

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN



**APORTE A LA QUÍMICA DEL Al(III) CON AMINOÁCIDOS. SISTEMA H^+ - Al(III) -
LISINA Y H^+ - Al(III) -VALINA**

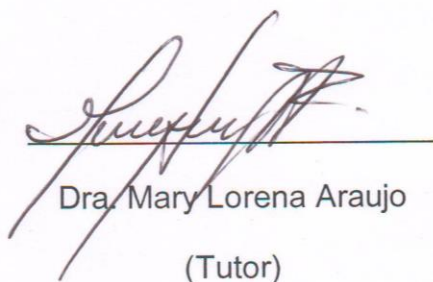
Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por el Br. Juan Manuel Alvarez Marcano,
para optar al título de Licenciado en Química.

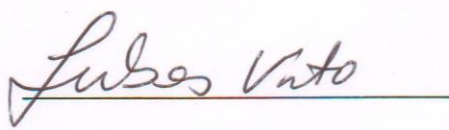
Caracas, Octubre 2018

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela (UCV), como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

**APORTE A LA QUIMICA DEL AI(III) CON AMINOÁCIDOS. SISTEMA H^+ -AI(III)-
LISINA Y H^+ -AI(III)-VALINA**

Presentado por el Br. Juan M. Alvarez Marcano, C.I. 20.329.645, certificamos que éste trabajo cumple con los requisitos exigidos por la Normativa vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.


Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)


Dr. Vito Lubes
(Jurado)


Dr. Yohar Hernández
(Jurado)

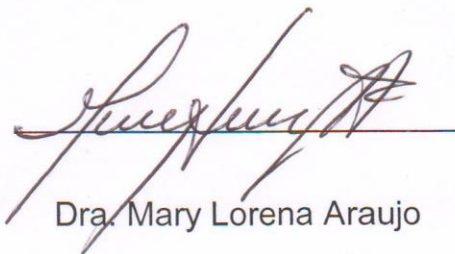


Yo Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**APORTE A LA QUIMICA DEL Al(III) CON AMINOÁCIDOS. SISTEMA H^+ - Al(III) -
LISINA Y H^+ - Al(III) -VALINA**

Presentado por el Br. Juan M. Alvarez M, C.I. 20.329.645, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución (CES) UCV bajo mi dirección durante el año 2018 y con esta fecha autorizo su presentación.



Dra. Mary Lorena Araujo

RESUMEN

El presente trabajo, fue llevado a cabo empleando medidas de fuerzas electromotrices, a 25°C y empleando como medio iónico inerte NaCl 3.0 M. Fueron estudiados los sistemas H⁺-lisina, H⁺-valina, H⁺-Al(III)-lisina y H⁺-Al(III)-valina.

Los datos experimentales de los sistemas bajo estudio, se analizaron a través del programa computarizado de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, obteniendo como resultado los valores de las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{pqr}$ (a partir de las cuales fueron calculados los pK_a) para los ligandos estudiados y las constantes de estabilidad β_{pqr} para los complejos (p, q, r) formados en los sistemas H⁺-Al(III)-lisina y H⁺-Al(III)-valina.

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

Tabla I. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{pqr}$ y valores de pK_a calculados, para el sistema H⁺-lisina obtenidas en NaCl 3.0 M a 25°C, mediante *emf*(H).

Modelo	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	10.73(4)	2.73 (4)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	20.44(2)	9.71 (4)
$L^- + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	23.17(3)	10.73 (4)
$\sigma(\theta_L)$	0.032	

Tabla II. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{\text{por}}$ y valores de pK_a calculados, para el sistema H^+ -valina obtenidas en NaCl 3.0 M a 25°C, mediante $\text{emf}(\text{H})$.

Modelo	$\log \beta_{\text{por}} (3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}$	9.91(2)	2.74 (1)
$\text{L}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$	12.65(3)	9.91 (2)
$\sigma(\theta_L)$	0.029	

Tabla III. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Al(III)-lisina a $\text{pH} \leq 5$, en NaCl 3.0M / 25°C.

		Hidrólisis 25 °C		Hidrólisis sol. envejecidas	
		θ_L	θ_B	θ_L	θ_B
Especie	β_{pqr}	$\log \beta_{\text{pqr}}$	$\log \beta_{\text{pqr}}$	$\log \beta_{\text{pqr}}$	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$[\text{HAIL}]^{3+}$	111	18.76 (1)	19.14 (8)	18.56 (1)	19.07 (9)
$[\text{HAl}_2\text{L}]^{6+}$	121	21.0 (1)	20.5 max 21.2	max 20.2	21.2 max 21.5
$[(\text{OH})\text{AIL}]^+$	-111	9.46 (7)	9.82 (8)	9.40 (5)	9.65 (7)
$[\text{H}_3\text{Al}_2\text{L}]^{8+}$	321	26.3 (3)	26.7 (3)	27.6 (1)	28.4 (1)
Dispersion (σ)		0.043	0.270	0.043	0.239

Tabla IV. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema $H^+ - Al(III) -$ valina a $pH \leq 5$, en NaCl 3.0M / 25°C.

		Hidrólisis 25 °C		Hidrólisis sol. envejecidas	
		θ_L	θ_B	θ_L	θ_B
Especie	β_{pqr}	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
$[(OH)AIL]^+$	-111	4.4 (1)	4.3 (2)	4.4 (1)	4,3 (2)
$[(OH)_2AIL_2]^-$	-212	5.9 (2)	6.9 (2)	5.9 (2)	7.0 (2)
$[(OH)_2AIL_3]^{2-}$	-213	11.2 max 11.6	-	11.2 max 11.6	-
$[(OH)_3AIL_3]^{3-}$	-313	6.6 (3)	7.7 (2)	6.6 (2)	7.8 (2)
Dispersion (σ)		0.067	0.723	0.067	0.716

Palabras clave: Equilibrio en solución, aluminio, lisina, valina, complejos aluminio, fuerzas electromotrices.

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar por agradecer a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Gracias a mis padres por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar y creer en mí y en mis expectativas, gracias a mi madre que con su ejemplo de luchar sin tregua, a vencer cada obstáculo con paciencia y perseverancia disfrutó de cada uno de mis triunfos y me ayudo a levantarme en las caídas con la esperanza de que todo pasa y lo importante es llegar.; gracias a mi padre por siempre desear y anhelar lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo por su confianza, responsabilidad y su amor, por ser mi admiración y ejemplo de lucha por la excelencia académica.

A mi hermano por ser un gran amigo para mí, que junto a sus ideas hemos pasado momentos inolvidables, que de una u otra forma siempre me apoyo y de distintas maneras siempre me ha empujado a seguir adelante. A mi gran familia; abuelas, tías/os y primos por estar pendiente y apoyarme en cada paso dado en mi carrera, por orar cada noche pidiendo por mi protección.

Agradezco a todos esos grandes profesionales universitarios durante mi formación académica que, con su sabiduría, conocimiento y apoyo, motivaron a desarrollarme como persona y profesional.

Gracias a mi tutora Dra. Mary Lorena, por todo el apoyo brindado, por su tiempo, amistad y por los conocimientos que me transmitió, a todos los del Centro de Equilibrios en Solución (CES), por permitirme realizar mi tesis, sin ustedes este trabajo no tuviera

sentido en especial a la Lic. Nataly, Lic. Julian, que siempre me apoyaron, por la dedicación y paciencia.

A mis amigos por todos los momentos que pasamos juntos, por confiar y creer en mí. Por las tareas que juntos realizamos y por todas las veces que a mí me explicaron gracias. Por la confianza que en mí depositaron. A mi amigo Miguel que siempre me escucho así no entendiera.

A La Universidad Central de Venezuela, “**La casa que vence las sombras**”, y la Facultad de Ciencias por formarme personal, profesional y académicamente, para cumplir lo que hoy me he convertido, **Licenciado en Química**.

SIMBOLOS

$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S /EV
E_0	Potencial estándar de la pila (mV) REF // S /EV
J	Constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida
REF	Semipila de referencia
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte
{OH}	Disolución de base fuerte
{mi}	Medio iónico inerte, NaCl 3.0 M
C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
h, b, l	Concentración en equilibrio de H^+ , Al(III), lisina o valina
H, B, L	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , Al(III), lisina o valina
β_{pqr}	Constante de estabilidad para un complejo (p, q, r)
M	moles/L
mM	milimoles/L
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
pH	$-\log h$
pK_a	$-\log([H_{p-1}C] * h/[H_pC])$
$\sigma(\theta)$	Desviación estándar $\sigma = \sqrt{U/Ns * Np - Nk}$
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
θ_B, θ_L	n° medio de H^+ asociados por mol de metal o del ligando

INDICE

RESUMEN	2
AGRADECIMIENTOS	7
SIMBOLOS.....	9
1. INTRODUCCIÓN	16
1.1. GENERALIDADES DEL ALUMINIO	16
1.2. APLICACIONES DEL ALUMINIO	21
1.3. ALUMINIO EN SISTEMAS BIOLÓGICOS	23
1.4. QUIMICA EN DISOLUCIÓN ACUOSA DEL ALUMINIO	27
1.5. QUÍMICA DEL LIGANDO. LOS AMINOÁCIDOS	35
1.5.1. La lisina	42
1.5.2. La valina	45
1.6. COMPLEJOS DE ALUMINIO CON LISINA Y VALINA	49
2. OBJETIVOS	50
2.1. OBJETIVO GENERAL	50
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
3. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	51
3.1. LEY DE ACCIÓN DE MASAS.....	51
3.2. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD Y ESCALA DE ACTIVIDADES	52
3.3. MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES $emf(H)$	54
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	57
4.1. REACTIVOS EMPLEADOS	57
4.2. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES.....	57

4.3.	INSTRUMENTOS Y EQUIPOS DE MEDIDA.....	58
4.4.	PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS MEDIDAS DE <i>emf</i> (H)	59
4.5.	ANÁLISIS DE LOS DATOS	60
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
5.1.	SISTEMA H ⁺ -LISINA	65
5.2.	SISTEMA H ⁺ -VALINA	68
5.3.	SISTEMA H ⁺ -Al(III)-LIGANDO	72
5.4.	SISTEMA H ⁺ -Al(III)-LISINA.....	73
5.5.	SISTEMA H ⁺ -Al(III)-VALINA	85
6.	CONCLUSIONES.....	96
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
8.	ANEXOS	108

Índice de figuras

Figura 1. Estructura cristalina de aluminio, que muestra (a) estructura cúbica centrada en la cara y (b) orientación de cristal.....	18
Figura 2. Datos Z(pH) (Z = número medio de protones disociados por mol de Al ³⁺) para la hidrólisis del Al ³⁺ obtenidas empleando soluciones envejecidas a 25 °C en (Na)Cl 3.0M.	34
Figura 3. Estructura general de un aminoácido.	35
Figura 4. Ejemplos de la configuración de un aminoácido, arreglo del grupo amino respecto al grupo R.	37
Figura 5. Equilibrios en una especie zwitterionica.	38
Figura 6. Estructura del aminoácido lisina.	43

Figura 7. Estructura representativa de la valina.	45
Figura 8. Montaje del equipo empleado en este trabajo.	59
Figura 9. Curva θ_L (pH), para el sistema H^+ - lisina en NaCl 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de $emf(H)$	66
Figura 10. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -lisina, (NaCl 3.0 M, a 25 °C, $emf(H)$).	67
Figura 11. Curva θ_L (pH) para el sistema H^+ - valina en NaCl 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas $emf(H)$	70
Figura 12. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -valina, (NaCl 3.0 M, a 25°C, $emf(H)$).	71
Figura 13. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) en NaCl 3.0 M a 25 °C.	74
Figura 14. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-lisina considerando los datos del hidrólisis con soluciones envejecidas.	75
Figura 15. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) en NaCl 3.0 M a 25 °C.	75
Figura 16. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas.	76
Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 2$	78
Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 4$	78
Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 8$	79
Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)- lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 10$	79
Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 2$	81

Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 4$.	81
Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 8$.	82
Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ - lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 10$.	82
Figura 25. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) en NaCl 3.0 M a 25 °C.	87
Figura 26. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas.	88
Figura 27. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) en NaCl 3.0 M a 25 °C.	88
Figura 28. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas.	89
Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 4$.	90
Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 8$.	90
Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 10$.	91
Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 15$.	91
Figura 33. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) $R = 4$.	92

Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) $R = 8$	93
Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) $R = 10$	93
Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 15$	94

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades típicas del aluminio.	20
Tabla 2. Constantes de estabilidad reportadas en la literatura del hidrolisis del Al^{3+} en diferentes condiciones experimentales.	31
Tabla 3. Constantes de estabilidad para el hidrolisis del Al^{3+} obtenidas empleando soluciones envejecidas a 25 °C en NaCl 3.0 M.....	34
Tabla 4. Aminoácidos encontrados en las proteínas.	36
Tabla 5. Lista de aminoácidos seleccionados para realizar el estudio de los sistemas H^+ -Al(III)-HL empleando NaCl 3.0 M como medio iónico a 25 °C.....	42
Tabla 6. Algunas propiedades de la lisina.	42
Tabla 7. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía, en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.	45
Tabla 8. Algunas propiedades de la valina.	46
Tabla 9. Propiedades físicas de sus enantiómeros y de la mezcla racémica de la valina	46
Tabla 10. Valores de pK_a de la valina reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades y empleando medidas de $emf(H)$	48

Tabla 11. Constantes de estabilidad de los complejos formados entre aluminio y lisina en la proporción de 1:1, empleando el programa computacional BEST (KCl 0.1 M y T = 25°C).	49
Tabla 12. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ -lisina obtenidas en el nivel L^- , según el nivel de reacciones [29 a 31] en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante medidas de <i>emf</i> (H).	65
Tabla 13. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina obtenidos en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante <i>emf</i> (H).	67
Tabla 14. Valores comparativos de los valores de pK_a de la lisina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en NaCl.	68
Tabla 15. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ -valina obtenidas en el nivel L^- , según el nivel de reacciones [32 a 33] en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante medidas de <i>emf</i> (H).	69
Tabla 16. Valores de pK_a del sistema H^+ -valina obtenidos en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante <i>emf</i> (H).	70
Tabla 17. Valores comparativos de los valores de pK_a de la valina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía <i>empleando medidas de emf(H)</i>	72
Tabla 18. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Al(III)-lisina a $pH \leq 5$, en NaCl 3.0M / 25°C.	73
Tabla 19. Tabla comparativa de las constantes de estabilidad de los complejos formados entre aluminio y lisina obtenidas en este trabajo y la reportada en la bibliografía.	84
Tabla 20. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Al(III)-valina a $pH \leq 5$, en NaCl 3.0M / 25°C.	86
Tabla 21. Valores comparativos de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos formados entre el Al(III) y los ligandos lisina y valina, obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura. .	95

1. INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES DEL ALUMINIO

El aluminio es el tercer elemento más abundante que comprende aproximadamente el 8% en masa de la corteza terrestre y, por lo tanto, es el metal estructural más abundante. En la naturaleza, sin embargo, solo existe en combinaciones muy estables con otros materiales (particularmente como silicatos y óxidos) y no fue sino hasta 1808 que su existencia fue establecida por primera vez por Sir Humphrey Davy, quien originalmente la llamó aluminio. Tomó muchos años de minuciosa investigación para "desbloquear" el metal de su mineral y aún más años para producir un proceso de producción viable y comercial. En 1821, Berthier descubrió, a las afueras de un pequeño pueblo en el sur de Francia, un material arcilloso que contenía 40-60% de alúmina, ya sea como trihidrato gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o como monohidrato de bohemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) y diaspora ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$). Le dio a este mineral el nombre de bauxita. El término bauxita se refiere a un mineral o a una mezcla de minerales ricos en óxidos hidratados, formados por rocas aluminosas. Cuatro años después, en 1825, el científico danés Oersted produjo las primeras muestras de aluminio puro reduciendo (a través de un minucioso proceso de calentamiento) cloruro de aluminio anhidro con amalgama de potasio.¹ Entre los años de 1827 y 1845, Wöhler mejoró este proceso al sustituir la amalgama por potasio y encontrar un método mejor para la etapa de deshidratación del producto de aluminio final. Wöhler también fue capaz de establecer la gravedad o densidad específica del aluminio, demostrando las propiedades ligeras y de maleabilidad del metal.²

No fue sino hasta 1854 que se desarrolló el primer proceso que podría producir cantidades comerciales de aluminio. Henri Sainte-Claire Deville (Francia) mejoró el método de Wöhler al sustituir el costoso potasio por el sodio mucho más asequible al usar cloruro de sodio y aluminio en lugar de solo cloruro de aluminio. En 1885, los

hermanos Cowle produjeron las primeras aleaciones de aluminio que contenían hierro y cobre, poco después de lo cual, la invención de la dinamo (generador eléctrico) hizo que el suministro de electricidad fuera más barato. ³

Tras el desarrollo de equipos a gran escala para generar energía eléctrica en 1886,² dos científicos, Hall y Héroult, trabajando independientemente, desarrollaron y patentaron un nuevo proceso para la descomposición electrolítica directa de óxido de aluminio (Al_2O_3) ⁴ que se convertiría en el único método usado hoy. El proceso de Hall-Héroult se mejoró con la evolución del proceso de Bayer ⁵ que produce óxido de aluminio a partir de bauxita, que se utiliza en el proceso de Hall-Héroult. Cuando se desarrolló el proceso Hall-Héroult, nació la industria del aluminio y este proceso de extracción de aluminio de su mineral ha podido resistir muchos años, y sigue siendo la base fundamental de toda la producción comercial de aluminio en la actualidad. ⁴

Las propiedades de las aleaciones de aluminio dependen de una interacción compleja de la composición química y las características micro estructurales desarrolladas durante la solidificación, el tratamiento térmico y, para las aleaciones forjadas, el procesamiento de la deformación. ⁶ El aluminio tiene una combinación única e insuperable de propiedades que lo convierten en un material de construcción versátil, altamente utilizable y atractivo. Las propiedades del aluminio dependen, en gran medida, de la pureza del metal. Esto puede variar desde aluminio ordinario de pureza comercial hasta aluminio de súper pureza. Las tres propiedades principales sobre las que se basa la aplicación de aluminio son su baja densidad de aproximadamente 2.7 g / cm^3 , la alta resistencia mecánica lograda mediante aleaciones y tratamientos térmicos adecuados, y la relativamente alta resistencia a la corrosión del metal puro.³ Sin embargo, hay varias otras propiedades que hacen que el aluminio sea uno de los metales más utilizados. Estas propiedades se pueden dividir en dos grandes categorías, a saber, propiedades físicas y propiedades químicas. Se pueden obtener otras características valiosas

mediante diversos tratamientos del metal; estos se discuten aún más cuando se consideran las aplicaciones de aluminio y sus aleaciones.

El aluminio (Al) es un metal blanco plateado de número atómico 13 y peso atómico de 26.9815 g / mol. Tiene la estructura cristalina cúbica centrada en la cara (**figura 1**) en todo el rango de temperatura hasta el punto de fusión. Este tipo de estructura cristalina es la red cúbica más compacta. La distancia más cercana entre dos átomos en la estructura de aluminio es $2.863\text{\AA}$ a temperatura ambiente,⁶ y el aluminio tiene una energía de falla de apilamiento de 200 mJ / m^2 . Es un metal ligero al que se le puede dar una tremenda resistencia mediante la aleación. El aluminio conduce el calor y la electricidad, refleja la luz y la energía radiante y resiste la corrosión. Tampoco es magnético, no es tóxico y puede formarse mediante todos los procesos de trabajo de metales conocidos. La aleación, el trabajo en frío y el tratamiento térmico se pueden utilizar para adaptar las propiedades del aluminio. La resistencia a la tracción del aluminio puro es de alrededor de 90 MPa, pero puede aumentarse a más de 700 MPa para algunas aleaciones tratables térmicamente. Las extrusiones de la aleación y el diseño correctos son tan fuertes como el acero estructural. Actualmente, las aleaciones de la serie 7000 pueden envejecerse para alcanzar niveles de resistencia del orden de 0.7 a 0.8 GPa.⁷ Sin embargo, a este nivel de resistencia, su aplicación está limitada por factores como la resistencia a la fractura y la localización por deformación del agrietamiento ambientalmente sensible.⁷

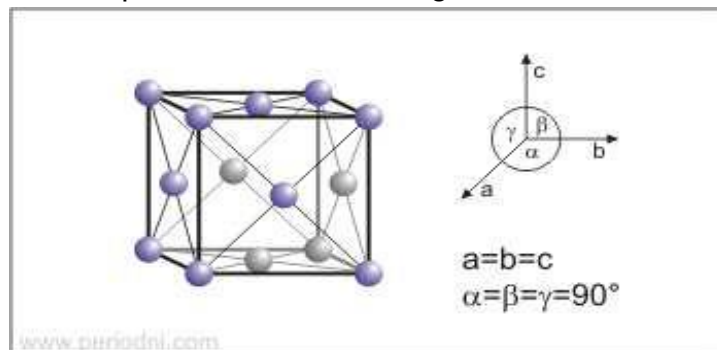


Figura 1. Estructura cristalina de aluminio, que muestra (a) estructura cúbica centrada en la cara y (b) orientación de cristal.⁶

El módulo de Young para aluminio ($E = 70,000 \text{ MPa}$) es un tercio del acero. Esto significa que el momento de inercia tiene que ser tres veces mayor para una extrusión de aluminio para lograr la misma deflexión que un perfil de acero. Por lo tanto, el aluminio se comporta elásticamente en condiciones de carga estáticas y dinámicas, con la capacidad de reanudar su forma y tamaño. Las conductividades térmicas y eléctricas son muy buenas en comparación con la del cobre.⁸ Naturalmente fácil de manipular, el aluminio ofrece una flexibilidad de diseño óptima para ingenieros y arquitectos. Se puede fabricar en una amplia variedad de formas, incluyendo papel de aluminio, hojas, formas geométricas, varillas y cables, y es una opción popular para extrusiones huecas complejas. Su alta maquinabilidad y plasticidad también lo hacen ideal para cortar, perforar, punzonar, martillar y doblar.⁹

La extrusión de aluminio es un proceso versátil de formación de metal que permite a los diseñadores, ingenieros y fabricantes aprovechar al máximo una amplia gama de características físicas. La buena maleabilidad, que es una necesidad para la extrusión de aluminio, permite doblar y otras operaciones de conformado en condiciones de calor y frío.¹⁰ Se pueden realizar formas complejas en secciones de aluminio extruido de una sola pieza sin tener que efectuar métodos de unión mecánica. El perfil resultante generalmente es más fuerte que un conjunto comparable y es menos probable que se filtre o disminuya con el tiempo. El aluminio, cuando se utiliza en forma de lámina, bobina o extrusión, tiene una serie de ventajas sobre otros metales y materiales. Aunque otros materiales pueden ofrecer algunas de las características beneficiosas del aluminio, no pueden proporcionar toda la gama de beneficios que ofrece el aluminio.¹¹ Un resumen de algunas propiedades físicas importantes se muestra en la **tabla 1**; sin embargo, estas propiedades se ven afectadas por la pureza del aluminio.

Tabla 1. Propiedades típicas del aluminio.¹²

Propiedad	Valor
Numero atómico	13
Peso atómico (g/mol)	26.9815
Valencia	3
Red cristalina	Cúbico centrado en la cara
Punto de fusión (°C)	660.2
Punto de ebullición (°C)	2480
Calor específico medio (0-100°C) (cal/g.°C)	0.219
Conductividad térmica (0-100°C) (cal/cms. °C)	0.57
Coefficiente de expansión lineal (0-100°C) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	23.5
Resistencia eléctrica a 20°C ($\mu\Omega\text{cm}$)	2.69
Densidad (g/cm ³)	2.6898
Módulo de elasticidad (GPa)	70
El coeficiente de Poisson	0.34

En cuanto a sus propiedades químicas, el aluminio cae en el grupo trece, período tres, bloque p de la Tabla Periódica, con 13 protones y 14 neutrones, lo que le da una masa de 27. ¹³ El aluminio tiene la configuración orbital electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Los tres electrones en la órbita externa dan al átomo de aluminio una valencia de +3. ¹⁴ Por lo tanto, el aluminio suele existir como especies Al^{3+} en compuestos. La formación de trivalente implica una gran cantidad de energía y generalmente forma enlaces covalentes a través de la hibridación sp^2 . La gran carga positiva, sin embargo, puede ser estabilizada por moléculas de agua dispuestas en coordinación octaédrica, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. El agua de hidratación existe tanto en soluciones acuosas como en algunas de las sales de aluminio, como los alumbres. ¹⁵

1.2. APLICACIONES DEL ALUMINIO

El papel que desempeña el aluminio en la vida cotidiana es tal que es difícil darse cuenta de que el metal todavía era una rareza comparativa a principios de los años 1900. Casi 19 millones de toneladas de aluminio primario se utilizan actualmente solo en el mundo occidental. Mediante el desarrollo de una amplia gama de aleaciones, se puede lograr una resistencia y ductilidad muy variadas y esto ha llevado a la gran cantidad de aplicaciones actuales en la actualidad. ³ Estos van desde el uso de material de aluminio muy delgado en la industria del embalaje, materiales dúctiles para envases de bebidas y aleaciones altamente conductoras para fines eléctricos, aleaciones de baja resistencia para la industria de la construcción y materiales de alta resistencia para aviones y vehículos blindados.³ El aluminio es 100% reciclable, con una degradación mínima de sus cualidades. ^{4, 16} Además de la producción primaria, se producen más de 7 millones de toneladas de aluminio a partir de chatarra reciclable. La refundición del aluminio requiere solo alrededor del 5 por ciento de la energía requerida para producir inicialmente el metal primario. ¹⁶ Por lo tanto, la proporción de aluminio producido a partir de chatarra (aluminio secundario) está aumentando rápidamente. Además de su alto valor de chatarra, otras propiedades que contribuyen a la aplicación generalizada del aluminio y sus aleaciones son la naturaleza no tóxica e incolora de su producto de corrosión que hace que el aluminio sea un material muy versátil.

