la coordenada x:

$$x = 1 - \frac{\alpha}{2}$$

Donde α es el riesgo, en este caso es 5%.

Por tanto:

$$x = 1 - \frac{5\%}{2} = 0.975$$

Finalmente las coordenadas son: 0.975 , 4

Leyendo el valor anterior en la tabla siguiente:



v	0,6	0,75	0,9	0,95	0,975	0,99	0,995	0,9975	0,999	0,9995
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	127,321	318,289	636,578
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	22,328	31,600
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,214	12,924
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,894	6,869
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,768
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,689
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,660
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
60	0,254	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
120	0,254	0,677	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,290

El valor de tabla es 2.776, por tanto, si en los valores calculados de t de Student es mayor a 2.776 habrá diferencia significativa entre los conjuntos 1 y 2. (Que representan a EC y EA respectivamente)

En este caso para los electrodos 1, 2 y 3 se obtuvo una t de Student igual a cero, por lo que es menor a 2.776, concluyendo que no hay diferencia significativa entre los conjuntos 1 y 2 para los electrodos 1,2 y 3.