Existen cientos de aplicaciones químicas del aluminio y sus compuestos. El aluminio en polvo se usa en pinturas, combustible para cohetes y explosivos y como reductor químico. ¹⁷

El aluminio es estable al aire y resistente a la corrosión por el agua de mar, a muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. Esto se debe a la protección del metal por una capa impenetrable de óxido. A una pureza superior al 99.95%, resiste el

ataque de la mayor parte de los ácidos, pero se disuelve en agua regia. Su capa de óxido se disuelve en soluciones alcalinas y la corrosión es rápida.¹⁴

A temperaturas altas, reduce muchos compuestos que contienen oxígeno, sobre todo los óxidos metálicos. Estas reacciones se aprovechan en la manufactura de ciertos metales y aleaciones.¹⁴

El aluminio y sus aleaciones se utilizan ampliamente en aplicaciones aeroespaciales, automotrices, arquitectónicas, litográficas, de embalajes,¹⁸ eléctricas y electrónicas. La aleación seleccionada para cualquier aplicación en particular depende de factores tales como las propiedades mecánicas y físicas requeridas, el costo del material y el entorno de servicio involucrado.³ La serie AA2xxx (aleaciones Al-Cu) se utiliza principalmente en la industria aeronáutica, y la serie AA3xxx (aleaciones Al-Mn) se emplea ampliamente en la industria conservera.⁴ Recientemente, las aleaciones de la serie AA4xxx (aleaciones Al-Si) han tenido una mayor demanda de aplicaciones arquitectónicas (por ejemplo, iluminación arquitectónica) debido a la apariencia (color) que se puede obtener cuando se aplican recubrimientos anódicos.¹⁹ Las series AA5xxx (aleaciones Al-Mg) son ampliamente utilizadas en aplicaciones marinas,²⁰ donde se desean materiales de baja densidad, buenas propiedades mecánicas y una mejor resistencia a la corrosión. También se pueden usar sin protección para aplicaciones estructurales y arquitectónicas. La serie AA6xxx (aleaciones de Al-Mg-Si) son aleaciones de extrusión comunes utilizadas particularmente en la industria de la construcción.⁴ Debido a su alta resistencia mecánica y comparativamente baja densidad, la serie AA7xxx (Al-Zn-Mg) de aleaciones de aluminio es muy atractiva para las estructuras de aviones. En particular, las aleaciones que contienen cobre, como AA7075, AA7050, AA7029, AA7010 o AA7349 tienen las mejores propiedades mecánicas.²¹ En estas aleaciones, la resistencia mecánica se mejora enormemente mediante el endurecimiento por precipitación.

1.3. ALUMINIO EN SISTEMAS BIOLÓGICOS

La química ambiental del aluminio debe ser insignificante, ya que las fuentes naturales del elemento se distribuyen casi exclusivamente en suelos y arcillas y muy poco se encuentra en aguas de río o mar. ²² La erosión natural del aluminio se produce en una pequeña extensión en forma de silicatos solubilizados y fosfatos. Desafortunadamente, sin embargo, junto con la utilidad del aluminio en la industria moderna, la mayor prevalencia de la lluvia ácida ha llevado a la lixiviación del aluminio en el ecosistema a través de la acidificación de los suelos y las aguas subterráneas. ²³

Estos niveles crecientes de aluminio han llevado a una mayor conciencia de la toxicidad potencial de sus compuestos. Dentro del contexto ambiental, estos compuestos pueden dividirse en tres categorías. ²⁴

1. Complejos orgánicos monoméricos no lábil, en particular complejos con los productos de descomposición de plantas, ácidos húmicos y fúlvicos. ²⁵
2. Complejos inorgánicos monoméricos lábil que incluyen sulfatos, fluoruros e hidróxidos solubles.
3. Aluminio soluble en ácido que consiste en complejos poliméricos de aluminio y complejos orgánicos fuertemente unidos.

Es este último grupo el que causa el mayor daño al medio ambiente. Los síntomas de las lesiones de aluminio en la flora incluyen el daño de las raíces y el alargamiento celular, ²⁶ aunque algunas plantas que han estado expuestas al aluminio durante un largo período en la escala evolutiva han desarrollado mecanismos de defensa contra la toxicidad del aluminio. El té, por ejemplo, que se cultiva en suelos ácidos, almacena el aluminio en sus hojas viejas y éstas pueden contener hasta 3% (en peso) de aluminio, mientras que las hojas jóvenes contienen tan poco como 0.01%. ²⁶

Se ha demostrado que los suelos ricos en aluminio son perjudiciales para el crecimiento de los cultivos y la ingestión de hierbas ricas en aluminio, junto con un bajo consumo de Mg, ha dado lugar a una condición conocida como tetania de gramíneas en animales rumiantes.²⁷

Una combinación de *pH* bajo y niveles elevados de aluminio conduce a la incorporación del metal en las ninfas mayfly y consecuentemente en la cadena alimenticia. Además, se ha demostrado que la presencia de aluminio en el agua acidificada causa daño de las branquias en peces más grandes, así como para producir drásticamente niveles de electrolitos.²⁶ Las consecuencias para los pájaros que consumen peces contaminados es que la cáscara de los huevos es más fina y los pollitos nacen con bajo peso. Las consecuencias para los animales que respiran el aluminio a través del aire son problemas de pulmones, pérdida de peso y declinación de la actividad. Otro efecto negativo en el ambiente del aluminio es que estos iones pueden reaccionar con los fosfatos, los cuales causan que el fosfato no esté disponible para los organismos acuáticos.¹⁷

La exposición humana al aluminio usualmente es a través de rutas distintas a las mencionadas anteriormente. El sulfato de aluminio se añade como un anti-floculante al suministro de agua potable con fines cosméticos; el hidróxido de aluminio se utiliza como antiácido.²⁸ Otras preparaciones farmacéuticas, como los antitranspirantes, que contienen hidroxiclорuros de aluminio, son otros medios para la absorción de aluminio.²² Estos son sólo algunos ejemplos de los numerosos medios que los seres humanos pueden estar expuestos al aluminio.

Durante el funcionamiento normal, casi todo el aluminio (más del 99%) se retira del cuerpo en las heces y la pequeña fracción que atraviesa las barreras intestinales se excreta en 3 horas en la orina.²² Sin embargo, en algunos casos las barreras a la absorción de aluminio se rompen. El grupo de personas más comúnmente afectadas por

la exposición al aluminio es a largo plazo los pacientes de diálisis renal que se tratan con sales de aluminio^{26,28} para anular la hiperfosfatemia.

Las condiciones que surgen de la toxicidad del aluminio incluyen la encefalopatía por diálisis, la osteodistrofia por diálisis,²⁶ ciertas formas de demencia y acumulaciones de placas de aluminio-silicato en el tejido cerebral²⁹ que se ha asociado con algunas formas de enfermedad de Alzheimer.

En términos de toxicidad aguda, tanto las formas inorgánicas del Al (son más tóxicas) como los complejos de Al con algún ligando orgánico, pueden ser capaces de cruzar membranas biológicas y contribuir a la bioacumulación crónica.³⁰

La química del aluminio en los sistemas biológicos está dictada por su tamaño en lugar de su relación tamaño / carga.²⁷ Por lo tanto, compite con Mg^{2+} y Fe^{3+} en lugar de cationes más grandes, como Na^+ o Ca^{2+} para los ligandos que llevan oxígeno en los biosistemas.²²

De particular interés dentro del contexto de este trabajo es la competencia con Fe^{3+} , ya que la química acuosa de estos dos iones es algo similar.³¹ Ninguno de los dos existe en forma soluble a *pH* fisiológico, pero la naturaleza ha diseñado métodos para superar este problema en el caso del hierro férrico que también trabaja para estabilizar el aluminio.

El principal transportador de hierro en seres vivos es la transferrina, una proteína de peso molecular de aprox. 80000 unidades de masa atómica, “amu”, (Dalton), que transporta el hierro en forma férrica antes de la reducción al ion ferroso para su liberación.³² Aunque la fuerza de unión de Fe^{3+} a la transferrina es de 10^9 veces mayor que la de Al^{3+} ,²² la similitud en su relación tamaño / carga, (0.54Å para Al^{3+} en comparación con 0.65Å para Fe^{3+}) permite que el aluminio utilice el 30% de los sitios, o

50 μM de sitios de unión desocupados en la proteína al imitar el hierro férrico y unirse a la proteína.²³ La transferrina ha sido caracterizada cristalográficamente y el sitio de unión consiste en dos residuos de tirosina, una histidina y un residuo de ácido aspártico.³³ Los sitios de coordinación restantes en el ion metálico están ocupados por un anión carbonato o bicarbonato, cuya unión al centro metálico estabiliza todo el complejo.³² Otros siderófilos, como la lactoferrina que transporta hierro en la leche, poseen sitios de unión similares.³⁴

Se ha establecido que la transferrina es el principal transportador de aluminio de gran peso molecular y transporta aproximadamente el 90% del aluminio encontrado in vivo.³⁵ El otro 10% es transportado por el citrato y es como el complejo de este ligando que el aluminio puede penetrar las membranas intestinales y entrar en el torrente sanguíneo.³⁶ Parece que el éxito de este ligando al sobrevivir en condiciones fisiológicas radica en su capacidad de quelarse al metal.²⁵ Las plantas pueden usar este factor para desintoxicar el aluminio y así eliminar el metal de sus sistemas.

El hierro férrico se almacena fisiológicamente como ferritina. Esta proteína consiste en una "capa" de 24 subunidades polipeptídicas que pueden encapsular hasta 4500 átomos de hierro en un núcleo de hidróxido de óxido de hierro, cuyo exterior está unido mediante grupos fosfato y carboxilato al péptido.³⁷ Hay evidencia de que el aluminio está presente en la ferritina cerebral,³⁸ y la estructura de las placas de aluminio que contienen silicio asociadas con la enfermedad de Alzheimer puede tener cierta semejanza con el núcleo que se encuentra en la ferritina.

Para superar los peligros del aluminio en los sistemas biológicos, es esencial entender la naturaleza completa de las interacciones entre el metal y sus sitios de unión. Si bien el enfoque ideal implicaría estudios in vivo detallados, la complejidad de estos sistemas impide la posibilidad de obtener datos detallados.

En común con los estudios de muchos otros sistemas bioinorgánicos complejos, por lo tanto, las investigaciones iniciales deberían ser de complejos modelo.^{39,40} Estos pueden emplearse tanto para determinar los datos termodinámicos como cinéticos para la unión, así como para proporcionar datos estructurales y espectroscópicos de referencia que pueden usarse en el análisis de los sistemas biológicos reales.

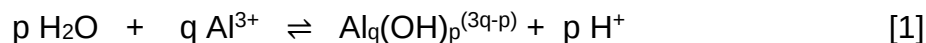
Las desventajas de este enfoque son que cierta información, como las interacciones estéricas, los enlaces de hidrógeno y el efecto de la estructura bruta de los macro-sistemas, pueden ser excluidos a través de una simplificación excesiva.

La primera parte de esta disertación se refiere a algunos estudios preliminares sobre los complejos formados entre el aluminio y especies simples "biológicamente relevantes", en particular, los aminoácidos. Si bien tales estudios pierden relevancia en el sentido de que los verdaderos sistemas biológicos no consisten en aminoácidos aislados, esperamos obtener información sobre la naturaleza y la fuerza de cualquier complejación, así como sobre la preferencia relativa de la unión.

1.4. QUIMICA EN DISOLUCIÓN ACUOSA DEL ALUMINIO

El aluminio se encuentra en estado trivalente en sus compuestos y en solución. Con un radio iónico de 0.6 Å, el ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es un octaedro regular, con un número de hidratación de seis (el cual se denota como Al^{3+}). Su tamaño pequeño lo conduce a una extensa hidrólisis de sus soluciones acuosas a partir de $\text{pH} \geq 3$.⁴¹

Si definimos hidrólisis en términos de Z , la función de formación, que representa el número medio de grupos OH^- unidos o iones H^+ liberados por mol de Al^{3+} , ésta obedece a la reacción [1].⁴¹



Cada producto de la reacción anterior, puede ser descrito con la fórmula general $\text{Al}_q(\text{OH})_p^{(3q-p)+}$. La constante de estabilidad de cada reacción [1], es expresada en términos de β_{pq} . Si c_{pq} es la concentración de un complejo (p,q), $h = [\text{H}^+]$, $b = [\text{Al}^{3+}]$, y se mantiene constante el coeficiente de actividad de reactivos y productos, por el empleo de un medio iónico muy concentrado, ⁴² entonces se cumple la ecuación [2]. ⁴¹

$$c_{pq} = \beta_{pq} h^{-p} b^q \quad [2]$$

La hidrólisis del Al^{3+} ha sido investigada desde hace más de 70 años. Se han hecho un gran número de estudios de soluciones de Al-OH, en diversas proporciones, diferentes temperaturas o soluciones envejecidas, ya que muchos de los complejos no son detectados a temperatura ambiente. Debido a la lentitud de las reacciones implicadas, es difícil de aplicar análisis de equilibrio, ^{41,43} y se supone que un sistema puede alcanzar condiciones de equilibrio mediante el aumento de la temperatura o por el envejecimiento de las soluciones. ⁴⁴

Medidas de *emf*(H) realizadas por Brosset (1952), ⁴⁵ utilizando NaClO_4 2.0 M a 40 °C; Biderman (1964), ⁴⁶ en NaClO_4 3.0 M a 50 °C; Aveston (1965), ⁴⁷ con NaClO_4 1.0 M a 25 °C, Baes y Mesmer (1971) en KCl 1.0 M a 62 - 150 °C, ^{48,49} Öhman y W. Forsling (1981), ⁵⁰ y Brown *et al.* (1985), ⁵¹ quienes utilizaron NaNO_3 0.1 M como medio iónico a 25 °C, indican la formación de complejos polinucleares más o menos grandes a través de reacciones muy lentas. ^{41,44}

Empleando medidas de RMN ^1H y ^{27}Al , Akitt *et al.* ⁵² (1972) y Bottero *et al.* ⁵³ (1980), llegaron a las mismas conclusiones. ⁴⁴

Por otro lado, acideces intermedias en la estructura cristalina se han detectado por estudios de difracción de rayos X de las sales básicas de aluminio $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SeO}_3 \cdot 74\text{H}_2\text{O}$.⁴¹ Similares resultados fueron encontrados por Johansson (1960-62),⁵⁴ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$,⁵⁵ respectivamente. El complejo $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ octaédrico comparte dos OH^- , entre los átomos de aluminio, el cual puede ser escrito como $[\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4\text{Al}^{\text{VI}}_{12}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, constituido de 12 octaedros AlO_6 con bordes y vértices compartidos dispuestos regularmente alrededor de un tetraedro AlO_4 .⁴⁴

Johansson ha completado los estudios de RMN de ^{27}Al con soluciones en las cuales vario los valores de Z. Los picos de resonancia registrados pueden atribuirse al ^{27}Al presente en el tetraedro $\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4$ y en el octaedro AlO_6 . En solución ácida a $\text{pH} < 3$ y $Z = 0$, todo el aluminio presente tiene un número de coordinación de 6; en solución alcalina a $\text{pH} > 9$ y $Z = 3 - 4$, el aluminio tiene número de coordinación de 4 y en las soluciones correspondientes al complejo Al_{13} a $\text{pH} \approx 5.5$ y $Z \approx 2.5$, ambos números de coordinación están presentes,⁵⁶ esto ya verificado en otros trabajos.^{52,53}

Rausch y Bale,⁵⁷ empleando medidas de rayos-X en solución, logro determinar la existencia del complejo $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ en solución. Estos resultados constituyen una base importante para la interpretación de la hidrólisis del Al^{3+} , basado en la lentitud particular de las reacciones implicadas a temperatura ambiente, y en la baja precisión de los datos $\text{emf}(\text{H})$ obtenidos a alta temperatura, ya que hay muchas dificultades experimentales en estas condiciones.^{46, 44}

Brosset (1952)⁵⁸ publicó un estudio sobre la hidrólisis de Al^{3+} en NaClO_4 2.0 M como medio iónico, variando la acidez a 40 °C, empleando medidas de $\text{emf}(\text{H})$, con concentraciones (analíticas) del metal de, $\text{B} = 2.21, 11.07$ y 55.41 mM. Él interpreta los datos suponiendo que las especies $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$ y $\text{Al}_n(\text{OH})_{3(n+1)}^{3+}$ las cuales

están presente en medio ácido ($Z = 0 - 3$), y el complejo de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en medio alcalino ($Z = 3 - 4$).⁴⁴

Más tarde, estos datos fueron reinterpretados por Brosset et al. (1954)⁵⁹ en términos de la teoría de core+link hecha por Sillén (1954)^{60,61} asumiendo que en el rango ácido de ($Z = 0 - 2.5$) hay solo una única especie simple y varias especies polinucleares tales como $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{33}]^{6+}$, o una serie de complejos de fórmula general $\text{Al}(\text{Al}_2(\text{OH})_5)_n^{n+3}$ presentes, confirman además la presencia de un solo complejo $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ en el rango alcalino ($Z = 3-4$).^{41,44}

Biedermann (1964)⁶² hizo un cuidadoso estudio de la hidrólisis de Al^{3+} en medio iónico 3.0 M de NaClO_4 a 50 °C para $B = 5 - 50$ mM. Los datos fueron también analizados empleando la teoría de core+link,^{60,61} reportando la formación de las especies $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$, la **tabla 2** (columna 6) muestra las constantes de estabilidad correspondientes.^{41,44}

Aveston (1965)⁶³ publicó los resultados de la hidrólisis del Al^{3+} en medio iónico NaClO_4 1.0 M a 25°C en la región $Z \leq 2.43$, realizando experimentos donde colocaba las soluciones hidrolizadas a 50°C durante 15 minutos y luego las almacenaba por dos semanas a 25°C. Los análisis de sus datos dieron como resultado la formación de los complejos $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$, esta propuesta está en acuerdo, con lo propuesto por Johansson para sólidos cristalinos.^{44,54,55}

Tabla 2. Constantes de estabilidad reportadas en la literatura del hidrolisis del Al^{3+} en diferentes condiciones experimentales.

Especies	$-\log \beta_{\text{por}}$						
$[\text{AlOH}]^+$						5.52(4)	5.33(1)
$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$							10.91(4)
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	7.07(6)	5.90	4.8(2)	3.95(7)			
$[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$		10.74	8.2(1)	7.01(9)		13.57(2)	13.13(1)
$[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$					48.8(1)		
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$	104.50(6)		64.3	52.9		109.2(1)	107.41(4) ^a
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{7+}$					97.6(1)		
$\sigma(\text{Z})$		0.006	0.028	0.014			
Medio iónico (mol.L ⁻¹)	1.0 NaClO ₄	1.0 KCl	1.0 KCl	1.0 KCl	3.0 NaClO ₄	1.0 NaCl	3.0 NaNO ₃
°C	25	62.5	99.6	124.8	50	25	25
B mol.L ⁻¹	2.7-99.2	5-45	5-45	5-45	5-50	2.5-20	0.99-0.992
Z	≤ 2.43	≤ 2.4	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.5		≤ 2.5
ref.	47	48,49			62	50	51

^a Entre otros polímeros posibles, cuya constante de estabilidad sigue siguiente expresión $-\log_{10} \beta = 5.73 - 3.6q + 4.64p$ con $p = 12 - 34$ y $q = 5 - 14$.

Baes y Mesmer (1971) ^{48,49} estudiaron la hidrólisis de Al^{3+} en medio iónico KCl 1.0 M, a 25 – 150 °C, para **B** = 5 - 45 mM, utilizando un electrodo de hidrógeno que permite mediciones precisas de acidez a temperaturas elevadas. ⁶⁰ Ellos encontraron que el modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el formado por las especies $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ y $[\text{Al}_{14}(\text{OH})_{34}]^{8+}$ o $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$. ⁴⁸ Sin embargo, más tarde llegaron a la conclusión de que el modelo formado por las especies $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ es el escenario más probable. ⁴⁹ La **tabla 2** (columnas 3 - 5) contiene las constantes de estabilidad y las dispersiones $\sigma(\text{Z})$ correspondientes a 62.5,

99.6 y 124.8 °C, para este último modelo. Se puede observar que las constantes de estabilidad varían considerablemente con la temperatura. A partir de éstas fueron calculados los parámetros termodinámicos ΔH_{pq} y ΔS_{pq} .^{41,44}

Akitt et al. (1972)⁵² estudiaron la hidrólisis de Al^{3+} en soluciones preparadas por diferentes métodos, concentraciones y temperaturas, en el rango $0 < Z < 2.5$, usando RMN de ^1H y ^{27}Al y medidas pH . Propusieron la formación de las especies $[AlOH]^{2+}$, $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ y con menor certeza la $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$.⁴⁴

Bottero et al. (1980),⁵³ empleando soluciones con concentración total de $B = 0.1$ M en el intervalo de $0.5 \leq Z \leq 2.5$ estudiaron la hidrólisis de Al^{3+} . Dejaron envejecer las soluciones por 24 horas a 25 °C, estudiándolas luego, por espectroscopia de RMN de ^{27}Al y $emf(H)$, proponiendo la formación de las especies $[AlOH]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_2(OH)_x]^{(6-x)+}$ y $[Al_{13}(OH)_{36}]^{3+}$ y $Al(OH)_3$.⁴⁴

Öhman y Forsling (1981)⁵⁰ también investigó la hidrólisis del Al^{3+} , cubriendo los rangos de $2.5 \leq B \leq 20$ mM y $1.5 \leq pH \leq 4.3$, relacionados con los estudios de hidroxocarbonatos de $Al(III)$ en $NaCl$ 0.6 M a 25 °C. Encontraron las especies $[AlOH]^{2+}$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$ y $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$; las constantes de estabilidad de estas especies, son dadas en la **tabla 2** (columna 7).^{41,44}

Brown et al. (1985)⁵¹ estudiaron la hidrólisis de Al^{3+} en medio iónico de $NaNO_3$ 0.1 M a 25 °C, cubriendo el rango de $0.099 \leq B \leq 0.992$ mM y $4.0 \leq pH \leq 4.9$. Validaron la presencia de las especies: $[AlOH]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$ y un polímero de alto peso molecular $Al_q(OH)_p^{3q-p}$ con una relación de $p/q \sim 2.46$ y $q = 6 - 14$. En la **tabla 2** (columna 8) contiene las constantes de estabilidad para las tres primeras especies y el polímero $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$.^{41,44}

Uno puede ver que la tendencia general es la formación preferencial de complejos polinucleares, además de una y/o dos especies mononucleares. La falta de acuerdo en los resultados obtenidos por los diferentes autores acerca de la composición del sistema puede atribuirse en parte al hecho de que las reacciones son muy lentas y no hay un verdadero equilibrio, sino más bien una dependencia del tiempo o que los productos formados este influenciada por el tipo de anión presente en el medio iónico, o la manera en que se prepararon las soluciones de Al(III).⁴¹

Marin y col.,⁴¹ más recientemente han reportado un trabajo sobre el estudio de la hidrólisis de Al^{3+} en NaCl 3.0 M, en medio ácido a 25 ° C, empleando medidas de $\text{emf}(\text{H})$.⁴¹ Fueron empleadas soluciones envejecidas, donde la mayoría de las veces se forman precipitados de sales básicas y además las reacciones son lentas por varias razones. El intervalo de concentraciones y Z empleados fue: $0.0125 \leq \mathbf{B} \leq 0.1000 \text{ mol.L}^{-1}$ y $0.1 \leq Z \leq 1.5$. El análisis de los datos de las medidas de $\text{emf}(\text{H})$ empleando el método core+link y el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, indicaron la formación de las especies: $[\text{AlOH}]^+$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{30}]^{9+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ y $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$. La **tabla 3**, muestra los valores de las constantes de estabilidad de estas especies y la **figura 2**, los datos $Z(\text{pH})$ de este sistema.⁴¹

Tabla 3. Constantes de estabilidad para el hidrólisis del Al^{3+} obtenidas empleando soluciones envejecidas a 25 °C en NaCl 3.0 M. ^{41,44}

Especies	$-\log \beta_{pq}$
$[\text{AlOH}]^+$	(>6.1)
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	7.67(3)
$[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$	14.36(4)
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{30}]^{9+}$	104.67(5)
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$	113.26(2)
$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$	123.6(2)
$\sigma(Z)$	0.013

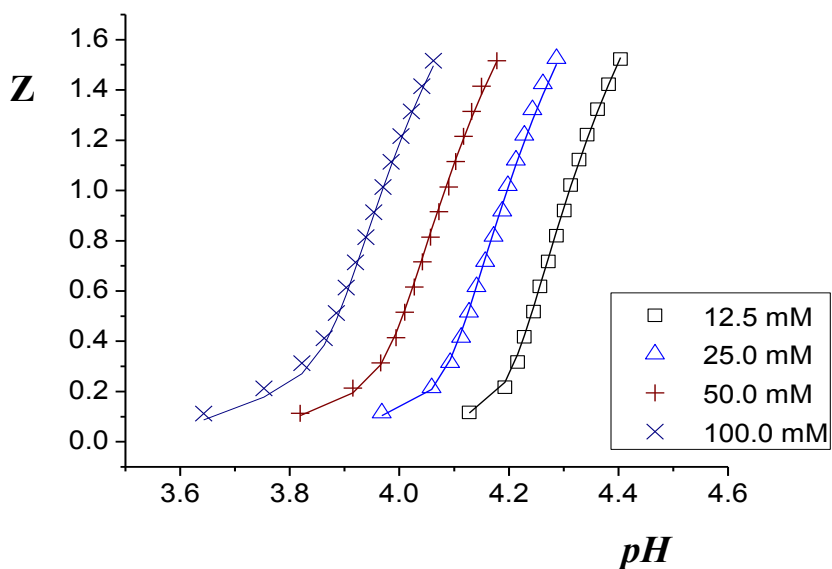


Figura 2. Datos $Z(pH)$ (Z = número medio de protones disociados por mol de Al^{3+}) para la hidrólisis del Al^{3+} obtenidas empleando soluciones envejecidas a 25 °C en (Na)Cl 3.0M. ^{41,44}

1.5. QUÍMICA DEL LIGANDO. LOS AMINOÁCIDOS

Un aminoácido es una molécula orgánica que en su estructura contiene un grupo amino (NH_2) y un grupo carboxilo (COOH), **figura 3**. Los aminoácidos son los monómeros a partir de los cuales se forman las proteínas, en cuyo caso pasan a denominarse residuos de aminoácidos debido a la pérdida de los elementos del agua al unirse dos aminoácidos.⁶⁴

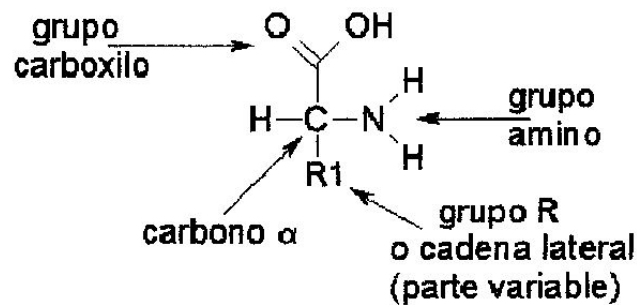


Figura 3. Estructura general de un aminoácido.⁶⁵

Los aminoácidos son los monómeros de las proteínas. Dos aminoácidos se combinan en una reacción de condensación que libera agua formando un enlace. Estos dos restos aminoaciditos forman un dipéptido. Si se une un tercer aminoácido se forma un tripéptido y así, sucesivamente para formar un polipéptido.⁶⁴

En la naturaleza existen más de 300 aminoácidos diferentes, pero solo 20 de ellos se encuentran codificados en el DNA y por tanto son los constituyentes de las proteínas en donde se encuentran contenidos en distintas proporciones.⁶⁴

La unión de varios aminoácidos da lugar a cadenas llamadas polipéptidos o simplemente péptido. Se hablará de proteína cuando la cadena polipeptídica supere los 50 aminoácidos o el peso molecular total supere a los 5000 uma. Existen unos 20 aminoácidos distintos componiendo las proteínas. La unión química entre los

aminoácidos en las proteínas se produce mediante un enlace peptídico. Esta reacción ocurre de manera natural en los ribosomas, tanto del retículo endoplasmático como del citosol.⁶⁴

A pesar de que se conocen más de 700 aminoácidos naturales, un grupo de 20 de ellos son los más estudiados, ya que normalmente están presentes en las proteínas y se mencionan en la **tabla 4**.⁶⁵

Tabla 4. Aminoácidos encontrados en las proteínas.⁶⁶

AMINOÁCIDO	ABREVIATURA	LETRA	Pka ₁ (α-COOH)	Pka ₂ α-HH ₂	Pka _R R= cadena lateral	pl
Alanina	Ala	A	2.35	9.69		6.02
Arginina	Arg	R	2.17	9.04	12.48	10.76
Asparagina	Asg	H	2.02	8.80		5.41
Acido Aspártico	Asp	D	2.09	9.82	3.86	2.97
Cisteína	Cys	C	1.96	10.28	8.18	5.07
Fenilalanina	Phe	F	1.83	9.24		5.53
Glutamina	Glu	Q	2.17	9.13		5.65
Acido glutámico	Glu	E	2.19	9.67	4.25	3.22
Glicina	Gli	G	2.34	9.78		6.06
Histidina	His	H	1.82	9.17	6.00	7.58
Isoleucina	Ile	I	2.36	9.68		6.02
Leucina	Leu	L	2.36	9.64		6.00
Lisina	Lys	K	2.18	8.95	10.53	9.74
Metionina	Met	M	2.28	9.21		5.75
Prolina	Pro	P	1.99	10.6		6.30
Serina	Ser	S	2.21	9.15		5.68
Tirosina	Try	Y	2.20	9.11	10.07	5.65
Treonina	Tre	T	2.71	9.62		6.16
Triptófano	Trp	W	2.38	9.39		5.89
Valina	Val	V	2.32	9.62		5.97

Estos 20 aminoácidos contienen en sus cadenas laterales, diversos grupos químicos. Es esta diversidad de los monómeros la que le permite a las proteínas exhibir una variedad tan grande de estructuras y propiedades.

Todos los 20 aminoácidos encontrados en las proteínas son α-aminoácidos, es decir poseen un grupo amino y un grupo carboxilo unidos a un mismo carbono, que por convención se denomina carbono α, siendo este entonces, el carbono contiguo al grupo carboxilo, **figura 3**. Al carbono alfa se unen otros dos sustituyentes, uno de ellos es un

átomo de hidrógeno y el otro es el denominado grupo R, el cual es diferente en cada uno de los aminoácidos y es el responsable de otorgarle las propiedades características a cada uno de ellos. En resumen, cualquier aminoácido se encuentra formado por un carbono al cual se unen 4 sustituyentes: un grupo amino, un grupo carboxilo, un hidrógeno y un grupo R, **figura 3.**⁶⁵

Tridimensionalmente el carbono α presenta una configuración tetraédrica en la que el carbono se dispone en el centro y los cuatro elementos que se unen a él ocupan los vértices. Cuando en el vértice superior se dispone el -COOH y se mira por la cara opuesta al grupo R, según la disposición del grupo amino (-NH) a la izquierda o a la derecha del carbono α se habla de α -L-aminoácidos o de α -D-aminoácidos respectivamente, **figura 4.** En las proteínas sólo se encuentran aminoácidos de configuración L.⁶⁷

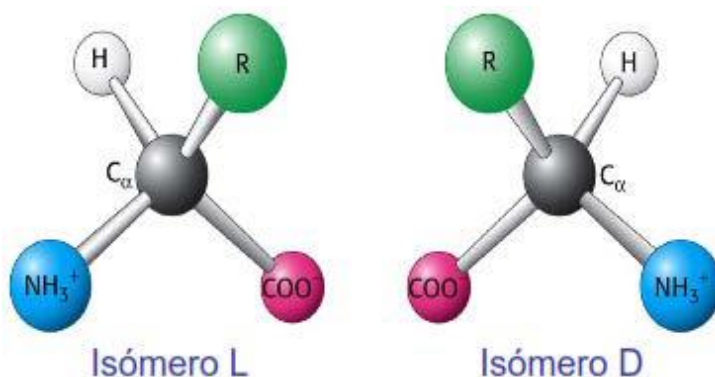


Figura 4. Ejemplos de la configuración de un aminoácido, arreglo del grupo amino respecto al grupo R.⁶⁷

Los aminoácidos tienen puntos de fusión relativamente elevados y se descomponen habitualmente por encima de 200°C. Son muy solubles en agua, pero muy poco solubles en disolventes no polares. Poseen momentos dipolares grandes y sus disoluciones acuosas tienen constantes dieléctricas elevadas. Todos estos hechos sugieren que estos compuestos son especies cargadas tanto en las redes cristalinas como en solución.^{44,68}

Los aminoácidos cristalizados poseen puntos de fusión relativamente altos. Son mucho más solubles en agua que en los disolventes menos polares y tienen momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado. Poseen una carga positiva en soluciones ácidas y carga negativa en soluciones básicas. Hay un pH intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como el zwitterión dipolar con una carga neta cero, a este pH se le denomina punto isoelectrónico, ver **figura 5**.^{69,70}

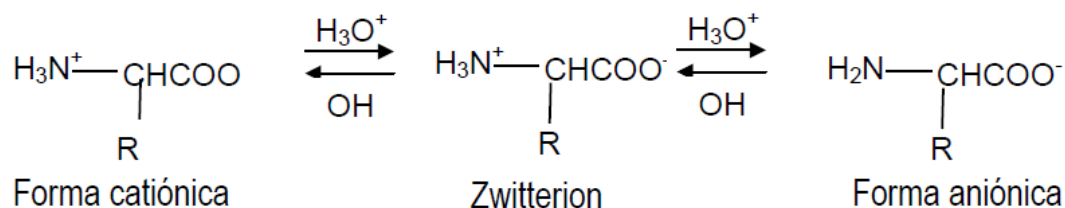


Figura 5. Equilibrios en una especie zwitterionica.

Los grupos amino y carboxilo, así como los grupos R de los aminoácidos son grupos ionizables que actúan como ácidos o bases débiles. El pK_a del grupo carboxilo de los aminoácidos es de aproximadamente 2 y el pK_a del grupo amino de aproximadamente 10 (debe recordarse que el pK_a de un ácido es el valor de pH en el cual existe igual concentración de la especie dadora de electrones como de la especie aceptora de electrones o, dicho de otra forma, igual concentración de la forma protonada y desprotonada; por consiguiente, por debajo del valor de pK_a predominará la forma protonada y por encima de este la forma desprotonada). Debido a lo anterior a un valor de pH fisiológico el grupo carboxilo habrá perdido un protón (COO^-) mientras que el grupo amino se encontrará aun protonado (NH_3^+).^{44,71}

En forma zwitterionica un aminoácido puede actuar como ácido (el grupo amino puede donar un protón) y como base (el grupo carboxilo puede aceptar un protón); por tanto, los aminoácidos son sustancias anfóteras (sustancias que pueden reaccionar como

ácidos o como bases), más a menudo denominadas anfóteros (anfóteros que son sustancias iónicas). ^{44,71}

Un concepto de vital importancia al considerar las propiedades eléctricas de los aminoácidos es el de *punto isoeléctrico (pI)*; el cual puede ser definido como el valor de *pH* al cual un aminoácido tiene carga neta 0. La **pI** de un aminoácido coincide con la forma zwitterionica de este, por consiguiente, puede afirmarse que un aminoácido tiene carga positiva a un *pH* por debajo de su **pI** y tiene carga negativa a un *pH* por encima de su **pI** debido a que por debajo del **pI** predomina la especie protonada (cargada positivamente) y por encima predomina la especie desprotonada (cargada negativamente). Todos los aminoácidos poseen una forma zwitterionica, sin embargo, en el caso de los aminoácidos con un grupo R ionizable, el establecimiento de la forma zwitterionica se verá influenciado por las características de cada grupo R en particular. ^{44,71,72}

La naturaleza dipolar de los aminoácidos hace que estos tengan algunas propiedades características. ⁷³

1. Los aminoácidos tienen puntos de fusión altos, generalmente superiores a 200 °C.
2. Los aminoácidos son más solubles en agua que en éter, diclorometano y otros disolventes orgánicos comunes.
3. Los aminoácidos tienen momentos dipolares (μ) mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado.
4. Los aminoácidos son menos ácidos que la mayoría de los ácidos carboxílicos y menos básicos que la mayoría de las aminas. De hecho, la parte acida de una molécula de aminoácido es el grupo $-\text{NH}_3^+$, no el grupo COOH , la parte básica es el grupo $-\text{COO}^-$ y no el grupo $-\text{NH}_2$.

Se han propuesto varios métodos para clasificar los aminoácidos sobre la base de sus grupos **R**. El más significativo se fundamenta en la polaridad de los grupos **R**. Existen

cuatro clases principales: (a) grupos **R** no polares o hidrófobos, (b) polares sin carga, (c) grupos **R** con carga positiva y (d) grupos **R** cargados negativamente (a pH 6.0 – 7.0, que es la zona del pH intracelular).⁷⁴

Aminoácidos con grupos R no polares o hidrofóbicos

Esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos **R** que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). Como grupo, estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos **R** polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos **R** polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -iminoácido.⁷⁴

Aminoácidos con grupos R polares sin carga

Estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos **R** no polares. Sus grupos **R** contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a su grupo hidroxilo; la de la asparagina y la glutamina a sus grupos amidicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulfhidrilo. La cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidroxilo fenólico respectivamente.⁷⁴

Aminoácidos con grupos R cargados positivamente

Los aminoácidos básicos, en los que los grupos **R** poseen carga positiva neta a $pH = 7$, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un

segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática, la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica.⁷⁴

Aminoácidos con grupos R cargados negativamente

Los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y, por tanto, cargado negativamente a pH 6 - 7.⁷⁴ Cabe destacar que los α -aminoácidos presentan un conjunto de propiedades tanto físicas como químicas que no se observan en compuestos orgánicos relacionados; por ejemplo, son sólidos cristalinos no volátiles que funden con descomposición a temperaturas relativamente altas; algunos de ellos son muy solubles en agua y poco solubles en disolventes no polares; sus moléculas en disolución acuosa presentan un momento dipolar elevado; las disoluciones acuosas tienen acidez ó basicidad muy baja, que no corresponde a la presencia de grupos $COOH$ y NH_2 ; se comportan como sustancias con grupos ácidos ó básicos aún más débiles que los ácidos carboxílicos ó las aminas alifáticas.⁷⁴

Los aminoácidos se dividen también en *esenciales y no esenciales*.^{44,75}

Los esenciales: son aquellos que no pueden ser sintetizados en el organismo, y por ende deben incorporarse en la dieta mediante ingesta. Se los puede listar en los siguientes: histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptofano y valina.^{44,75}

Los no esenciales: son aquellos que son sintetizados en el organismo. Estos son: alanina, arginina, asparraguina, aspártico, cisteína, cistina, glutámico, glutamina, glicina, hidroxiprolina, prolina, serina y tirosina.^{44,75}

En este trabajo serán empleados los siguientes aminoácidos, **tabla 5**, como ligandos del Al(III) empleando NaCl 3.0 M como medio iónico a 25 °C.

Tabla 5. Lista de aminoácidos seleccionados para realizar el estudio de los sistemas H⁺-Al(III)-HL empleando NaCl 3.0 M como medio iónico a 25 °C.

Aminoácido	Tipo de aminoácido
Valina (HL)	Apolar, esencial
Lisina (HL)	Polar ionizable, esencial

1.5.1. La lisina

La lisina es un aminoácido esencial básico, conocido también como ácido 2,6-diaminohexanoico, que se encuentra cargado positivamente a pH neutro. Su símbolo es K en código de una letra y lys en el de tres letras. Es un elemento esencial para la construcción de todas las proteínas en el organismo. Desempeña un papel esencial en la absorción del calcio, en la construcción de las proteínas musculares, en la recuperación de las intervenciones quirúrgicas o de las lesiones deportivas y, en la producción de hormona, enzimas y anticuerpos. ⁷³

En la **tabla 6**. Se muestran las propiedades de la lisina. ⁷³

Tabla 6. Algunas propiedades de la lisina.

Formula molecular	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂
Peso molecular	146.19 g/mol
Punto de fusión	224°C

Actúa químicamente como una base, ya que su cadena lateral contiene un grupo amino protonable que a menudo participa en puentes de hidrógeno y como base general

en catálisis. Este grupo amino, además de proveer de carga positiva a las proteínas, es acetilable por enzimas específicas, conocidas como acetiltransferasas. Se considera que esta acetilación es una modificación post-traducciona, puesto que se produce después de la traducción de la proteína a partir del ARN mensajero. Sin embargo, sus modificaciones post-traduccionales más comunes incluyen la metilación del grupo ϵ -amino, que da como resultado la metil-, dimetil- y la trimetilisina. Esto último ocurre en la calmodulina.⁷⁶

El colágeno contiene hidroxilisina, que se deriva de la lisina a través de la lisil hidroxilasa. La O-glicosilación de los residuos de lisina en el retículo endoplásmico o en el aparato de Golgi se utiliza para marcar ciertas proteínas para la secreción de la célula.⁷⁶

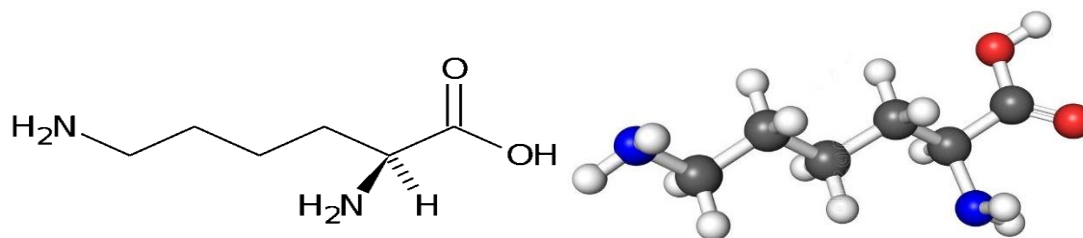


Figura 6. Estructura del aminoácido lisina.⁷⁶

Existen dos rutas para la biosíntesis de este aminoácido, la primera se lleva a cabo en bacterias y plantas superiores, a través del ácido diaminopimélico. La segunda en la mayor parte de los hongos superiores, mediante el ácido α -aminoadípico. En las plantas y en los microorganismos, la lisina se sintetiza a partir del ácido aspártico, que se convierte en β -aspartil-semialdehído.⁷⁷

Se metaboliza en los mamíferos para dar acetil-CoA, a través de una transaminación inicial con α -cetoglutarato. La degradación bacteriana de la lisina da como resultado cadaverina, a través de un proceso de descarboxilación.⁷⁷

La lisina estimula la liberación de la hormona del crecimiento; esto ha hecho que se utilice, sola o combinada con otros aminoácidos, en niños para estimular el crecimiento y en ancianos para retrasar el envejecimiento. Ingerida conjuntamente con la L-carnitina, ayuda a que la carnitina disminuya notablemente los niveles de colesterol en sangre. También debe ser tomada en cuenta en los casos de osteoporosis, ya que junto a la vitamina C, ayuda a producir colágeno y con ello a la absorción del calcio. ⁷⁸

Puesto que ayuda con el edificio de la proteína muscular, es útil para los pacientes que se recuperan de lesiones y recuperación después de las operaciones, y no podría ser el uso en lisina para ayudar a mantener los vasos sanguíneos sanos. También parece ayudar en la lucha contra el herpes y el herpes labial. ^{79,80}

Como la lisina es un aminoácido esencial, el organismo no la puede producir. por esta razón es vital que la dieta la incluya una cantidad adecuada. Debido a su importancia en varios procesos biológicos, la falta de lisina puede conducir a varios estados de enfermedad, puede producir anemia, enrojecimiento de los ojos, trastornos enzimáticos, pérdida de cabello, dificultad para concentrarse, irritabilidad, falta de energía, inapetencia, problemas reproductivos, retraso en el crecimiento y pérdida de peso. Por el contrario, una sobreabundancia de lisina, causada por catabolismo ineficaz, puede causar problemas neurológicos graves. Entre los alimentos que contienen lisina están el queso, los huevos, el pescado, la leche, la papa, la carne roja, los productos de soya y la levadura. ⁸¹

El requerimiento nutricional por día, en miligramos de lisina por kilogramo de peso corporal, es la siguiente: los bebés (3-4 meses) 103mg, niños (de 2 años) 64mg, los niños de más edad (10-12 años) 60-44mg, adultos 12mg. ^{79,80}

La **tabla 7**, reúne los valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía en diferentes condiciones experimentales

Tabla 7. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía, en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 0.10 M / 25 (<i>emf</i> (H))	2.16*	9.19*	10.71*	82
KCl 0.20 M / 25 (<i>emf</i> (H))	-	9.20*	10.66*	83
KCl 0.02 M / 25 (RMN,EPR)	-	9.27*	10.81*	84
NaClO ₄ 1.0 M / 25 (<i>emf</i> (H))	2.00(7)	9.13(3)	10.68(1)	85
KCl 3.0 M / 25 (<i>emf</i> (H))	2.71(3)	9.59(3)	11.10(2)	80
KCl 3.0 M / 25 (<i>emf</i> (H))	2.57(3)	9.25(6)	10.86(3)	86
NaCl 1.0 M / 25 (<i>emf</i> (H))	2.64(7)	9.49(9)	10.11(2)	66

*Los errores en los valores de pK_a , no fueron reportados

1.5.2. La valina

La valina es un aminoácido también conocido como ácido α -aminoisovaleriánico, o ácido 2-amino-3-metilbutanoico, **figura 7**, posee un grupo R alifático no polar.^{87,88} es un α -aminoácido que se utiliza en la biosíntesis de proteínas. Contiene un grupo α -amino (que está en la forma protonada $-NH_3^+$ en condiciones biológicas), un grupo ácido α -carboxílico (que está en la forma $-COO^-$ desprotonada en condiciones biológicas) y un grupo isopropilo de cadena lateral, convirtiéndolo en un aminoácido alifático no polar. Es esencial en humanos, lo que significa que el cuerpo no puede sintetizarlo: debe obtenerse de la dieta.⁸⁹

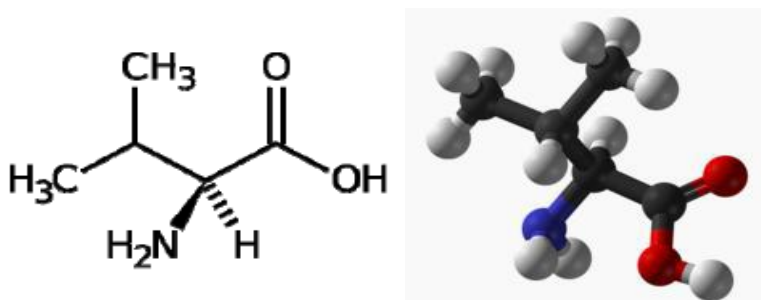


Figura 7. Estructura representativa de la valina.⁸⁷

La valina ($\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOH}$) es un aminoácido encontrado en la mayoría de las proteínas y es esencial en la dieta humana. La valina, junto con la alanina, isoleucina y isovalina, aunque no interactúan bien con el agua, interactúan entre sí y forman una estructura en la que la molécula de ADN se ensambla. ^{44,90,91}

La valina, como otros aminoácidos de cadena ramificada, es sintetizado por las plantas, pero no por los animales. ⁹² Por lo tanto, es un aminoácido esencial en los animales y debe estar presente en la dieta. Los humanos adultos requieren aproximadamente 4 mg / kg de peso corporal por día. Se sintetiza en plantas y bacterias a través de varios pasos a partir del ácido pirúvico. La parte inicial de la vía también conduce a leucina. ⁹³

En la **tabla 8 y 9**. Se muestran las propiedades de la valina. ⁸⁷

Tabla 8. Algunas propiedades de la valina.

Formula molecular	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Peso molecular	117.5 g/mol
Descripción	Polvo cristalino, blanco o blancuzco.

Tabla 9. Propiedades físicas de sus enantiómeros y de la mezcla racémica de la valina

Enantiómeros	Punto de fusión
DL-valina	298 °C con descomposición
D-valina (isómero natural)	315 °C con descomposición
L-valina	293 °C con descomposición

La valina se obtiene mediante la hidrólisis de proteínas, aunque también puede ser sintetizada por la reacción de amoníaco con ácido alfa-cloro-isovaleriánico. Se presenta comercialmente como D-valina, L-valina y DL-valina. ^{87,88}

La valina al ser uno de los aminoácidos esenciales no puede ser producido por el cuerpo y es por ello que debe obtenerse a través de la dieta o mediante suplementos. Es de vital importancia la presencia de la valina en el organismo debido a que contribuye al mantenimiento de los músculos, así como a la regulación del sistema inmune. Entre sus beneficios presenta una contribución a mejorar el insomnio y nerviosismo, así como permite la recuperación del tejido y el metabolismo muscular. ^{44,90}

La valina es la responsable de una enfermedad genética conocida como anemia de células falciformes, la persona que la padece tiene un tipo de hemoglobina especial llamada hemoglobina S, que hace que los glóbulos rojos tengan una forma de hoz en vez de tener la tradicional forma de plato, y que tengan una vida media entre seis y diez veces menor, causando anemia y otras complicaciones. La anemia de células falciformes se produce por una codificación anómala de la hemoglobina por la que la valina ocupa el lugar de otro aminoácido, el ácido glutámico. ⁹⁴

La valina se encuentra en altas concentraciones en el tejido muscular. Es uno de los aminoácidos de cadena ramificada, lo que significa que puede ser utilizado como fuente de energía por el tejido muscular. La valina es útil para corregir la deficiencia severa de aminoácidos, que es propia de la adicción a las drogas. Un nivel excesivamente alto de valina puede producir la sensación de hormigueo en la piel e, incluso, alucinaciones. ⁸¹

Funciones de la valina. ⁴⁴

- Fundamental en la formación de tejidos.
- Indispensable en la cicatrización de tejidos.
- Necesaria para el metabolismo muscular.
- Mantenimiento del equilibrio de nitrógeno en el organismo.
- Aumenta **el volumen de los tejidos musculares**. Después del ejercicio es un aliado para acelerar la **recuperación muscular**. Junto a esto es esencial para

conseguir una buena cicatrización de las heridas, evita el daño hepático que otros aminoácidos pueden causar. Ayuda a mantener un perfecto equilibrio de las cantidades de azúcar en sangre, es esencial para mantener una buena salud mental. ⁴⁴

Fuentes dietéticas de valina, son los productos lácteos, los granos, la carne, los hongos, el maní y la proteína de soya. El suplemento de L-valina siempre se debe tomar de manera balanceada con los otros aminoácidos de cadena ramificada, L-isoleucina y L-leucina. ⁸¹

En la **tabla 10** se resume, los únicos trabajos encontrados, de los valores de pK_a de la valina, en NaCl.

Tabla 10. Valores de pK_a de la valina reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades y empleando medidas de $emf(H)$.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 0.1 M / 25	2.28*	9.54*	95
KCl 0.1 M / 25	2.24*	9.65*	96
KNO ₃ 0.5 M / 25	2.74*	9.80*	97
KNO ₃ 0.1 M / 25	2.64*	9.60*	98
NaNO ₃ 0.1 M / 25	2.21*	9.64*	99
KCl 3,0 M / 25	2,69(1)	9,95(1)	100
KCl 3.0 M / 25	2.71(4)	9.97(5)	101
KCl 3.0 M / 25	2.75(2)	10.06(2)	87
NaCl 0.15 M / 20	1.56*	9.64*	102
NaCl 1.0 M / 25	2.16(3)	9.53(1)	90

*Los errores en los valores de pK_a , no fueron reportados

1.6. COMPLEJOS DE ALUMINIO CON LISINA Y VALINA

V. Gabbi Polli ¹⁰³ realizó los cálculos de las constantes de estabilidad de los complejos formados entre lisina y aluminio, se obtuvieron sin el uso de las constantes de hidrólisis del aluminio ($\log \beta$), y $\log \beta^*$, con la inclusión de las constantes de hidrólisis, los resultados obtenidos se muestran en la **tabla 11**.

Tabla 11. Constantes de estabilidad de los complejos formados entre aluminio y lisina en la proporción de 1:1, empleando el programa computacional BEST (KCl 0.1 M y T = 25°C).

$\log \beta$	$\log \beta^*$	Complejo
7.68	7.45	ML
18.06	17.70	MHL
13.96	13.92	MH ₂ L
20.95	20.96	M ₂ HL
1.19	2.36	MLOH
4.44	3.90	ML(OH) ₂
LisAl(OH) ₂	$\log \beta^* = 3.90(9)$	
LisHAl	$\log \beta^* = 17.70(5)$	

β = cálculos sin las constantes de hidrólisis del aluminio

β^* = cálculos con las constantes de hidrólisis del aluminio

Se realizó una exhaustiva búsqueda, y como se puede ver, no hay mucha información existente en la literatura relacionada al estudio de la formación de complejos de los sistemas H⁺-Al(III)-lisina y H⁺-Al(III)-valina en diferentes escalas, cabe destacar, que no hay nada reportado en NaCl 3.0 M a 25 °C. de allí el interés de esta investigación.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudio sobre la formación de los complejos del sistema H^+ -Al(III)-lisina y H^+ -Al(III)-valina, empleando medidas potenciométricas, en medio iónico de NaCl 3.0 M a una temperatura de 25°C.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -valina en NaCl 3.0 M, 25 °C.
- ✓ Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -lisina en NaCl 3.0 M, 25 °C.
- ✓ Determinar la especiación y constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ -Al(III)- valina, en NaCl 3.0 M, 25 °C.
- ✓ Determinar la especiación y constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ -Al(III)- lisina, en NaCl 3.0 M, 25 °C.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. LEY DE ACCIÓN DE MASAS

En 1864 Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) postularon su ley de acción de masas, que expresa la relación entre las concentraciones (expresadas como presiones parciales en el caso de gases y como molaridades en el de disoluciones) de los reactivos y productos presentes en el equilibrio en cualquier reacción.¹⁰⁴

Guldberg y Waage, sugieren que la velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las actividades de las sustancias reaccionantes elevada a una potencia igual al coeficiente que se produce en la ecuación química.¹⁰⁵

La interacción de varios reactantes **H**, **B** y **C** para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio [3], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM), según la ecuación [4],



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [4]$$

donde h , b , c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente.^{44,106}

3.2. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD Y ESCALA DE ACTIVIDADES

La actividad de una sustancia es la medida de la concentración efectiva de las especies, la cual, está relacionada con la concentración (c), mediante el coeficiente de actividad (γ).^{44,107}

$$a = \gamma \cdot C \quad [5]$$

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto a la ideal que depende del radio y la carga del ion, de la temperatura de la disolución y de la concentración del electrolito. En soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica es mínima, esa capacidad se vuelve constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme aumenta la fuerza iónica, el ion pierde parte de su eficacia y disminuye su coeficiente de actividad.¹⁰⁸ En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica, pero para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga.⁴⁴

En las disoluciones electrolíticas es difícil definir los conceptos de actividad y coeficientes de actividad a diferencia de las no electrolíticas. Esto debido al principio de neutralidad eléctrica, puesto que, además de la especie a estudiar existen en la disolución iones tanto positivos como negativos y no se puede variar uno sin que automáticamente varíe el otro, por lo que es muy complicado medir las actividades individuales de los iones.^{44,107}

Los electrolitos son empleados en estudios de equilibrios en solución, mediante el uso del método del medio iónico; es decir, en lugar de usar agua como disolvente, se utiliza una disolución concentrada de una sal inerte (como KCl 3.0 M) y manteniendo la concentración de las especies reaccionantes y productos mucho más baja que la de los iones del medio, debido a esto es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.^{44,108,109}

El potencial químico de una especie en una disolución real está relacionado con la actividad “a” mediante la expresión [6].⁴⁴

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad [6]$$

Observando [7], en condiciones donde el estado estándar de una disolución hipotética de molaridad $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ en la que los iones presentan un comportamiento ideal, la actividad está relacionada con la concentración molar, c, por medio de la expresión [7].⁴⁴

$$a = \gamma c / c^\circ \quad [7]$$

Donde el coeficiente de actividad, γ , depende de la composición, concentración, y temperatura de la disolución. Cuando la disolución se aproxima a la idealidad (definida sobre la base del cumplimiento de la ley de Henry) a bajas concentraciones, el coeficiente de actividad tiende a 1, entonces bajo estas condiciones, el coeficiente de actividad y la concentración en el equilibrio se hacen iguales.^{44,110}

Esto no es posible en la práctica, sin embargo, como el coeficiente de actividad depende directamente de la fuerza iónica de la disolución, estas se mantienen constantes y son conocidas. En particular, en las reacciones en la que intervienen ligandos aniónicos,

el valor de la constante de equilibrio cambiará con la variación en la fuerza iónica de la disolución. ^{44,111}

Con el método del medio iónico inerte se logra que los coeficientes de actividad permanezcan constantes, cuidando de que las concentraciones de los reactivos y los productos no superen el 20% de la concentración del medio iónico. Al hacer constantes los coeficientes de actividad, se define una nueva escala haciendo igual a uno el producto de los coeficientes de actividad. ^{44,112}

Cuando se emplea el agua como disolvente, β_{pqr} realmente no se conoce, ya que ϕ varía considerablemente con la fuerza iónica y, por lo tanto, su valor se calcula extrapolando la fuerza iónica igual a cero. Al utilizar un medio iónico inerte de concentración elevada, se mantienen las concentraciones de reactivos y complejos mucho más bajas que las de los iones del medio, puesto que ϕ_{pqr} se mantiene constante y por definición igual a uno, es decir se cumple la ecuación [8]. ¹¹³

$$\log \beta_{pqr} = \log \beta_{pqr}^{\circ} \quad [8]$$

En contraste al caso de la escala de actividades del agua, β_{pqr} puede considerarse como la constante termodinámica β_{pqr}° en el medio iónico inerte elegido como disolvente, cumpliéndose [4]. De aquí la gran ventaja de esta escala de actividades del medio iónico sobre la escala tradicional del agua. ¹¹⁴

3.3. MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES *emf*(H)

La fuerza electromotriz de una fuente, se define como la diferencia de potencial entre sus terminales cuando la resistencia R del circuito conectado a los terminales tiende a infinito (y por tanto la corriente tiende a cero). ¹¹⁵

La constante de equilibrio de una reacción se puede determinar experimentalmente, el método más adecuado para la determinación de las mismas, es la medida de fuerzas electromotrices, porque determina por los menos una de las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio con muy buena exactitud y sin suposiciones.¹¹⁶

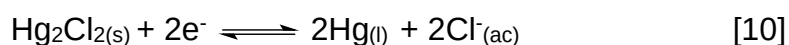
Desde sus comienzos la electroquímica se ha aplicado al análisis químico. Entre los métodos instrumentales actuales se distinguen aquellos basados en la medida del potencial (potenciometría). La medida del pH , es probablemente la medida electroanalítica más corriente que hace uso de esta técnica. Estas medidas presentan una gran sensibilidad, por lo que la matriz de la muestra representa un factor muy importante a tomar en cuenta al momento de evaluar las interferencias. Por ello cuando existen problemas de especificidad es preferible realizar valoraciones potenciométricas en lugar de la potenciometría directa.^{44,117}

Toda determinación potenciométrica basa su principio de medida en la diferencia de potencial, en condiciones de corriente nula, entre dos electrodos sumergidos en la disolución. Cada electrodo constituye una semi-celda, [9].⁴⁴



S = disolución problema en equilibrio

Uno de ellos es denominado electrodo externo de referencia (REF), cuyo potencial es constante en relación con el de la disolución muestra. Un electrodo de referencia utilizado con frecuencia es el de calomelanos, que se compone de mercurio en contacto con una solución saturada de Hg_2Cl_2 y una solución de KCl de concentración conocida. El potencial del electrodo para esta semi-celda está determinado por la reacción [10].⁴⁴



La otra semi-celda, es denominada electrodo selectivo de iones, que es el electrodo de medida o electrodo indicador, que conlleva un electrodo interno de referencia impregnado en una disolución de referencia separada de la disolución de muestra por una pared permeable llamada membrana. Para la determinación del pH de una disolución, se utiliza el electrodo selectivo de iones H^+ , también llamado electrodo de vidrio (EV), que se trata de una delgada pared de vidrio formada por orto silicatos con un fuerte contenido en sodio, aproximadamente un 25%.⁴⁴

A 25°C el potencial (mV) de la pila [9] viene dado por la ecuación [11], siendo E_o el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //. ¹¹⁸ En el caso de que las condiciones de una reacción no sean las que corresponden al estado normal, se puede calcular el potencial de la reacción haciendo uso de [11]. ¹¹⁹

$$E = E_o + J h + 59.16 \log h \quad [11]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [12].^{44,120}

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [12]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [12] se reescribe como [13].⁴⁴

$$E - 59.16 \log H = E_o + J H \quad [13]$$

En función de esto, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [9], valorando con una alícuota de la solución $\{H\}$ por adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$, hasta alcanzar el punto de equivalencia.^{44,120}

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se presenta el procedimiento experimental seguido con el fin de alcanzar los objetivos planteados en el presente proyecto. ⁴⁴

4.1. REACTIVOS EMPLEADOS

- HCl fumante 37% p.a. EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur.
- NaOH Merck
- NaCl Merck.
- Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich.
- Lisina, pa. Merck.
- Valina, pa. Merck.
- Tricloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), pa. Merck.
- N_2 libre de CO_2 .
- Agua tridestilada.
- Solución EDTA 0.05 M (18.6g/L) pa. Merck.
- Solución de sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) pa. Merck.
- Buffer de acético: (ácido acético + acetato de amonio) + H_2O .
- Ditizona (Difeniltiocarbazona = $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) pa. Merck.
- Etanol Merck.

4.2. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

- $\{\text{H}\} = (\text{H}^+ 0.100 \text{ M}, \text{NaCl } 3.0 \text{ M})$ la disolución de HCl se preparó tomando una alícuota de la solución madre 1.0 M de HCl, disolviendo en el medio NaCl seco y aforando a 1.0 L con agua tridestilada. La solución se valoró frente a la disolución valorada de $\{\text{OH}\}$.

- $\{\text{OH}\} = (\text{OH}^- 0.100 \text{ M}, \text{NaCl } 3.0 \text{ M})$ la disolución se preparó tomando una alícuota de la solución madre 1.0 M de NaOH , disolviendo en el medio NaCl seco y aforando a 1.0 L con agua tridestilada. La disolución se normalizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ recristalizado y seco.
- $\{\text{mi}\}$ = disolución de medio iónico 3.0 M se preparó por pesada y disolución de NaCl seco en agua tridestilada y se aforó a 1.0 L .
- Al(III) = la disolución de aluminio se preparó pesando la cantidad de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disolviendo en el medio NaCl seco, y añadiendo luego una alícuota de solución madre de HCl , se aforó a 1.0 L con agua tridestilada. La disolución se valoró por retroceso con una solución de EDTA empleando la ditizona como indicador.
- La valina, se empleo por pesada directa del producto comercial seco.
- La lisina, se empleo por pesada directa del producto comercial seco.

4.3. INSTRUMENTOS Y EQUIPOS DE MEDIDA

- Material volumétrico previamente calibrado.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pH2401-8.
- Potenciómetro Orión 420 A+.
- Baño - Termostato de agua fabricado en el Centro de equilibrios en solución (CES).
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.

El esquema del montaje del equipo empleado en este trabajo de investigación se presenta en la **figura 8**.

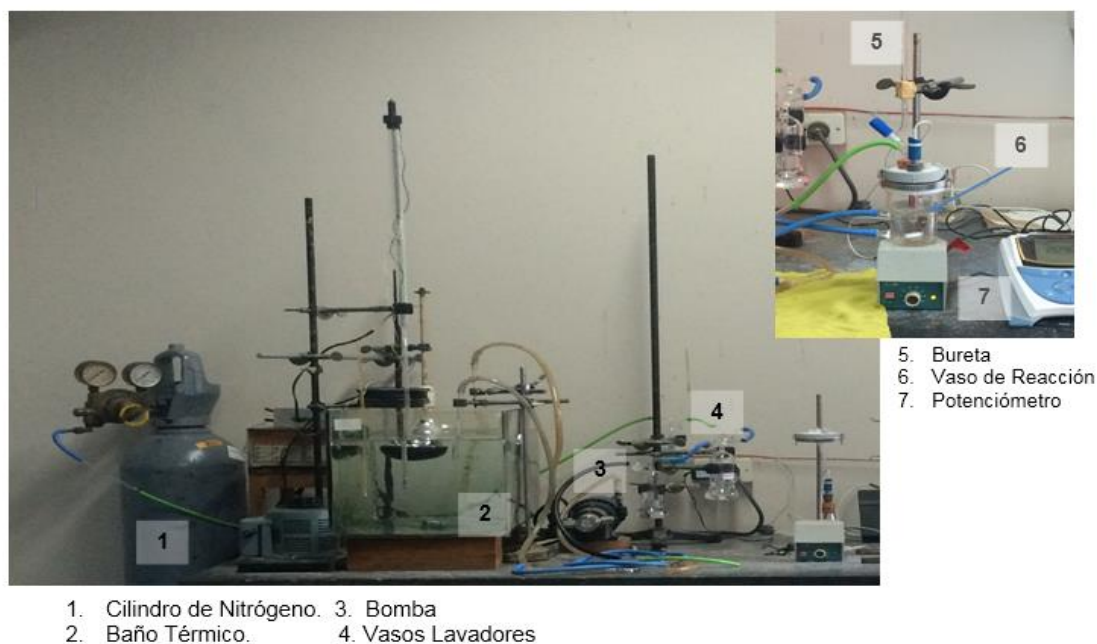


Figura 8. Montaje del equipo empleado en este trabajo. ⁸⁶

4.4. PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS MEDIDAS DE $emf(H)$

Las medidas de $emf(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta, obteniendo así los valores de potencial y volúmenes de T respectivos.

Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 °C. El reactor estuvo provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocó el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.⁴⁴

La disolución del reactor se mantuvo con agitación magnética bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de vasos lavadores que

contienen disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, NaOH 0.1M y NaCl 3.0M respectivamente, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25 °C. ⁴⁴

La determinación de la constante de acidez de los aminoácidos, lisina y valina, se realizó en dos etapas, con la primera se determinaron posteriormente los parámetros E_o y J de la ecuación [11] correspondiente a la pila representada en la ecuación [9], por medio de una titulación con la disolución {OH} de la disolución {H} contenida en el reactor. En la segunda etapa se pesó cantidades precisas del aminoácido y se tituló con la disolución {H} o {OH}, y se determinó los valores de las constantes de acidez de estos ligandos. ⁴⁴

Para estudio del sistema H^+ - Al(III)- aminoácido, después de culminar la etapa uno y sin remover los electrodos (segunda etapa), se agregó una alícuota de la solución ácida de aluminio ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$). Seguidamente se añadió una cantidad pesada del aminoácido, empleando diferentes relaciones ligando:metal. Una vez disuelto el ligando y alcanzado el equilibrio se añadió cantidades sucesivas de la disolución {H} o la disolución {OH} según fue conveniente, para determinar la estequiometria de los sistemas H^+ -Al(III)-aminoácido y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas en estos sistemas de tres componentes. ⁴⁴

4.5. ANÁLISIS DE LOS DATOS

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. Las funciones θ_L y θ_B , por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando

y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [14], o bien una equivalente a esta Z_L y Z_B que representa el número de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, [15], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.^{44,121}

$$\theta_L = \frac{H-h+a}{L} \qquad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \qquad [14]$$

$$Z_L = \frac{h-H-a}{L} \qquad Z_B = \frac{h-H-a}{L} \qquad [15]$$

Donde h y a representan las concentraciones en el equilibrio de H^+ y OH^- y las letras mayúsculas H , L y B las concentraciones totales analíticas de protones, ligando y metal.¹²²

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{44,121,123}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{121,123} SCOGS,¹²⁴ LEAST,¹²⁵ MINQUAD y SUPERQUAD,¹²⁶ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.⁴⁴

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar, se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [16] y [17].¹²¹

$$B = b + \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [16]$$

$$BZ = H - h = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [17]$$

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B, Z, h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q, de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.^{44,126,127}

La ecuación [17] también puede expresarse como [18].

$$BZ = H - h - \Delta = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [18]$$

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [11].^{44,127}

Para determinar los valores de los parámetros E_0 y j de la ecuación [11], se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,^{121,123} minimizando la función [19], empleando el método de mínimos cuadrados.⁴⁴

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [19]$$

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc.), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático. El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible. ^{44,128}

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [20], por ejemplo, para un complejo $H_pB_qL_r$. ⁴⁴

$$\theta_L(pH, H, B, L)_{ns} \quad [20]$$

Se puede suponer entonces un modelo [21] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [21]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [20] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [22], ^{44,126}

$$\theta_L^*(pH, , B, L, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [22]$$

donde nk representa las constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o , j y en las concentraciones H, B y L los denominaremos nks según la expresión [23]. ⁴⁴

.

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [23]$$

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de

equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [24], donde ns , es el n° de experimentos y ($n=ns \cdot np$) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso. ^{44,127,129}

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns \cdot np) - nk)}} \quad [24]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [25].

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [25]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{\text{fondo}} (\theta_f)$.¹²⁹ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.^{44,121}

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B \cdot \theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP ^{121,123} y (LETAGROP/FONDO)¹²⁹ a fin de analizar las funciones [26,27].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [26]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Lf} - \theta_{Lf}^*)^2 \quad [27]$$

También es posible minimizar el potencial medido a través de $emf(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [28].^{44,129}

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [28]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. SISTEMA H^+ -LISINA

Las constantes de acidez para el sistema H^+ -lisina fueron determinadas empleando medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 3.0 M a 25 °C. Los datos fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,^{121,123} minimizando la función $\theta_L(pH)$, según el nivel de reacciones [29], [30] y [31] donde θ_L representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando.



Las constantes de protonación del sistema H^+ -lisina se resumen en la **tabla 12**, en términos de $\log \beta_{por}$.

Tabla 12. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ -lisina obtenidas en el nivel L^- , según el nivel de reacciones [29 a 31] en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$.

Modelo	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	10.73(4)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	20.44(2)
$L^- + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	23.17(3)
$\sigma(\theta_L)$	0.032

En la **figura 9**, se indican los valores de $\theta_L(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, dadas en la **tabla 12**, se observa un excelente ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

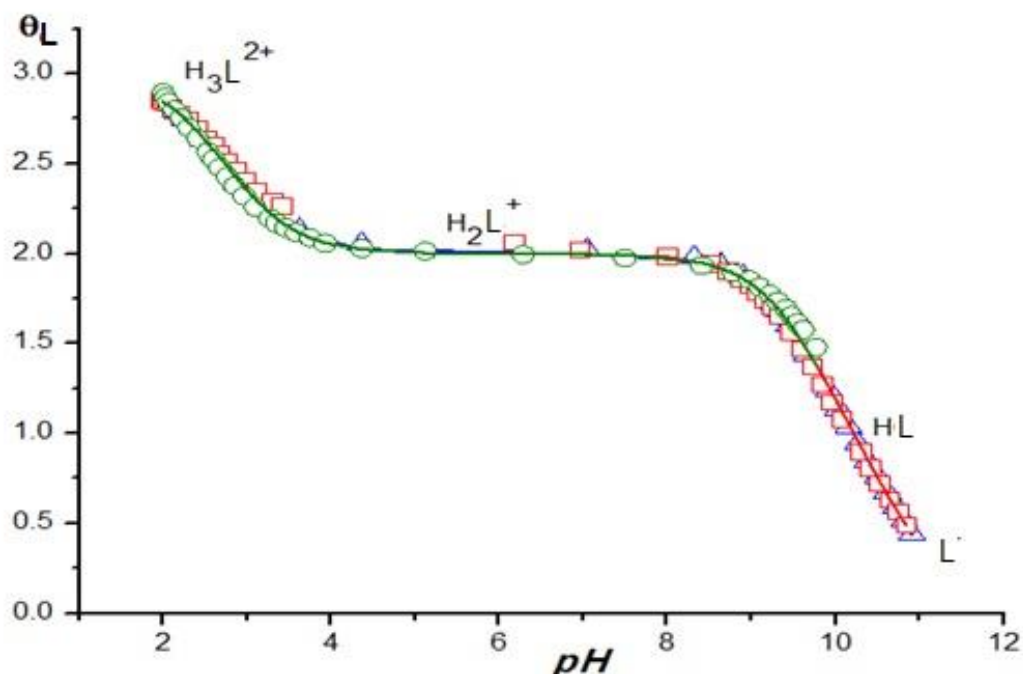


Figura 9. Curva $\theta_L(pH)$, para el sistema H^+ - lisina en NaCl 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de $emf(H)$.

De la figura anterior podemos observar que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ y $\theta_L = 3$, existe la especie protonada H_3L^{2+} . Para valores de $\theta_L = 2$ está presente el ion H_2L^+ , el cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HL y luego el ion L^- .

A partir de los valores de $\log \beta_{por}$ fueron calculados los valores de pK_a , del sistema H^+ -lisina los cuales se muestran en la **tabla 13**.

Tabla 13. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina obtenidos en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante emf (H).

$pK_a(3\sigma)$	
pK_{a1}	2.73 (4)
pK_{a2}	9.71 (4)
pK_{a3}	10.73 (4)

El valor de pK_{a1} representa la disociación del protón unido al grupo carboxílico, el pK_{a2} la disociación del protón unido al grupo amino que se encuentra en el carbono alfa al grupo carboxílico y el pK_{a3} a la disociación del protón unido al grupo amino que se encuentra en la cadena lateral.

A partir de los valores de las constantes de protonación dadas en la **tabla 12**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 10**, donde las intercepciones de las curvas indican los valores de pK_a correspondientes.

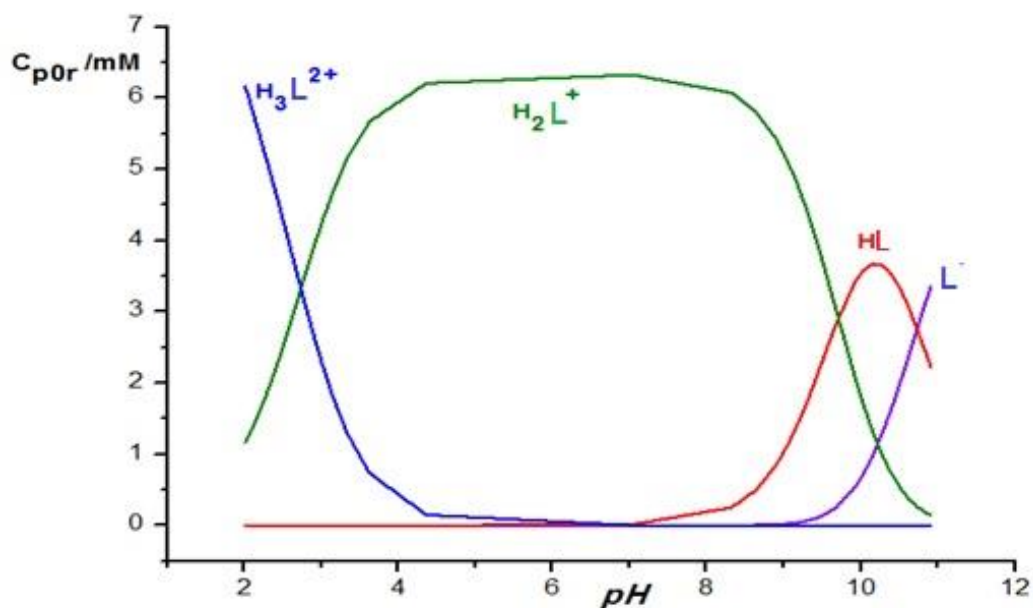


Figura 10. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -lisina, (NaCl 3.0 M, a 25 °C, emf (H)).

Como se observa en la **figura 10**, en el intervalo $2 \leq pH \leq 2.7$ la especie más abundante es H_3L^{2+} , mientras que para la zona $2.7 \leq pH \leq 9.7$ predomina H_2L^+ , en el intervalo $9.7 \leq pH \leq 10.7$ abunda la especie HL y a $pH > 10.7$ prevalece la especie L^- .

A manera comparativa, en la **tabla 14** se ilustran los valores de pK_a reportados en la bibliografía por diversos autores empleando condiciones diferentes a las empleadas en este trabajo.

Tabla 14. Valores comparativos de los valores de pK_a de la lisina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en NaCl.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
NaCl 1.0 M / 25 (<i>emf</i> (H))	2.64(7)	9.49(9)	10.11(2)	66
NaCl 3.0M / 25 (<i>emf</i> (H))	2.73(4)	9.71(4)	10.73(4)	Este trabajo

*Los errores en los valores de pK_a , no fueron reportados

De la tabla anterior se observa que los valores de pK_a obtenidos son ligeramente más altos que los reportados en NaCl 1.0 M. Es la primera vez que se reportan los valores de pK_a de este sistema en NaCl 3.0 M a 25 °C.

5.2. SISTEMA H^+ -VALINA

De forma similar al caso anterior las constantes de acidez para el sistema H^+ -valina fueron determinadas empleando medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 3.0 M a 25 °C. Los datos experimentales obtenidos de este sistema se analizaron mediante el programa computacional LETAGROP,^{121,123} con el cual se minimizó la función $\theta_L(pH)$, donde θ_L , representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando (valina); y mediante las reacciones [32] y [33] en el nivel L^- .



Las constantes de protonación del sistema H^+ -valina se resumen en la **tabla 15**, en términos de **log β_{por}** .

Tabla 15. Constantes de protonación, en términos de log β_{por} , para el sistema H^+ -valina obtenidas en el nivel L^- , según el nivel de reacciones [32 a 33] en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante medidas de $\text{emf}(\text{H})$.

Modelo	log β_{por} (3σ)
$\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}$	9.91(2)
$\text{L}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$	12.65(3)
$\sigma(\theta_{\text{L}})$	0.029

En la **figura 11**, se aprecia los valores de θ_{L} (pH), obtenidos experimentalmente y los calculados a partir del modelo de especie propuesto. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo propuesto, el cual se resume en la **tabla 15**, se observa un buen ajuste del modelo con los datos.

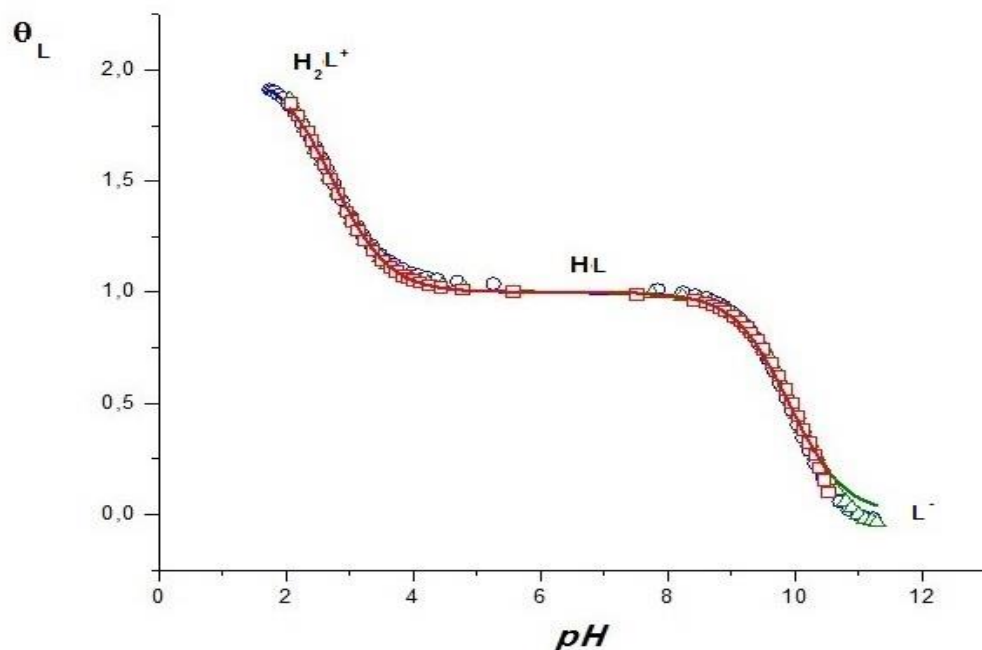


Figura 11. Curva θ_L (pH) para el sistema H^+ - valina en NaCl 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas emf(H).

En la figura anterior se observa que la curva tiende a valores de θ_L cercanos a 2, para $pH < 2$, lo que indica la presencia de la especie doblemente protonada H_2L^+ , para valores de $\theta_L = 1.0$, en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 8, se tiene presente la especie neutra HL (zwitterión). Por último, a valores de $\theta_L \sim 0.0$ y $pH \geq 8$, se encuentra el ligando en su forma aniónica L^- .

A partir de los valores de $\log \beta_{por}$ fueron calculados los valores de pK_a , del sistema H^+ -valina los cuales se muestran en la **tabla 16**.

Tabla 16. Valores de pK_a del sistema H^+ -valina obtenidos en NaCl 3.0 M, a 25 °C, mediante emf (H).

$pK_a(3\sigma)$	
pK_{a1}	2.74 (1)
pK_{a2}	9.91 (2)

El valor de pK_{a1} representa la disociación del protón unido al grupo carboxílico y el pK_{a2} la disociación del protón unido al grupo amino.

A partir de los valores de las constantes de protonación dadas en la **tabla 15**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 12**, donde las intercepciones de las curvas indican los valores de pK_a correspondientes.

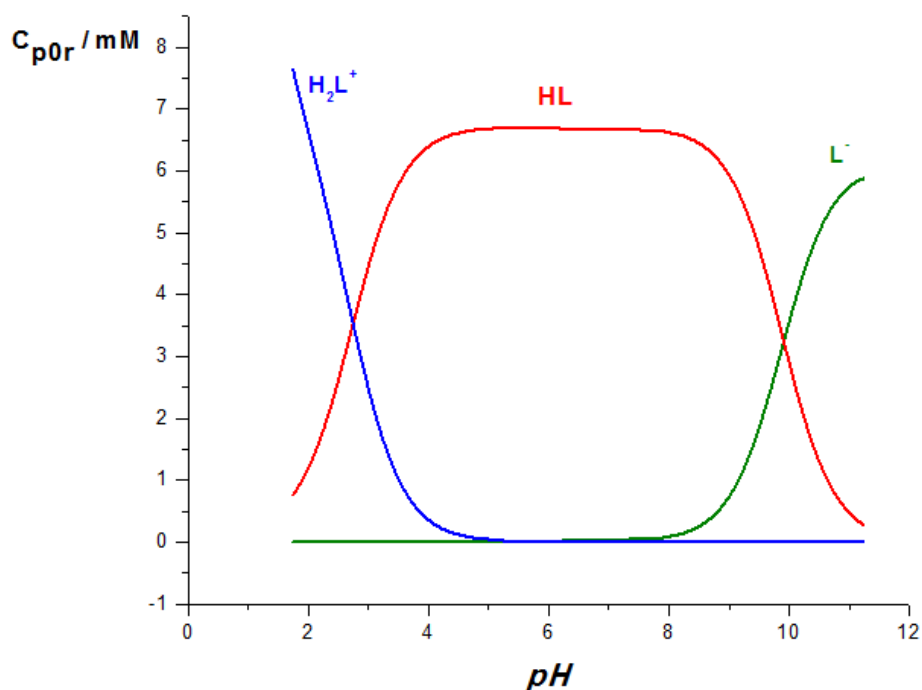


Figura 12. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -valina, (NaCl 3.0 M, a $25^\circ C$, $emf(H)$).

En este diagrama se aprecia la presencia de tres especies, que mayoritariamente se encuentran en los siguientes intervalos de pH , una con carga negativa L^- a $pH > 9.9$, la especie neutra HL en un intervalo comprendido entre 2.7 y 9.9, y una especie con carga positiva H_2L^+ a $pH < 2.7$.

A manera comparativa, en la **tabla 17** se ilustran los valores de pK_a reportados en la bibliografía por diversos autores en NaCl empleando condiciones diferentes a las empleadas en este trabajo.

Tabla 17. Valores comparativos de los valores de pK_a de la valina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía *empleando medidas de emf(H)*.

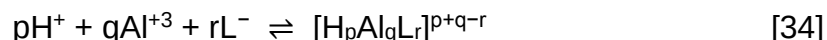
Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0.15 M / 20	1.56*	9.64*	102
NaCl 1.0 M / 25	2.16(3)	9.53(1)	90
NaCl 3.0M / 25	2.74(1)	9.91(2)	Este trabajo

*Los errores en los valores de pK_a , no fueron reportados

De la tabla anterior se observa que los valores de pK_a obtenidos son un tanto mayores que los reportados por los demás autores, éstas pequeñas diferencias son atribuidas a las escalas de actividades que fueron empleadas. Al igual que el sistema anterior, es la primera vez que se reportan los valores de pK_a de este sistema en NaCl 3.0 M a 25 °C.

5.3. SISTEMA H^+ -Al(III)-LIGANDO

Los datos del sistema H^+ -Al(III)-aminoácido fueron analizados empleando el programa LETAGROP^{121,123} empleando la hidrólisis del Al(III) a 25 °C recientemente determinada por N. Nunes⁴⁴ ($[Al_2(OH)_4]^{2+} \log \beta_{pq} = -15.37(2)$ y $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+} \log \beta_{pq} = -113.9(1)$) y la hidrólisis del Al(III) con soluciones envejecidas,⁴¹ según el esquema de reacción general [34] con el objetivo de ver el efecto de ésta sobre la especiación del sistema Al(III)-ligando. Fueron analizadas las funciones $\theta_L(pH)$, $\theta_B(pH)$ y fueron obtenidos los valores de las constantes de formación de los complejos formados.



5.4. SISTEMA H⁺-Al(III)-LISINA

Los experimentos fueron realizados en un corto intervalo de pH , a $pH > 5$, debido a que ocurre precipitación local.

El modelo teórico que presento mejor ajuste a los datos experimentales tomando en cuenta la hidrólisis del Al(III) y la hidrólisis con soluciones envejecidas fue el conformado por las especies $[HAIL]^{3+}$, $[HAL_2L]^{6+}$, $[(OH)AIL]^+$ y $[H_3Al_2L]^{8+}$, los valores de las constantes de formación obtenidas, en el análisis de los datos de las funciones $\theta_L(pH)$ y $\theta_B(pH)$, en términos de $\log \beta_{pqr}$, para dichas especies en la región ácida de $pH \leq 5$ se resumen en la **tabla 18**, se observa que la función θ_L , para ambas situaciones es la que presenta la dispersión más baja entre las funciones analizadas.

Tabla 18. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H⁺-Al(III)-lisina a $pH \leq 5$, en NaCl 3.0M / 25°C.

Especie	modelo	Hidrólisis 25 °C		Hidrólisis sol. envejecidas	
		θ_L	θ_B	θ_L	θ_B
		$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
$[HAIL]^{3+}$	111	18.76 (1)	19.14 (8)	18.56 (1)	19.07 (9)
$[HAL_2L]^{6+}$	121	21.0 (1)	20.5 max 21.2	max 20.2	21.2 max 21.5
$[(OH)AIL]^+$	-111	9.46 (7)	9.82 (8)	9.40 (5)	9.65 (7)
$[H_3Al_2L]^{8+}$	321	26.3 (3)	26.7 (3)	27.6 (1)	28.4 (1)
Dispersion (σ)		0.043	0.270	0.043	0.239

En la **tabla 18**, se puede apreciar que para las funciones de formación $\theta_L(pH)$ y $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina, a $pH \leq 5$, en ambas situaciones los valores de las constantes de formación obtenidas están en el mismo orden de magnitud. Se obtuvo el mismo modelo de especies.

En las **figuras 13, 14, 15 y 16** se muestran las gráficas de las funciones $\theta_L(pH)$ y $\theta_B(pH)$, del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina, a $pH \leq 5$ para las relaciones ligando-metal, $R = 10:1$, $8:1$, $4:1$ y $2:1$. Los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo el modelo propuesto calculado suponiendo las especies formadas y constantes de estabilidad dadas en la **tabla 18**.

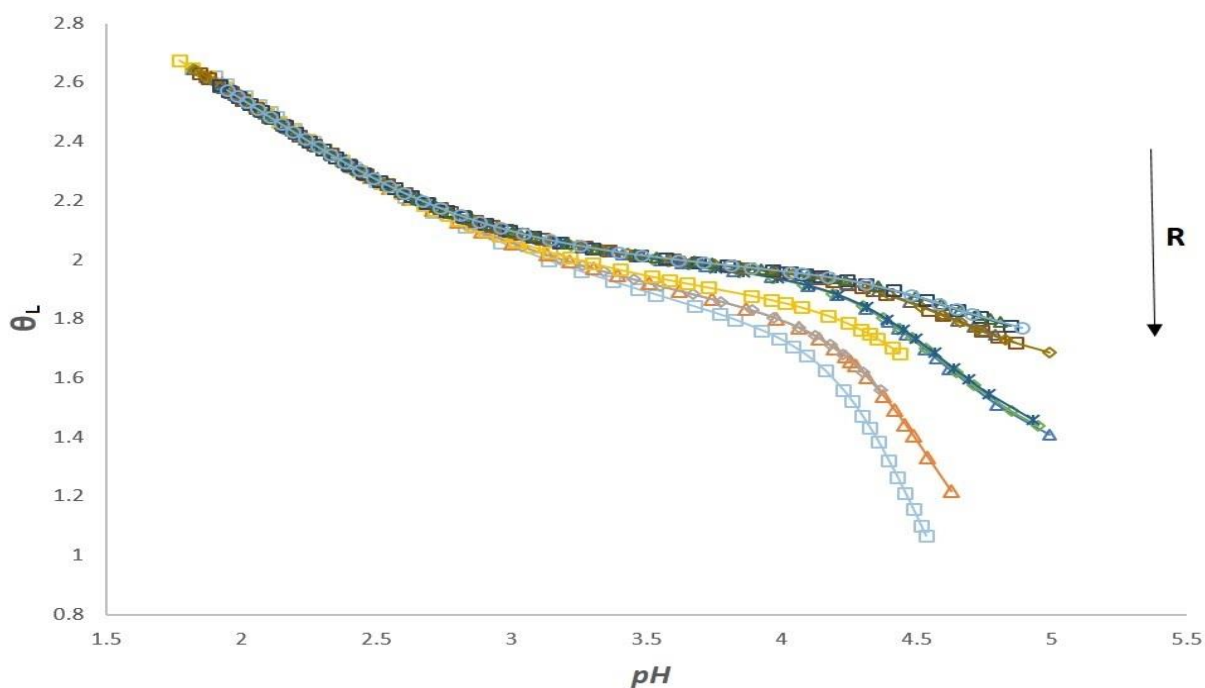


Figura 13. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina empleando los datos de la hidrólisis del $Al(III)$ en $NaCl$ 3.0 M a 25 °C.

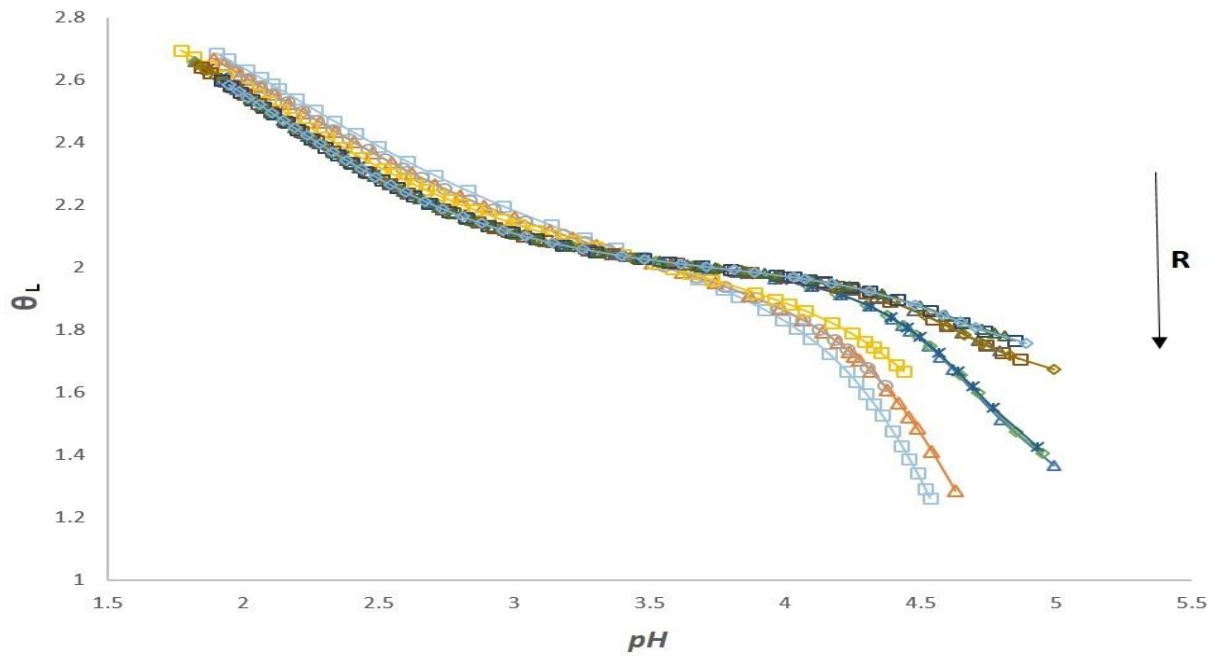


Figura 14. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina considerando los datos del hidrólisis con soluciones envejecidas.

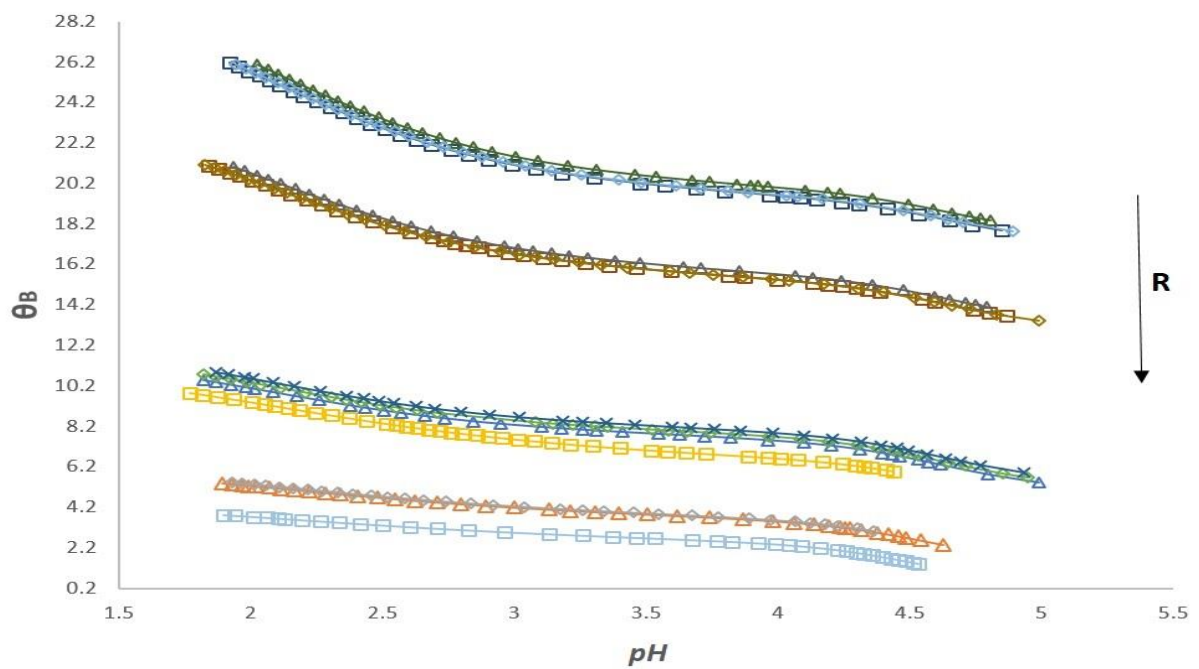


Figura 15. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina empleando los datos de la hidrólisis del $Al(III)$ en $NaCl$ 3.0 M a 25 °C.

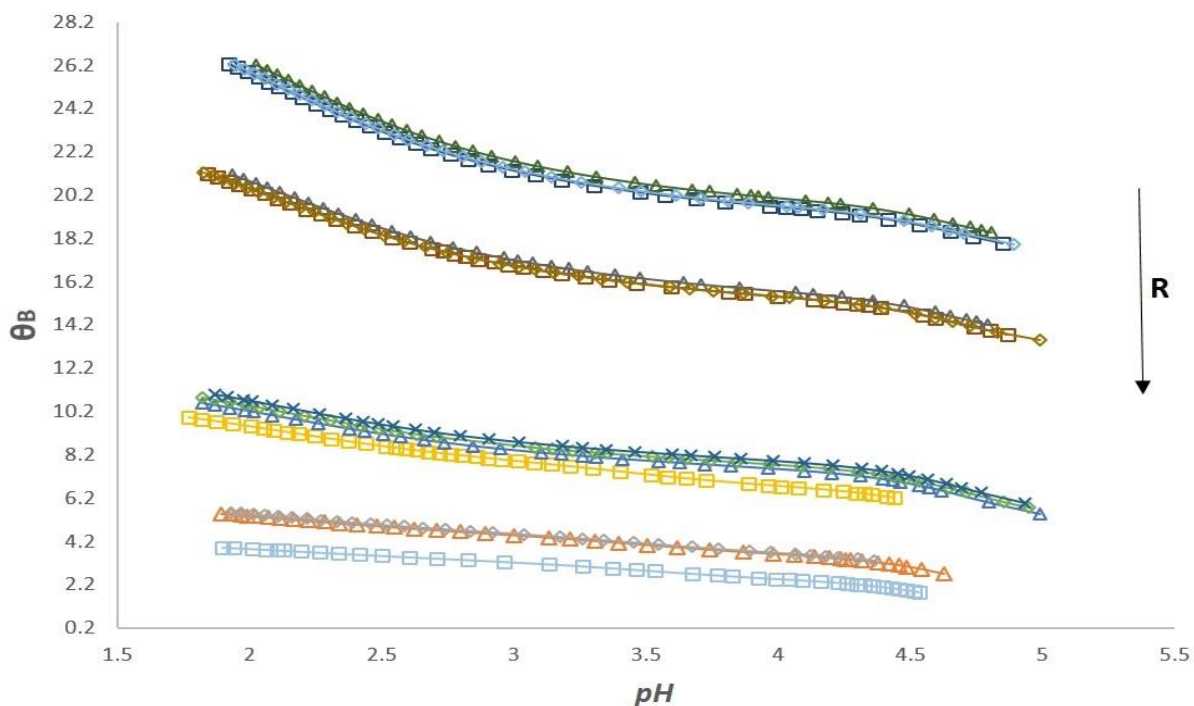


Figura 16. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas.

En la **figura 13**, se observa una superposición de las curvas a $pH < 3$ para las diferentes relaciones R empleadas, indicando que la formación de complejos del sistema se hace independiente de la concentración de ligando utilizada. A medida que el pH aumenta, las curvas tienden a separarse para las diferentes relaciones R usadas.

En la **figura 14**, la cual se consideró los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas se observa un comportamiento muy similar a la gráfica anterior, a $pH = 3.5$ se observa que todas las curvas de todas las relaciones empleadas se superponen, también se puede apreciar que a $pH \leq 4$ las curvas tienden a superponerse para las relaciones más altas $R = 4:1$, $8:1$, $10:1$; lo que indica que el sistema en esta región la formación de los complejos se hace independiente de la concentración de ligando

utilizada. Igual que la situación anterior a medida que aumenta el pH las curvas se separan.

Las **figuras 15 y 16**, se observa una separación entre las curvas, que se incrementa conforme aumenta la relación ligando-metal estudiada R , esta separación puede ser atribuida a un efecto matemático en el cálculo de la función θ_B . Se observa muy buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

En general podemos decir que, al comparar las mismas funciones analizadas, $\theta_L(pH)$ y $\theta_B(pH)$ empleando tanto la hidrólisis a 25 °C, como la hidrólisis en soluciones envejecidas, el comportamiento de las mismas es similar, como si la especiación de la hidrólisis no determina la formación de los complejos en el sistema binario Al(III)-lisina.

A partir de los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} dadas en la **tabla 18** fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25°C) **figuras 17,18,19 y 20** para las relaciones $R = 2, 4, 8$ y 10.

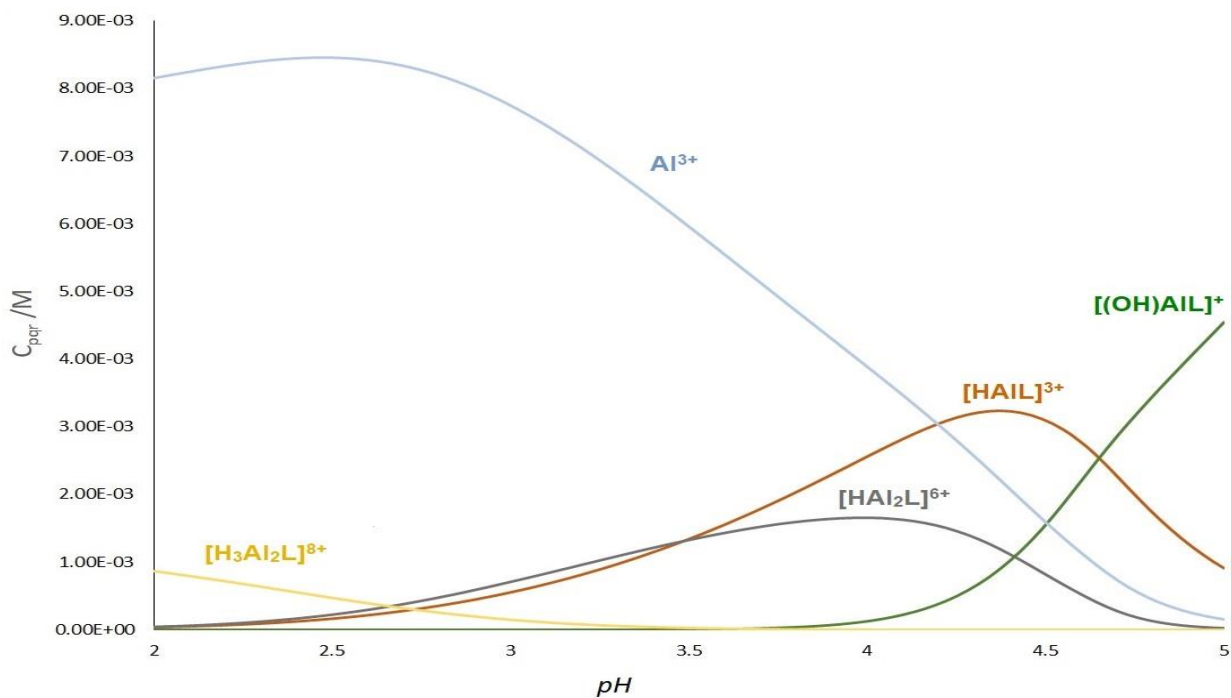


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 2$.

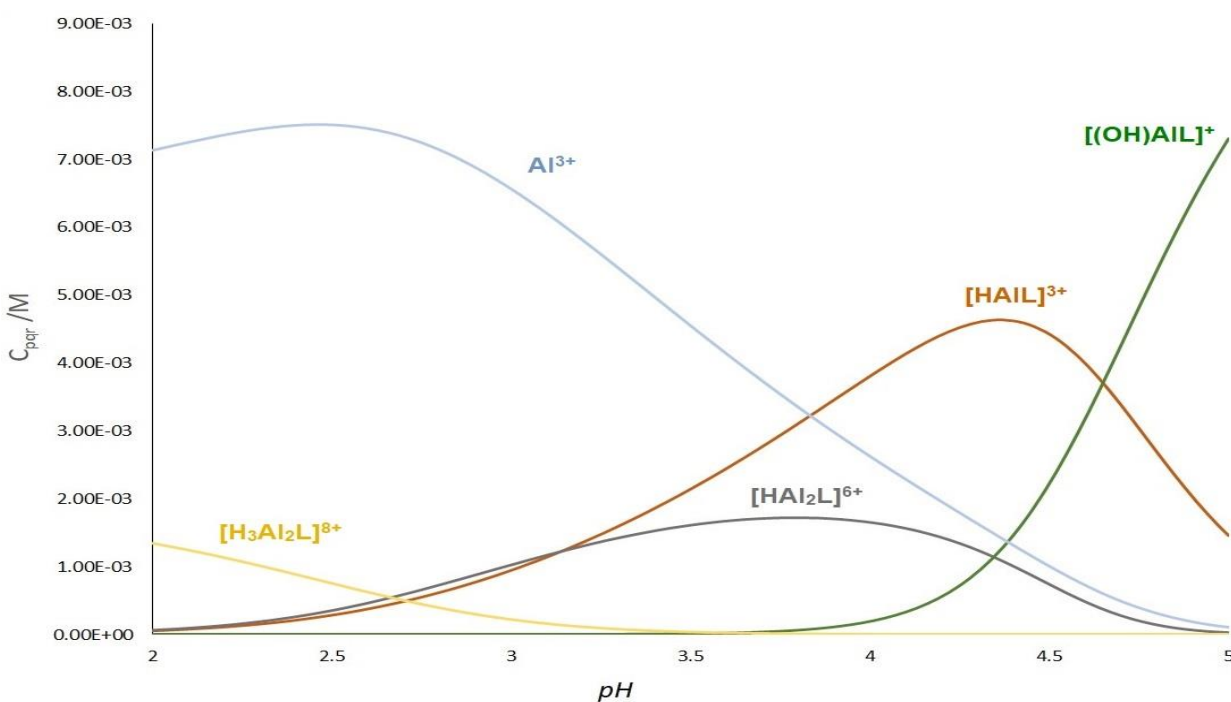


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 4$.

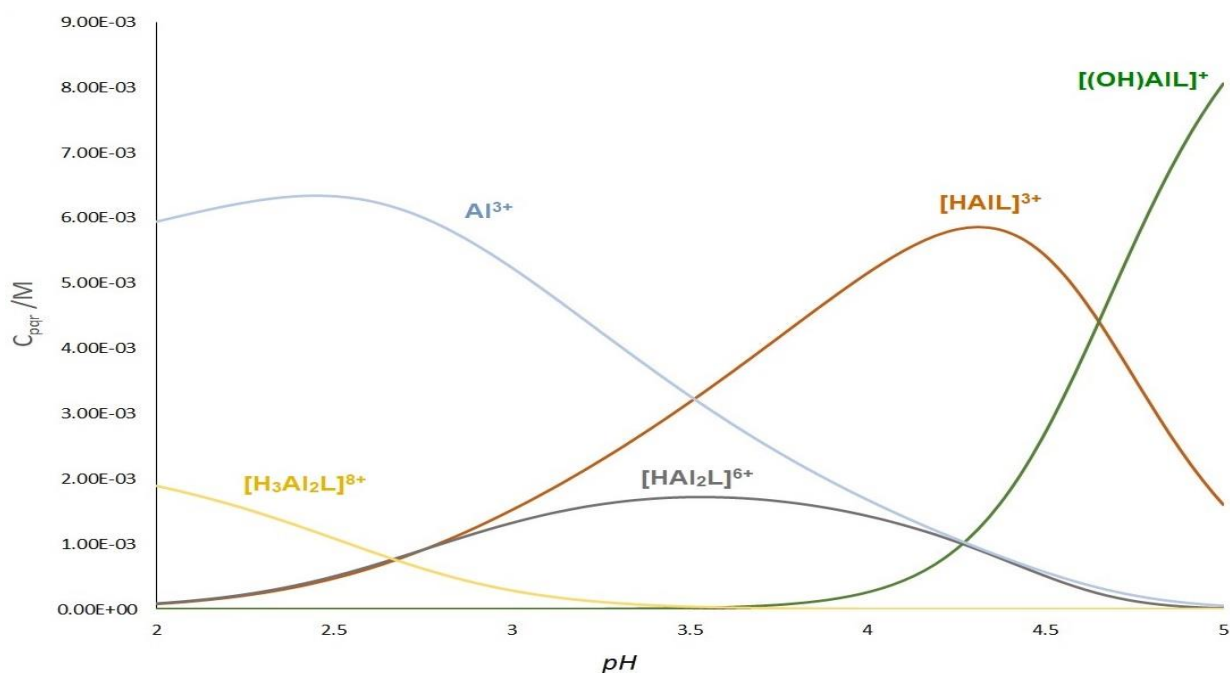


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-lisina}$ empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25°C) para la relación $R = 8$.

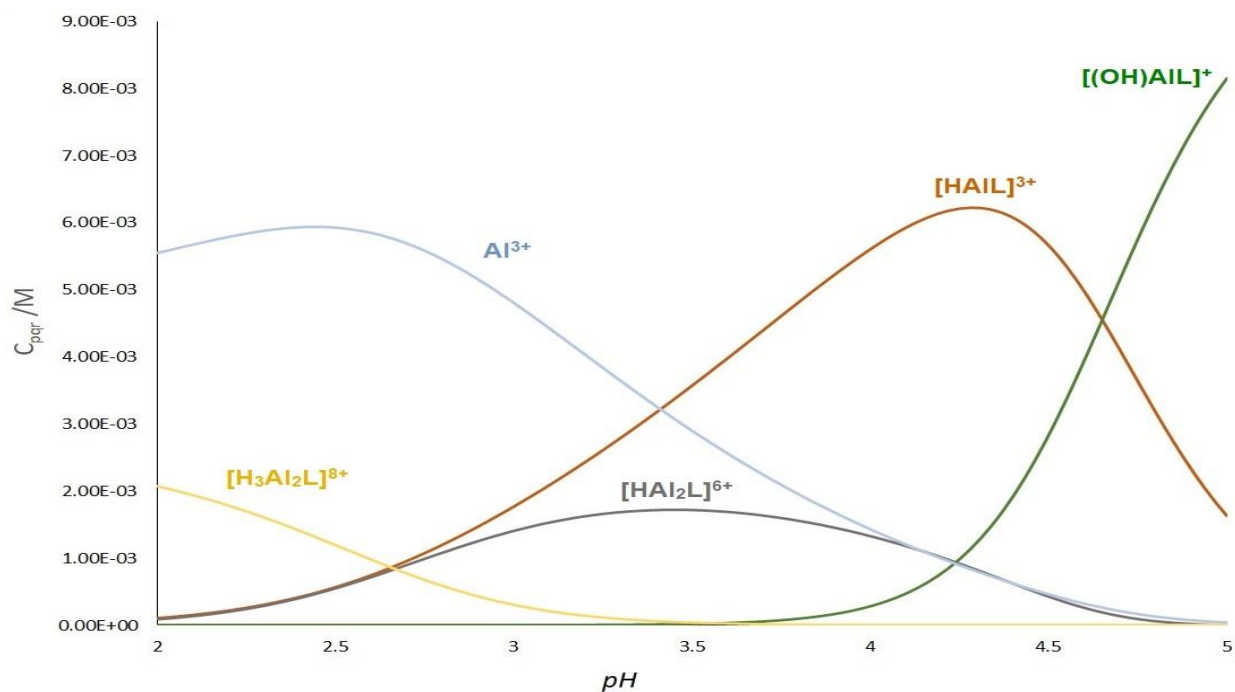


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-lisina}$ empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25°C) para la relación $R = 10$.

A partir de las figuras anteriores se observa que para cada relación ($R = 2, 4, 8$ y 10), hay una gran cantidad de metal libre en todos los casos, su proporción disminuye, al aumentar la relación ligando:metal, **figuras 17-20**.

El complejo $[HAIL]^{3+}$ está presente en todo el intervalo de pH de trabajo, observándose un aumento de su concentración a medida que aumente la relación R . Similarmente ocurre con el complejo $[HAl_2L]^{6+}$, que se forma en el mismo intervalo de pH . Esta especie $[HAl_2L]^{6+}$, no cambia su proporción con la relación R , similarmente ocurre en el caso del complejo $[H_3Al_2L]^{8+}$ que se forma a $pH \leq 3.5$. En el caso de la hidroxoespecie $[(OH)AIL]^+$, es la más abundante de este sistema, ésta se forma a $pH \geq 3.5$, y aumenta su concentración al aumentar la relación R .

A modo comparativo, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución, a partir de los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} dadas en la **tabla 18** obtenidas considerando los datos del hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a $25^\circ C$), **figuras 21-24** para las relaciones $R = 2, 4, 8$ y 10 .

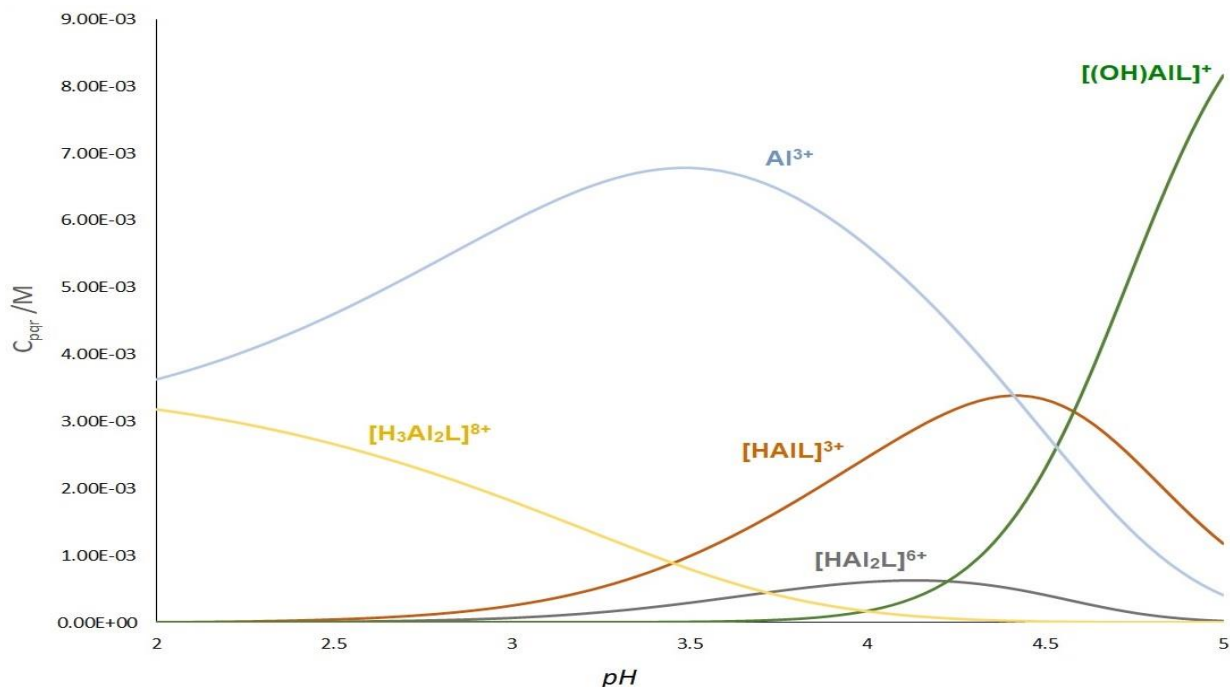


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 2$.

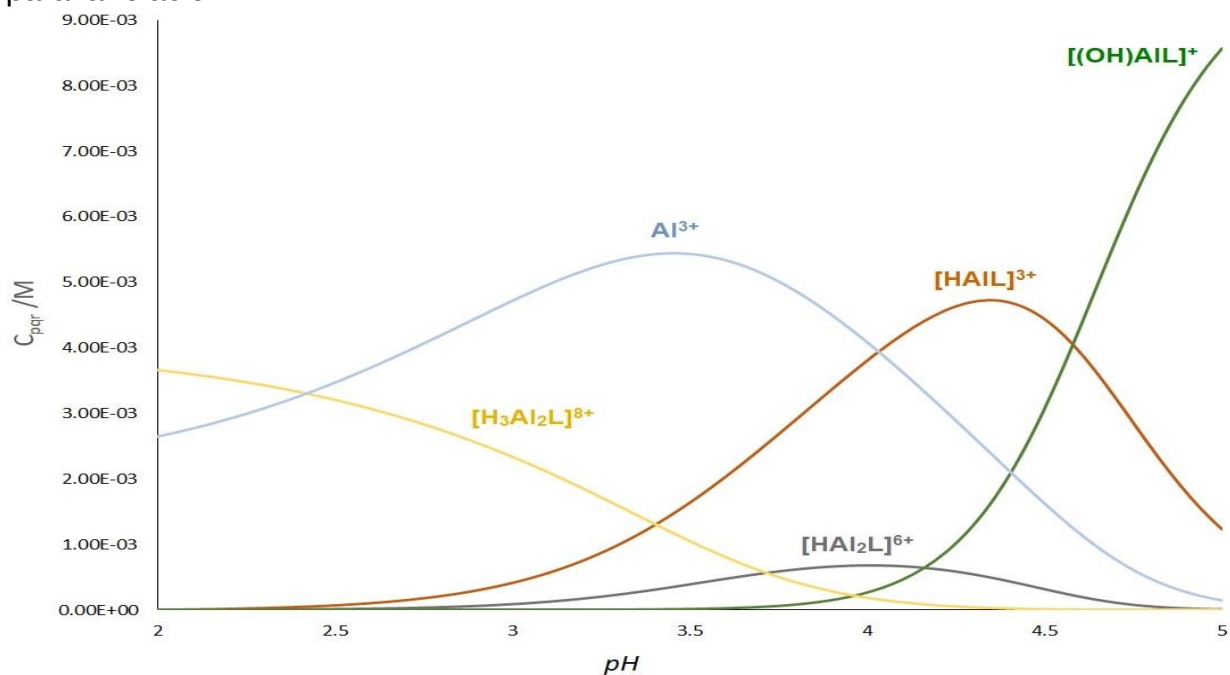


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 4$.

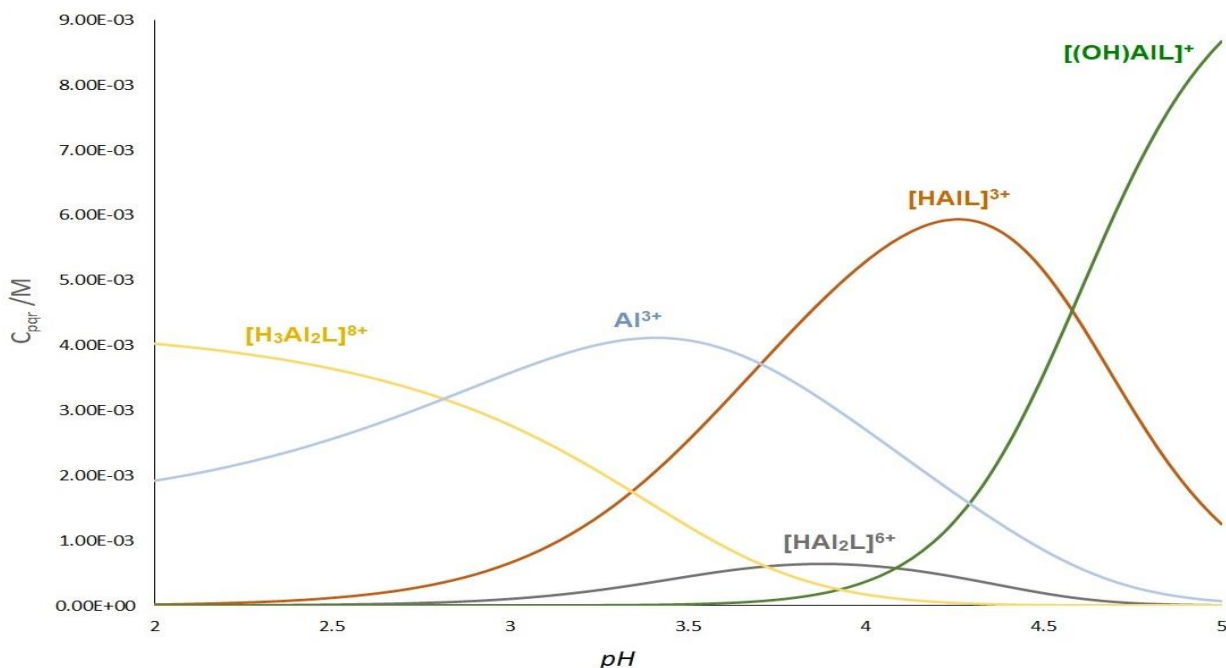


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)-lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 8$.

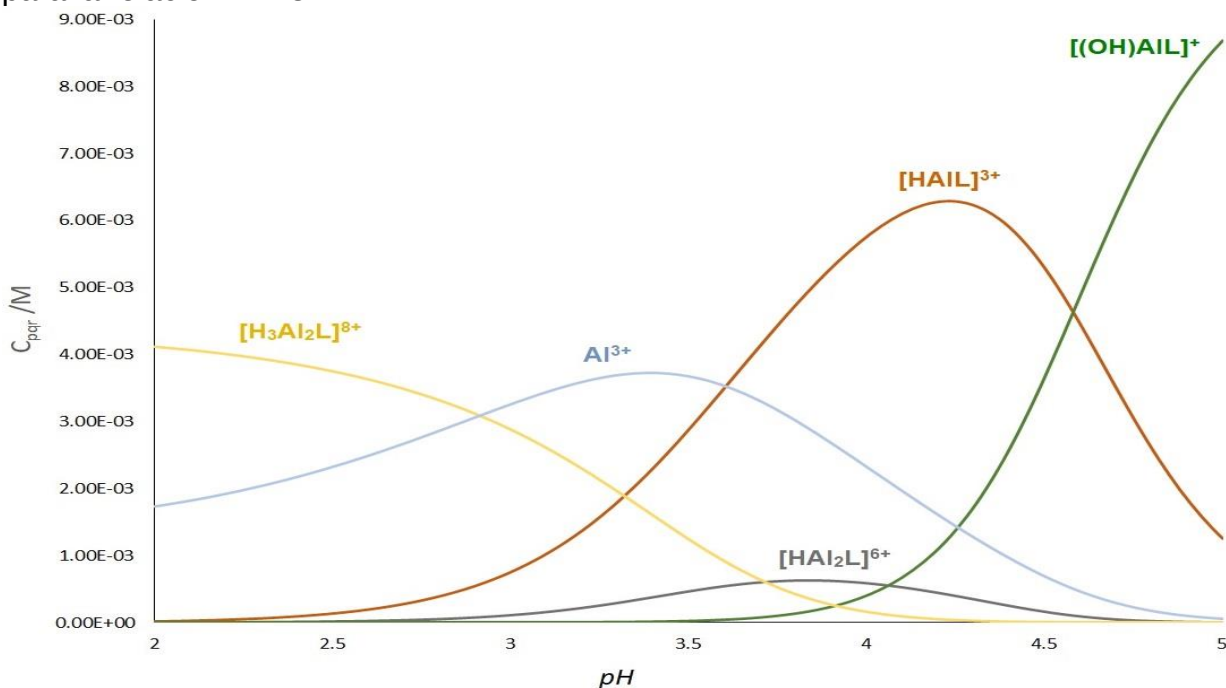


Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Al(III)- lisina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) para la relación $R = 10$.

Se observa que los diagramas obtenidos, **figuras 21-24**, muestran una gran cantidad de metal libre en todas las relaciones **R**, su proporción disminuye considerablemente, al aumentar la relación ligando:metal.

El complejo $[\text{HAIL}]^{3+}$ está presente en buena proporción y se forma a $\text{pH} \geq 2.5$, observándose un aumento de su concentración a medida que aumente la relación **R**. Para el intervalo $2.5 \geq \text{pH} \leq 5$, se encuentra el complejo $[\text{HAl}_2\text{L}]^{6+}$, su proporción no se ve favorecida con un aumento en la relación **R** empleada. El complejo $[\text{H}_3\text{Al}_2\text{L}]^{8+}$ se forma a $\text{pH} \leq 4.5$ observándose ligeramente un aumento de su concentración al aumentar la relación **R**, mientras que la hidroxoespecie $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$, lo hace a $\text{pH} \geq 3.5$ y similar al complejo anterior se puede apreciar ligeramente un aumento de su concentración al aumentar la relación **R**.

Al comparar ambos grupos de diagramas de distribución de especies, los obtenidos empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) a 25 °C, **figuras 17-20** con los diagramas de distribución de especies obtenidos empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) en soluciones envejecidas, **figuras 21-24**, se observa un comportamiento similar.

Por otro lado, es interesante hacer una comparación de los resultados reportados por V. Gabbi Polli ^{103a} con los obtenidos en este trabajo. Gabbi realizó el análisis de los datos potenciométricos obtenidos en el estudio del sistema Al(III)-lis, reportando la formación de los complejos $[\text{AIL}]^{2+}$, $[\text{HAIL}]^{3+}$, $[\text{H}_2\text{AIL}]^{4+}$, $[\text{HAl}_2\text{L}]^{6+}$, $[\text{OHAIL}]^+$, $(\text{OH})_2\text{AIL}$, con sus correspondientes constantes de formación, considerando la hidrólisis del Al(III) reportada por Daydé y col., ^{103b} y sin tomar en cuenta la misma. La **tabla 19** muestra en forma comparativa, los resultados de la especiación obtenida en este trabajo y la reportada por Gabbi. ^{103a}

Tabla 19. Tabla comparativa de las constantes de estabilidad de los complejos formados entre aluminio y lisina obtenidas en este trabajo y la reportada en la bibliografía.

Complejo	log β _{pqr} *	log β _{pqr}	log β _{pqr}	log β _{pqr}	
[AIL] ²⁺	7.45	7.68	-	-	
[HAIL] ³⁺	17.70	18.06	18.76 (1)	18.56 (1)	
[H ₂ AIL] ⁴⁺	13.92	13.96	-	-	
[HAl ₂ L] ⁶⁺	20.96	20.95	21.0 (1)	max 20.2	
[OHAIL] ⁺	2.36	1.19	9.46 (7)	9.40 (5)	
(OH) ₂ AIL	3.90	4.44	-	-	
[H ₃ Al ₂ L] ⁸⁺	-	-	26.3 (3)	27.6 (1)	
Ref. 103a (KCl 0.1 M y T = 25°C)			Este trabajo NaCl 3.0 M, 25 °C		
			Hidrólisis 25 °C Ref. 44	Hidrólisis sol. envejecidas Ref. 41	
Hidrólisis Ref. 103b	[OHAl] ²⁺ log β _{pq} = -4.666	Sin considerar la hidrólisis	-	[(OH) ₄ Al ₂] ²⁺ log β _{pq} = -15.37(2)	[OHAl] ⁺ max (>6.1)
	(OH) ₃ Al log β _{pq} = -13.598		-	[Al ₁₃ (OH) ₃₂] ⁷⁺ log β _{pq} = -113.9(1)	[Al ₂ (OH) ₂] ⁴⁺ 7.67(3)
	[(OH) ₄ Al] ⁻ log β _{pq} = -23.874		-		[Al ₃ (OH) ₄] ⁵⁺ 14.36(4)
	[(OH) ₁₁ Al ₃] ⁵⁻ log β _{pq} = -54.694		-		
	[(OH) ₁₅ Al ₆] ³⁺ log β _{pq} = -49.398		-		
	[(OH) ₂₂ Al ₈] ²⁺ log β _{pq} = -76.425		-		
(KCl 0.1 M y T = 25°C)			NaCl 3.0 M, 25 °C		

β^* = cálculos con las constantes de hidrólisis del aluminio reportadas por Daydé y col.

De la tabla anterior se observa que solo son coincidentes tres especies reportadas en este trabajo con los de la bibliografía, de las cuales los valores de las constantes de formación en solo dos de ellas ($[\text{HAIL}]^{3+}$ y $[\text{HAl}_2\text{L}]^{6+}$) son bastante parecidas. El caso del complejo $[\text{OHAIL}]^+$ el valor de la constante es muy diferente. Podemos observar además que tanto el trabajo de la literatura como en éste, pareciera que hay muy poca influencia de la especiación del hidrólisis en la formación de los complejos, a pesar que se observan pequeñas diferencias en los valores de las constantes de formación de los complejos del sistema H^+ - Al(III) -lis.

5.5. SISTEMA H^+ - Al(III) -VALINA

Al igual que el sistema anterior Los experimentos fueron realizados en un corto intervalo de pH , a $pH > 5$, debido a la presencia de precipitación local.

El modelo teórico que presento mejor ajuste a los datos experimentales tomando en cuenta la hidrólisis del Al(III) y la hidrólisis con soluciones envejecidas fue el conformado por las especies $[(\text{OH})\text{AIL}]^+$, $[(\text{OH})_2\text{AIL}_2]^-$, $[(\text{OH})_2\text{AIL}_3]^{2-}$ y $[(\text{OH})_3\text{AIL}_3]^{3-}$, los valores de las constantes de formación obtenidas, en el análisis de los datos de las funciones $\theta_L(pH)$ y $\theta_B(pH)$, en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$, para dichas especies en la región ácida de $pH \leq 5$ se resumen en la **tabla 20**, al igual que el sistema anterior se observa que la función θ_L , es la que presenta la dispersión más baja entre las funciones analizadas.

Tabla 20. Constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Al(III)-valina a $pH \leq 5$, en NaCl 3.0M / 25°C.

		Hidrólisis 25 °C		Hidrólisis sol. envejecidas	
		θ_L	θ_B	θ_L	θ_B
Especie	β_{pqr}	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
$[(OH)AlL]^+$	-111	4.4 (1)	4.3 (1)	4.4 (1)	4,3 (2)
$[(OH)_2AlL_2]^-$	-212	5.9 (2)	6.9 (2)	5.9 (2)	7.0 (2)
$[(OH)_2AlL_3]^{2-}$	-213	11.2 max 11.6	-	11.2 max 11.6	-
$[(OH)_3AlL_3]^{3-}$	-313	6.6 (3)	7.7 (2)	6.6 (2)	7.8 (2)
Dispersion (σ)		0.067	0.723	0.067	0.716

De la **tabla 20**, se puede apreciar que para las funciones de formación $\theta_L(pH)$ y $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-valina, a $pH \leq 5$, los valores de las constantes de formación obtenidas son prácticamente similares.

En las **figuras 25 - 28** se muestran las gráficas de las funciones $\theta_L(pH)$ y $\theta_B(pH)$, del sistema H^+ -Al(III)-valina, para las relaciones ligando-metal, $R = 15:1$, $10:1$, $8:1$ y $4:1$. Los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo el modelo propuesto calculado suponiendo las especies formadas y constantes de estabilidad dadas en la **tabla 20**.

De las **figuras 25 - 28**, se aprecia el buen ajuste del modelo de especies propuesto con los datos, para todas las funciones de formación evaluadas y para las diferentes relaciones ligando-metal estudiadas.

En la **figura 25**, se puede apreciar que a $pH < 2.5$ las curvas tienden a superponerse para todas las relaciones empleadas; atribuido a que la formación de los complejos se hace independiente de la concentración de ligando. Al comparar la **figura 25** (se toma en cuenta la hidrólisis del Al(III) a 25 °C), con la **figura 26** (se toma en cuenta la hidrólisis del Al(III) en soluciones envejecidas) se observa el mismo comportamiento, como si no hay efecto de la hidrólisis sobre la formación de los complejos Al(III)-val.

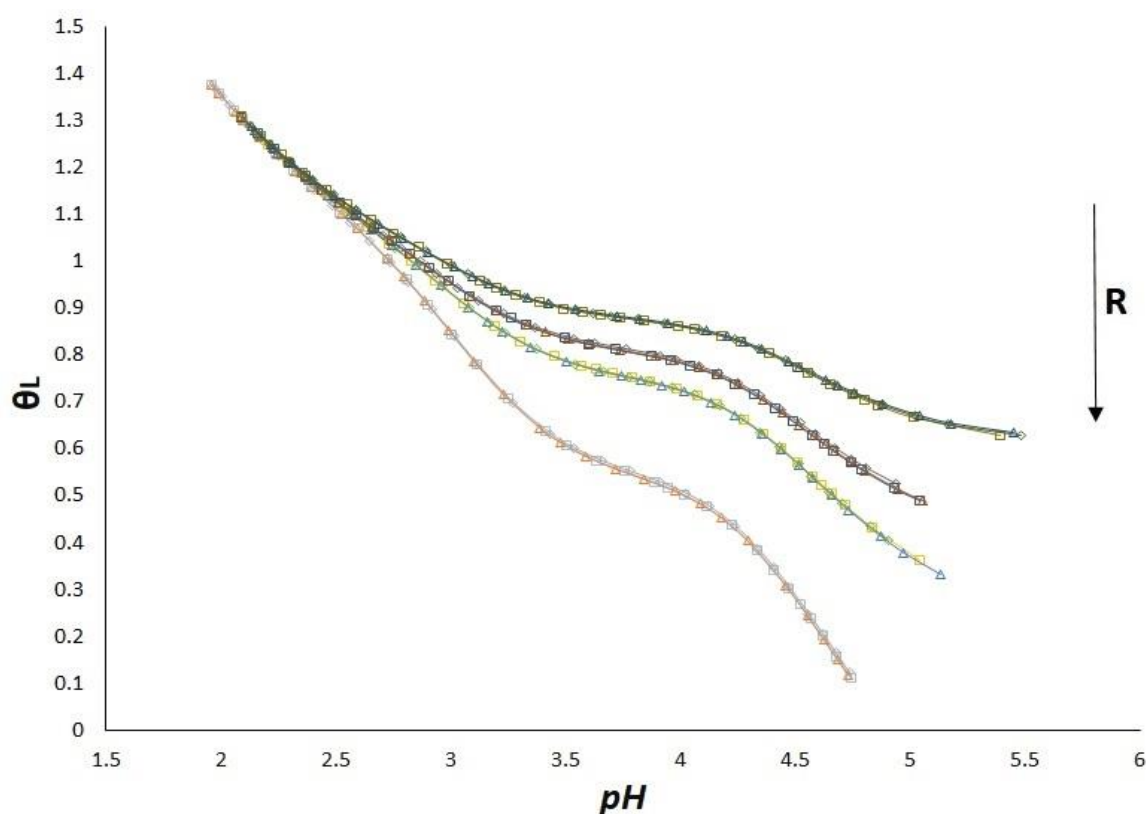


Figura 25. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) en NaCl 3.0 M a 25 °C.

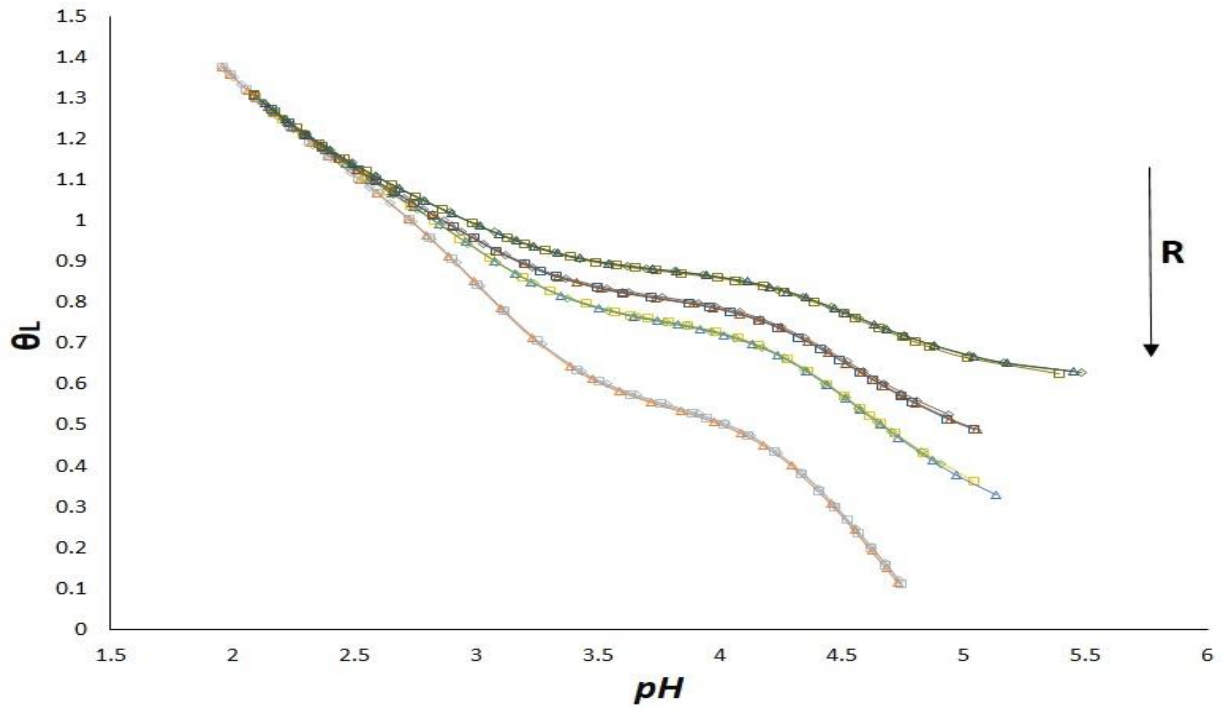


Figura 26. Datos $\theta_L(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas.

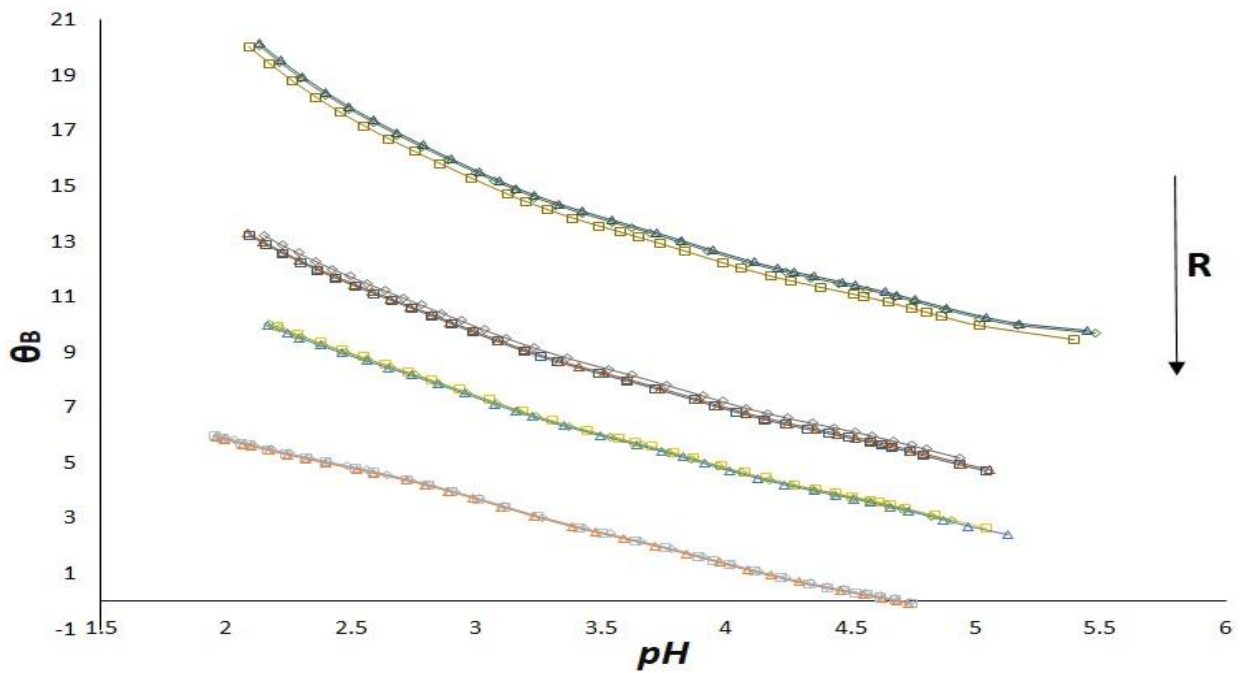


Figura 27. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ -Al(III)-valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) en NaCl 3.0 M a 25 °C.

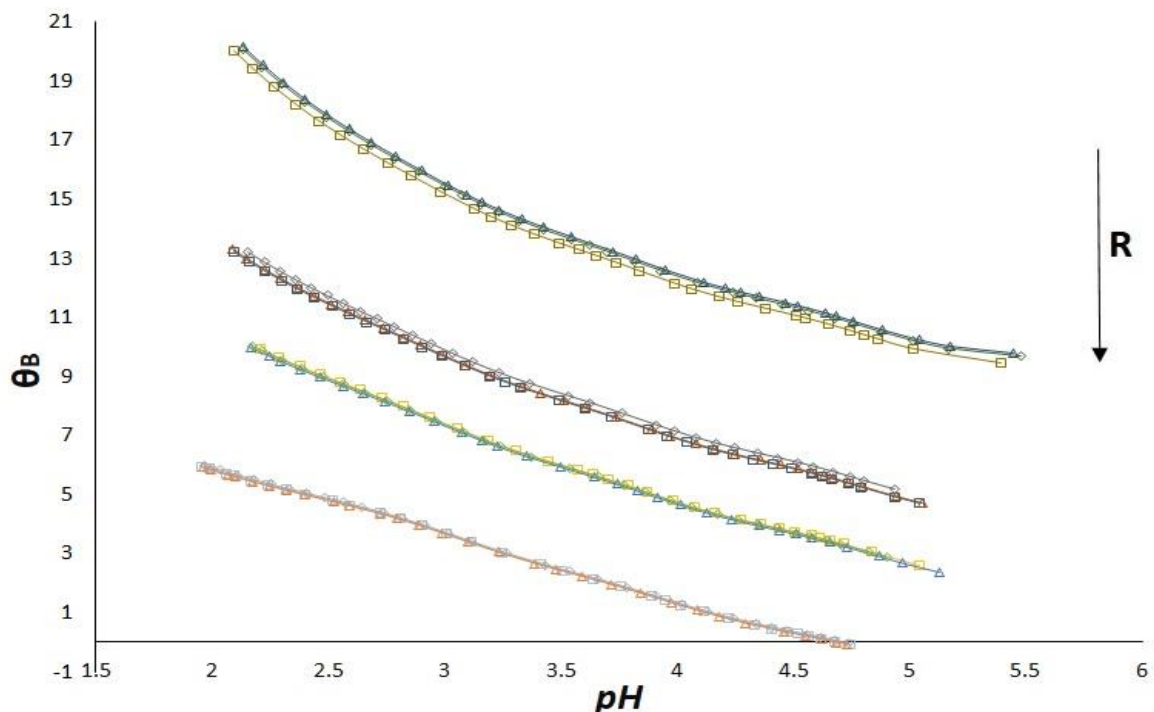


Figura 28. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-Al(III)$ -valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas.

La función $\theta_B(pH)$, **figura 27 y 28**, muestra que el modelo calculado (línea de trazo continuo) se ajusta perfectamente a los datos experimentales, se observa además una separación entre las curvas, que se incrementa conforme aumenta la relación ligando-metal estudiada **R**.

A partir de los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} dadas en la **tabla 20** fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del $Al(III)$ (NaCl 3.0 M a 25°C) **figuras 29-32** para las relaciones **R** = 4, 8, 10 y 15.

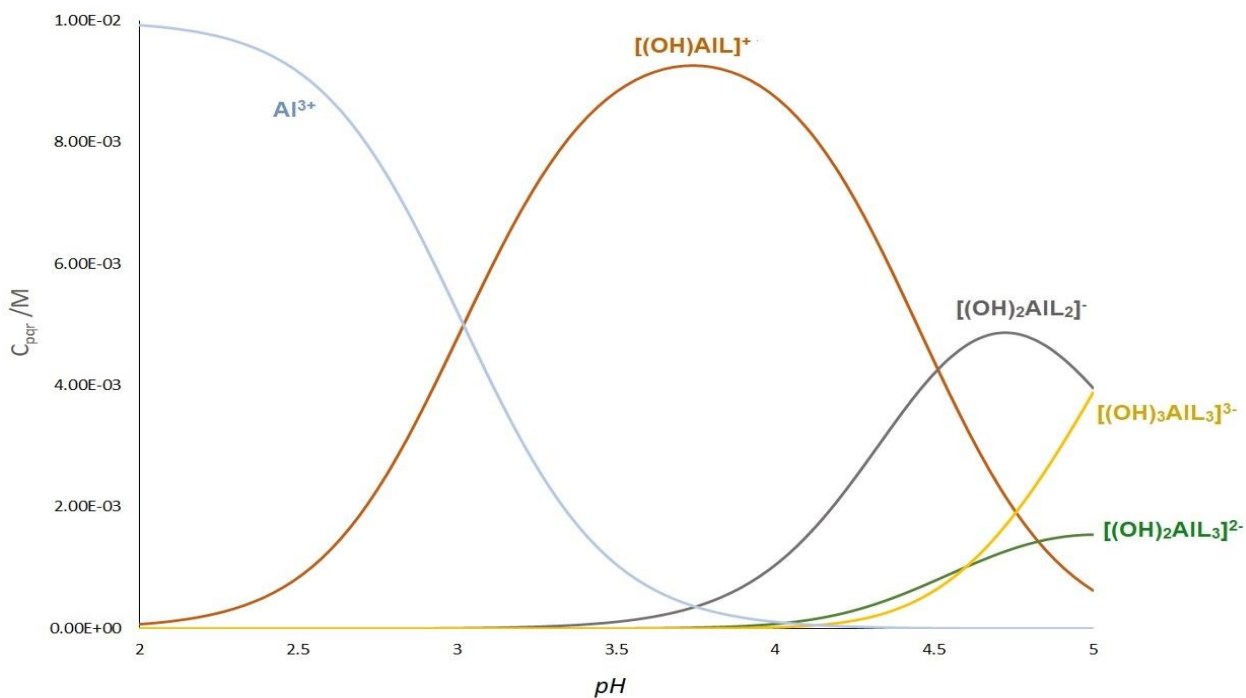


Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del $Al(III)$ ($NaCl$ 3.0 M a $25^\circ C$) para la relación $R = 4$.

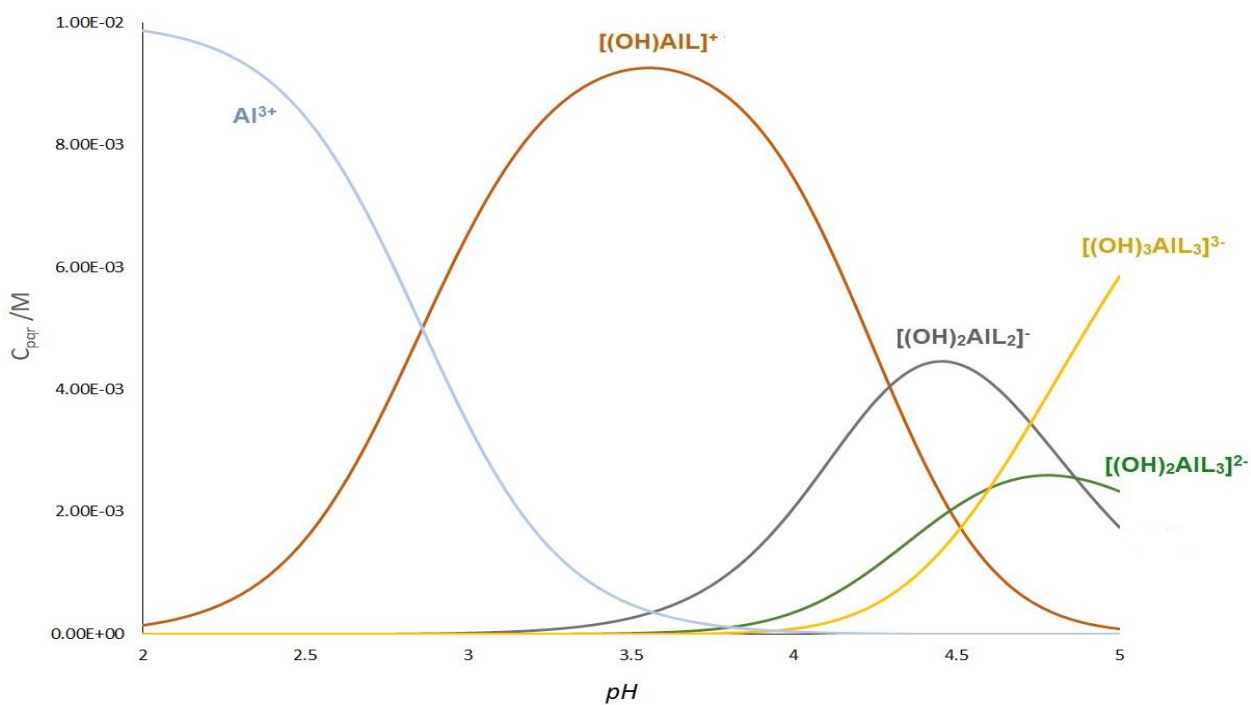


Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina empleando los datos de la hidrólisis del $Al(III)$ ($NaCl$ 3.0 M a $25^\circ C$) para la relación $R = 8$.

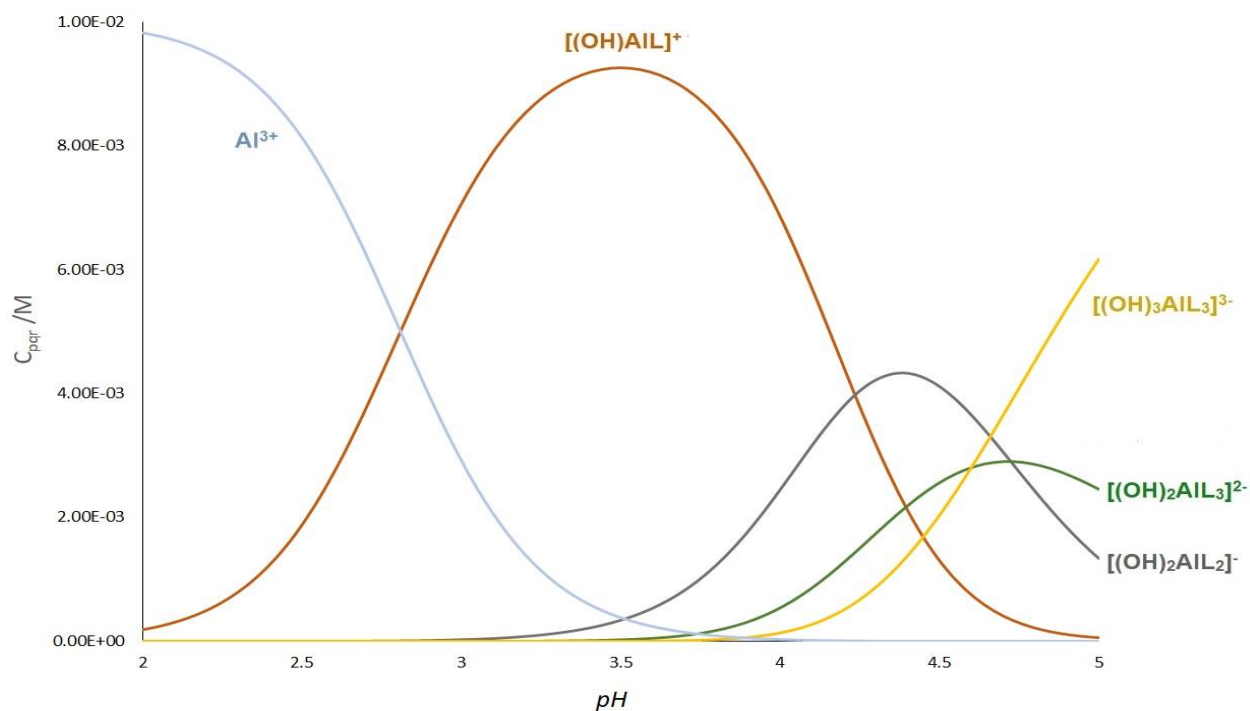


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Al(III)} - \text{valina}$ empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25°C) para la relación $R = 10$.

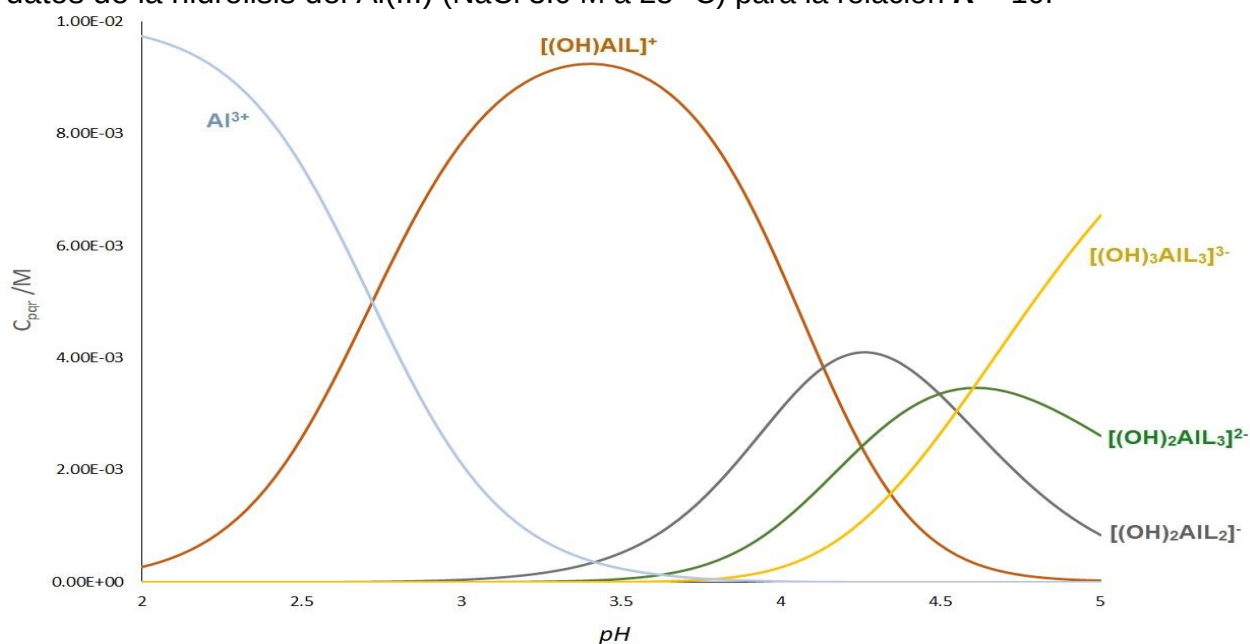


Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Al(III)} - \text{valina}$ empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) (NaCl 3.0 M a 25°C) para la relación $R = 15$.

Se observa que los diagramas obtenidos, **figuras 29-32**, una gran cantidad de metal libre en todas las relaciones **R**.

El complejo $[(OH)AIL]^+$ es el más abundante en todo el intervalo de trabajo. El complejo $[(OH)_2AIL_2]^-$ está presente a $pH \geq 3$ y su concentración disminuye ligeramente, al aumentar la relación **R**. A $pH \geq 3.5$ se forma el complejo $[(OH)_2AIL_3]^{2-}$ y su proporción aumenta a medida que aumenta la relación **R**. A $pH \geq 4$ está presente el complejo $[(OH)_3AIL_3]^{3-}$ que al igual que el complejo anterior aumenta ligeramente su proporción, al aumentar la relación **R**.

También fueron construidos los diagramas de distribución de especies a partir de las constantes de estabilidad del sistema $H^+-Al(III)$ -valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25°C) **figuras 33-36** para las relaciones **R** = 4, 8, 10 y 15.

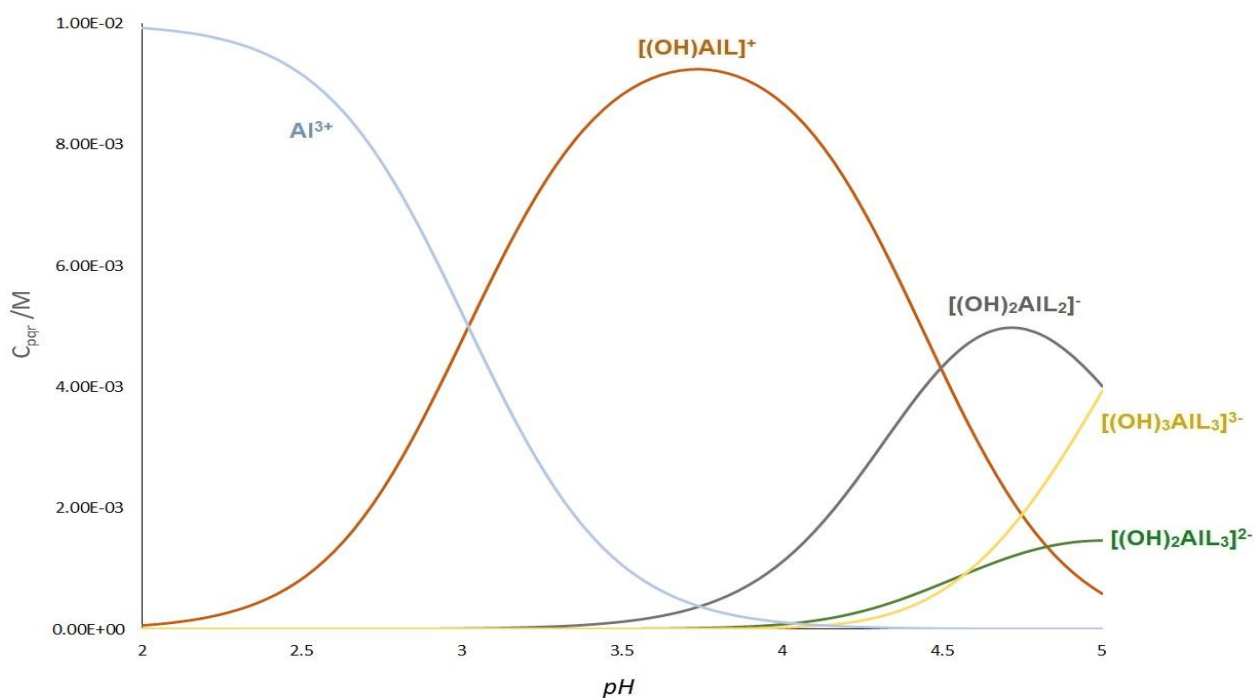


Figura 33. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Al(III)$ -valina considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25 °C) **R** =4.

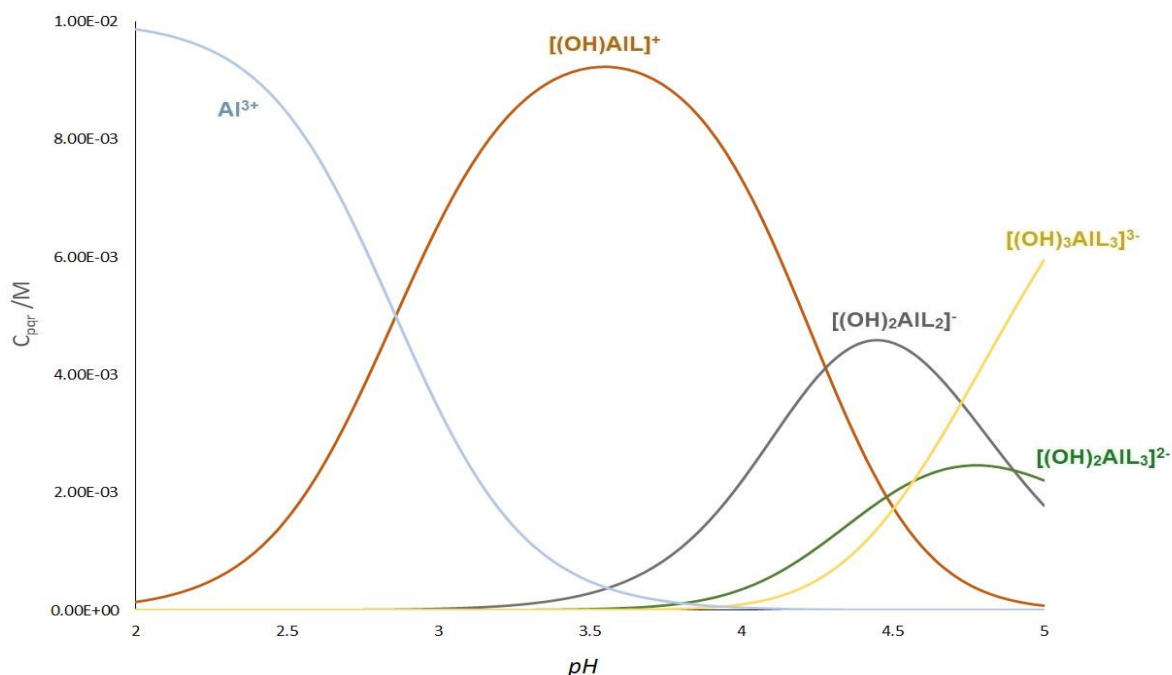


Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-valina}$ considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas ($\text{NaCl } 3.0 \text{ M}$ a 25°C) $R = 8$.

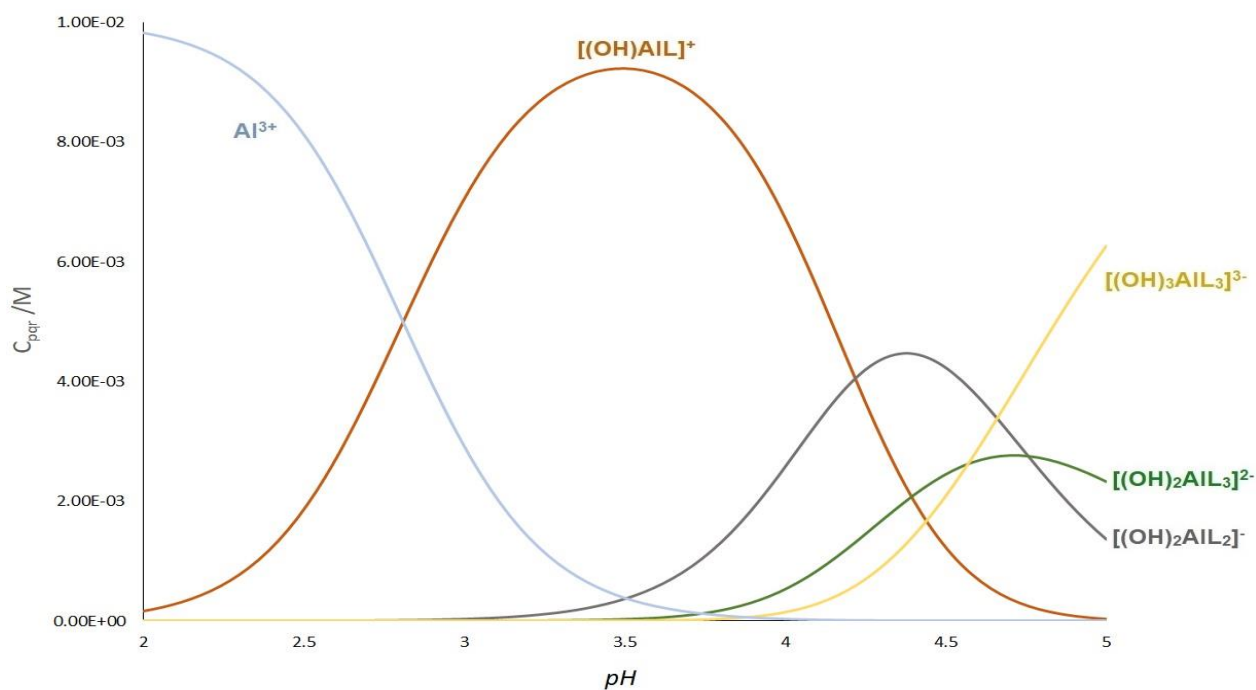


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-valina}$ considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas ($\text{NaCl } 3.0 \text{ M}$ a 25°C) $R = 10$.

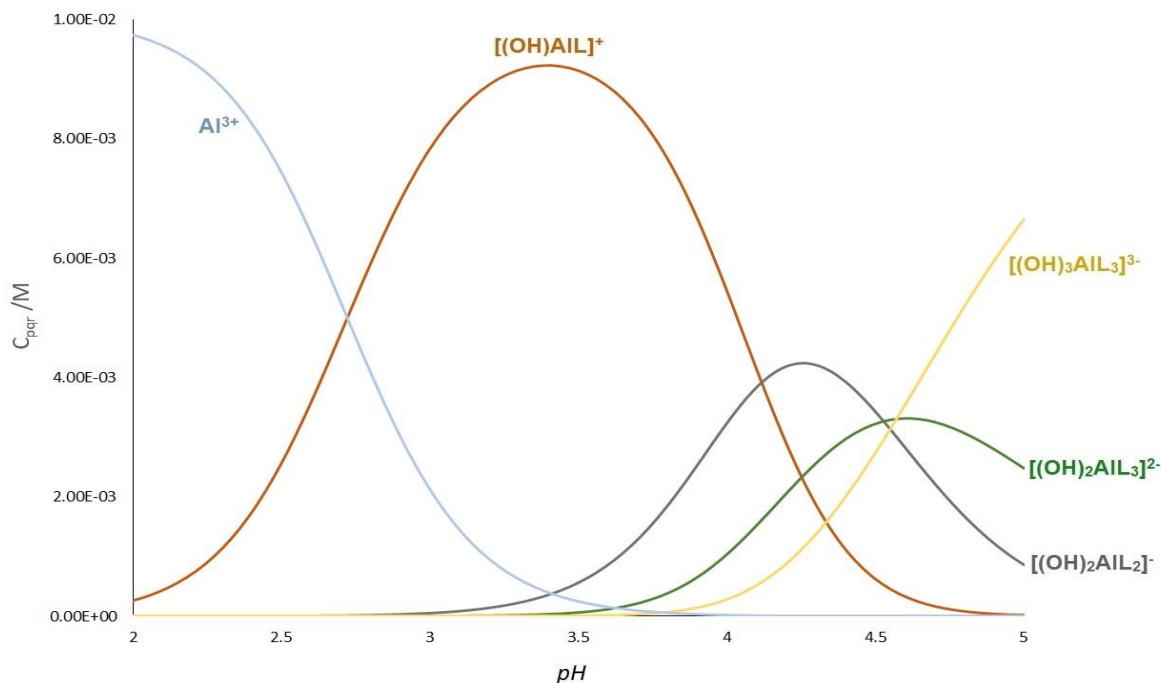


Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Al(III)-valina}$ considerando los datos de la hidrólisis con soluciones envejecidas (NaCl 3.0 M a 25°C) para la relación $R = 15$.

Comparando estos diagramas con los diagramas de distribución de especies empleando los datos de la hidrólisis del Al(III) **figura 29, 30, 31 y 32** se observa un comportamiento prácticamente similar para todo los complejos.

A modo comparativo la **tabla 21** muestra los resultados de ambos sistemas estudiados en este trabajo y los reportados de manera análoga en la bibliografía.

Tabla 21. Valores comparativos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ de los complejos formados entre el Al(III) y los ligandos lisina y valina, obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura.

Ref.	$\log \beta_{\text{pqr}}$ (H ⁺ -Al(III)-lisina)				$\log \beta_{\text{pqr}}$ (H ⁺ -Al(III)-valina)	
	V. Gabbi Polli ¹⁰³ (KCl 0.1 M, 25°C)		Este trabajo (NaCl 3.0 M, 25°C)		Este trabajo (NaCl 3.0 M, 25°C)	
	S	H	H	H*	H	H*
[AIL] ²⁺	7.68*	7.45*	-	-	-	-
[HAIL] ³⁺	18.06*	17.70 (5)	18.76 (1)	18.56 (1)	-	-
[HAIl ₂ L] ⁶⁺	20.95*	20.96*	21.0 (1)	Max=20.2	-	-
[H ₂ AIL] ⁴⁺	13.96*	13.92*	-	-	-	-
[H ₃ AIL ₂ L] ⁸⁺	-	-	26.3 (3)	27.6 (1)	-	-
[(OH)AIL] ⁺	1.19*	2.36*	9.46 (7)	9.40 (5)	4.4(1)	4.4 (1)
[(OH) ₂ AIL]	4.44*	3.90(9)	-	-		
[(OH) ₂ AIL ₂] ⁻	-	-	-	-	5.9 (2)	5.9 (2)
[(OH) ₂ AIL ₃] ²⁻	-	-	-	-	11.2 max 11.6	11.2 max 11.6
[(OH) ₃ AIL ₃] ³⁻	-	-	-	-	6.6 (3)	6.6 (2)

*Los errores en los valores, no fueron reportados.

S = cálculos sin las constantes de hidrólisis del aluminio.

H= cálculos con las constantes de hidrólisis del aluminio.

H*= cálculos considerando los datos de la Hidrólisis con soluciones envejecidas.

Al comparar la especiación obtenida en este trabajo entre ambos sistemas H⁺-Al(III)-lisina y H⁺-Al(III)-valina en NaCl 3.0M a 25 °C, se observa coincidencia en solo una especie, la [(OH)AIL]⁺, los valores de las constantes de formación obtenidos difieren entre sí, aunque están en el mismo orden de magnitud.

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez del sistema H^+ -lisina, en NaCl 3.0 M a 25°C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices *emf* (H): $\log \beta_{p0r} = 10.73(4)$, $\log \beta_{p0r} = 20.44(2)$ y $\log \beta_{p0r} = 23.17(3)$ y a partir de estos valores se calcularon los correspondientes valores de $pK_{a1} = 2.73(4)$; $pK_{a2} = 9.71(4)$ y $pK_{a3} = 10.73(4)$.
2. Se determinaron las constantes de acidez del sistema H^+ -valina, en NaCl 3.0 M a 25°C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices *emf* (H): $\log \beta_{p0r} = 9.91(2)$ y $\log \beta_{p0r} = 12.65(3)$ y a partir de estos valores se calcularon los correspondientes valores de $pK_{a1} = 2.74(1)$ y $pK_{a2} = 9.91(2)$.
3. Fue obtenida la especiación y sus correspondientes constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$, del sistema H^+ -Al(III)-lisina, considerando en el análisis de los datos de éste sistema, la hidrólisis del Al(III) a 25 °C, variando la relación ligando-metal $R = 2, 4, 8, 10$, en NaCl 3.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices *emf*(H). El modelo que mejor ajusto fue el de las especies: $[HAIL]^{3+}$ ($\log \beta_{111} = 18.76(1)$), $[HAl_2L]^{6+}$ ($\log \beta_{121} = 21.0(1)$), $[(OH)AIL]^+$ ($\log \beta_{-111} = 9.46(7)$), $[H_3Al_2L]^{8+}$ ($\log \beta_{321} = 26.3(3)$) y con un $\sigma(\theta_L) = 0.043$.
4. Fue obtenida la especiación del sistema H^+ -Al(III)-lisina considerando en el análisis de los datos de éste sistema, la hidrólisis del Al(III) en soluciones envejecidas. Las correspondientes constantes de formación de los complejos formados variando la relación ligando-metal $R = 2, 4, 8, 10$, son: $[HAIL]^{3+}$ ($\log \beta_{111} = 18.56(1)$), $[HAl_2L]^{6+}$ ($\log \beta_{121} = \max 20.2$), $[(OH)AIL]^+$ ($\log \beta_{-111} = 9.40(5)$), $[H_3Al_2L]^{8+}$ ($\log \beta_{321} = 27.6(1)$) y con un $\sigma(\theta_L) = 0.043$.

5. Al comparar la especiación del sistema H^+ -Al(III)-lisina, con la reportada en la literatura, solo son coincidentes tres especies, de las cuales dos de ellas ($[HAIL]^{3+}$ y $[HAl_2L]^{6+}$) muestran valores de las constantes de formación bastante parecidos. El caso del complejo $[OHAIL]^+$ el valor de la constante es muy diferente.
6. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía se observa que hay muy poca influencia de la especiación de la hidrólisis del Al(III) en la formación de los complejos Al(III)-lis.
7. Fue obtenida la especiación y sus correspondientes constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$, del sistema H^+ -Al(III)-valina, considerando en el análisis de los datos de éste sistema, la hidrólisis del Al(III) a 25 °C, variando la relación ligando-metal $R= 4, 8, 10, 15$, en NaCl 3.0 M a 25 °C. y por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$. El modelo que mejor ajusto fue el de las especies: $[(OH)AIL]^+$ ($\log \beta_{-111}= 4.4(1)$), $[(OH)_2AIL_2]^-$ ($\log \beta_{-212}= 5.9(2)$), $[(OH)_2AIL_3]^{2-}$ ($\log \beta_{-213}= 11.2 \text{ max } 11.6$), $[(OH)_3AIL_3]^{3-}$ ($\log \beta_{-313}= 6.6(3)$) y con un $\sigma(\theta_L) = 0.067$.
8. Fue obtenida la especiación del sistema H^+ -Al(III)-valina considerando los datos de la hidrólisis del Al(III) en soluciones envejecidas. Las correspondientes constantes de formación de los complejos formados variando la relación ligando-metal $R= 4, 8, 10, 15$, son: $[(OH)AIL]^+$ ($\log \beta_{-111}= 4.4(1)$), $[(OH)_2AIL_2]^-$ ($\log \beta_{-212}= 5.9(2)$), $[(OH)_2AIL_3]^{2-}$ ($\log \beta_{-213}= 11.2 \text{ max } 11.6$), $[(OH)_3AIL_3]^{3-}$ ($\log \beta_{-313}= 6.6(2)$) y con un $\sigma(\theta_L) = 0.067$.
9. Al comparar la especiación y las constantes de formación de los complejos formados, considerando la hidrólisis del Al(III) obtenida a 25 °C y la hidrólisis del Al(III) en soluciones envejecidas, se observó similitud en los resultados en cada caso.

10. Se encontró coincidencia en la especiación de los sistemas H^+ -Al(III)-lisina y H^+ -Al(III)-valina para la especie $[(OH)Al]^{+}$ aunque con valores de constantes de formación diferente.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Richards, J.W., ***Aluminium: its history, occurrence, properties, metallurgy and applications, including its alloys***, Philadelphia: Henry Carey Baird & CO (1887).
2. Habashi, F., ***Handbook of aluminium: alloy production and minerals Alloy production and materials manufacturing*** ed. G.E. Totten, and Mackenzie, : Marcel Dekker, Inc. 1-45, D.S., vol. 2 (2003).
3. Sheasby, P.G., Pinner, R., ***The surface treatment of aluminium and its alloys***. 6th ed. Finishing Publications Ltd, vol. 1 (2001).
4. Davis, J.R., ed. ***Corrosion of aluminium and aluminium alloys***, ASM International. 1-43 (1999).
5. Hind, A.R., Bhargava, S.K., and Grocott, S.C., ***The surface chemistry of Bayer process solids: a review Colloids and Surfaces A: Physicochem.*** Eng, 146, p. 359-374 (1999)
6. Sverdlin, A., ***Handbook of aluminium: physical metallurgy and processes Alloy production and materials manufacturing*** ed. G.E. Totten, and Mackenzie, D.S., Marcel Dekker, Inc., vol. 1, p. 33-79 (2003).
7. Embury, J.D., ***Strengthening mechanisms in Al alloys - an overview of natural limits and engineering possibilities***. Material Science Forum, 217-222, p. 57-70 (1996).
8. Kumar R., Jegan J., L. Initha, ***PROCESSING OF ALUMINIUM METAL MATRIX COMPOSITES (AMMC) THROUGH STIR CASTING ROUTE***. IPASJ International Journal of Mechanical Engineering (IJME), vol. 12, (2014).
9. Olajumoke G.F., ***CHROMIUM-FREE CONVERSION COATING OF ALUMINIUM-COPPER ALLOYS***. Thesis. Manchester, UK: The University of Manchester, (2011).

10. Sheppard T., *Extrusion of Aluminium Alloys*. Kluwer Academic Publishers, Bournemouth University, (1999).
11. Pradip K.S., *Aluminum Extrusion Technology*. ASM International, (2000).
12. Woodward, R. ***Aluminium and Aluminium Alloys*** - Designations. Materials Information Service 2001, citada 4/10/2017 Disponible en: <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=310>.
13. Darrell D.E., Steven D.G., *Química General*, 9ed, Ediciones OVA, México (2010).
14. Emsley J., ***Nature's Building Blocks***, Oxford University Press, USA (2001).
15. Moshier, W.C., Davis, G.D., and Ahearn, J.S., ***The corrosion and passivity of aluminium exposed to dilute sodium sulfate solutions***. Corrosion Science, (1987).
16. The Aluminum Association, ***Aluminum: The Element of Sustainability***, A North American Aluminum Industry Sustainability Report September 2011. citada 15/10/2017 Disponible en: http://www.aluminum.org/sites/default/files/Aluminum_The_Element_of_Sustainability.pdf
17. Greenwood N.N., Earnshaw A., ***Chemistry of the Elements***. Second Edition, Elsevier (1997).
18. Thompson, G.E., ***Conversion coatings. 5202, in TALAT Lecture***, European Aluminium Association. p. 1-9 (1994).
19. Roberge P.R., ***Handbook of corrosion engineering***, New York. McGraw-Hill, Inc. (2000).
20. Nathan, C.C., ***Corrosion inhibitors***, Philadelphia: Bertz Laboratories Inc. p. 240-242 (1981).
21. Wloka, J., and Virtanen, S., ***Microstructural effects on the corrosion behavior of high-Strength Al-Zn-Mg-Cu alloys in an overaged condition***. Journal of Electrochemical Society, 154(8), p. C411-C423 (2007).
22. Martin, R.B., ***Acc. Chem. Res.***, 27, 204 (1994).
23. Martin, R.B. In ***Metal Ions In Biological Systems***; Siegel, H., Siegel A. Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, vol. 24, Chapter 1 (1987).

24. Driscoll, C.T.; Schecher, W.D. ***The chemistry of aluminum in the environment.*** Department civil Engineering, Syracuse University, Syracuse New York, USA; in reference 7; Chapter 2 (1990).
25. Taylor G. J., Bagby R. M., Parker J.D.A., ***Disorders of Affect Regulation: Alexithymia in Medical and Psychiatric Illness*** (Paperback edition 1999). Cambridge University (1997).
26. Savory, J., Willis, M.R. In ***Metals and Their Compounds in the Environments;*** Merian, E. Ed.; VCH Publishers, Inc.: New York, Chapter ILL and references therein (1991).
27. Martin, R.B. In ***Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium-***, Downs, A. J. Ed.; Blackie Academic and Professional: London, Chapter 9 (1993).
28. Kruck, T.P.A., ***Aluminium and Alzheimer's Disease: The Science that Describes the Link*** 1° Ed. ELSEVIER SCIENCE, Amsterdam D.R. In reference 7; Chapter 8 (2001).
29. Martin, R.B. ***Polyhedron*** the International Journal for Research in Inorganic Chemistry, 9, 193 (1990).
30. Rubini P., Lakatos A., Champmartin D., Kiss T., ***Coord. Chem. Rev.***, 228, 137-152 (2002).
31. Sigel, H.; Tribolet, R.; Mailini-Balakrishnan, R.; Martin, R.B. ***Inorg. Chem.***, 26, 2149 (1987).
32. Para reseñas recientes, ver: (a) Baker, E.N; Lindley, P.F. ***Inorg. Biochem.***, 47, 147 (1992). (b) Aisen, P. ***In Physical Bioinorganic Chemistry;*** Loehr, T., Ed.; VCH Publishers: New York, vol. 5, pg. 353-371 (1989). (c) Brock, J.H. ***In Metalloproteins;*** Harrison, P., Ed.; MacMillan Press: London, part 2, pg. 183- 262 (1985).
33. Bailey, S.; Evans, R.W.; Garratt, R.C.; Gorinsky, B.; Hasnain, S.; Horsburgh, C.; Jhoti, H.; Lindley, P.F.; Mydin, A.; Sarra, R.; Watson, J.L. ***Biochemistry***, 27, 5804 (1988).
34. Anderson, B.F.; Baker, H.M.; Dodson, E.J.; Norris, G.E.; Rumball, S.V.; Waters, J.M.; Baker, ***Structure of human lactoferrin at 3.2-A resolution.*** E.N. Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 84, 1769 (1987).
35. Ohman, L; Martin, R.B. ***Clin. Chem.***, 40, 598 (1994).

36. Slalina, P.; Freeh, W.; Ekstrom, L.-G.; Loof, L.; Slorach, S.; Cedergren, A. Clin. Chem., 32, 539 (1986).
37. Taft, K.L.; Papaefthymiou, G.C.; Lippard, S.J. Science, 259, 1302 (1993).
38. Candy, J.M.; Klinowski, J.; Perry, R.H.; Perry, E.K.; Fairbairn, A.; Oakley, A.; Carpenter, T.; Attack, J.; Blessed, G.; Edwardson. **Aluminosilicates and senile plaque formation in Alzheimer's disease**. Lancet, 1, 354 (1986).
39. Williams, R.J.P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 539 (1991).
40. Williams, R.J.P. Educ. in Chem., 30, 38 (1993).
41. Marín A., Araujo M.L, Martínez J.D., Lubes V., Brito F., **Studies on aluminium chemistry. 1. Hydrolysis of Al^{3+} in aged 3.0 mol.L⁻¹ (Na)Cl acidic solution at 25 °C**. Journal Solution Chem., vol 44, n°12, 2316-2331 (2015).
42. Biedermann G., Sillén L.G., **Studies on the hydrolysis of metal ions, IV: Liquid-junction potentials and constancy of activity factors in NaClO₄-HClO₄ ionic medium**. Arkiv Kemi, 5, 425 (1953).
43. Sillén L.G., **Some recent results on hydrolytic equilibria, Pure and Applied Chemistry**, 17(1), 55 (1968).
44. Nunes N., **Aporte a la química del aluminio con bioligandos**. Proyecto de Tesis Doctoral aprobado. Postgrado en Química, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2016).
45. Brosset C., **On the reactions of the aluminum ion with water**, Acta Chem. Scand., 6, 910 (1952).
46. Biedermann G., **Study on the hydrolysis equilibria of cations by emf methods**, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry, The Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden. Thesis. Published in Svensk Kemisk Tidskrift, 76 362 (1964). T275.
47. Aveston J., **Hydrolysis of the aluminium ion: ultracentrifugation and acidity measurements**, J. Chem. Soc., 4438 (1965).
48. Mesmer R.E., Baes C.F., **Acidity measurements at elevated temperatures. V. Aluminum ion hydrolysis**, Inorg. Chem., 10(10), 2290 (1971).

49. Baes C. F., Mesmer R. E., ***The Hydrolysis of Cations***, John Wiley & Sons, New York (1976).
50. Öhman L.O., Forsling W., ***Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 3. A potentiometric study of aluminium(III) hydrolysis and aluminium(III) hydroxo carbonates in 0.6 M Na(Cl)***, Acta Chem. Scand., 35A, 795 (1981).
51. P.L. Brown, R.N. Sylva, G.E. Batley, J. Ellis, ***The hydrolysis of metal ions. Part 8. Aluminium(III)***, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1967 (1985).
52. Akitt J.W., Greenwood N.N., Khandelwal N.L., Lester G.D., ***²⁷Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexaaquo-aluminium(III) cation***, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 604 (1972).
53. Bottero J.Y., Cases J.M., Flessinger F., Poisier J.E., ***Studies of hydrolyzed aluminum chloride solution. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions***, J. Phys. Chem. 84, 2933 (1980).
54. Johansson G., ***The crystal structures of $Al_2(OH)_2(H_2O)_8(SO_4)_2(H_2O)_2$ and $Al_2(OH)_2(H_2O)_8(SeO_4)_2(H_2O)_2$*** , Acta Chem. Scand., 16, 403 (1962).
55. Johansson G., Lundgren G., Sillén L.G., Söderquist R., ***On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and the corresponding selenite***, Acta Chem. Scand., 14, 769 (1960).
56. Nesse A., Garbossa G., Pérez G., Vittori D., Pregi N., ***Aluminio: ¿culpable o inocente?***, Revista Química Viva, 2(1), 9 (2003).
57. Rausch W.V., Bale H.D., ***Small-Angle X-Ray Scattering from Hydrolyzed Aluminum Nitrate Solutions***, J. Chem. Phys., 40(11), 3391(1964).
58. Brosset C., ***Acta Chem. Scand.***, 6, 910 (1952).
59. Brosset C., Biedermann G., Sillén L. G., ***Studies on the hydrolysis of metal ions, XI: The aluminium ion, Al^{3+}*** , Acta Chem. Scand. 8, 1917–1926 (1954).
60. Sillén L.G., ***On Equilibria in systems with polynuclear complex formation. I. Methods of deducing the composition of the complexes from experimental data. core -links complexes***, Acta Chem. Scand. 8, 299–317 (1954).

61. Sillén L.G., ***On equilibria in systems with polynuclear complex formation. II. Testing simple mechanisms which give core+links complexes of composition $B(A_1B)_n$*** . Acta Chem. Scand. 8, 318–335 (1954).
62. Biedermann G., ***Study on the hydrolysis equilibria of cations by emf methods***. Sven. Kem. 76, 1–23 (1964).
63. Aveston J., ***Hydrolysis of the aluminium ion ultracentrifugation and acidity measurements***. J. Chem. Soc. 4438–4443 (1965).
64. Lehninger A.L., ***Bioquímica, Bioquímica las Bases Moleculares*** Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983) y ***De La Estructura y Función Celular***. Ed. Omega Casanova Barcelona (1973).
65. Mathews C., ***Bioquímica***, 3era edición, Editorial Mc Graw Hill. Impreso, Cap. V, p.141 (2006).
66. Jaramillo J., ***Estudio de la formación de complejos de Molibdeno (VI) con aminoácidos, mediante medidas de fuerzas electromotrices. Sistema H^+ -Mo(VI)-LISINA (NaCl 1,0M / 25 °C)***, TEG. Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV, Octubre (2014).
67. Jeremy M., John L. Tymoczko, Lubert Stryer, ***Biochemistry***, 5th ed., W.H. Freeman & Co Ltd (2002).
68. Wade L.G., ***Química Orgánica***, 2a Ed., Pearson Press, México (1995).
69. Solomons T.W.G., ***Química Orgánica***, Limusa, México (1987).
70. Martínez Y., ***Estudios de formación de complejos ternarios de Vanadio(III) con cisteína y los aminoácidos Histidina, Ácido Aspártico y Acido Glutámico mediante medidas EMF(H) en KCl 3M a 25°C***. TEG, Esc. Quím., Fac. Ciencias, UCV (2010).
71. Neri L.C., Hewitt D., ***Aluminium, Alzheimer's disease and drinking water***. Lancet 338, 390 (1991).
72. McLachlan D.R.C., ***Aluminium and the risk for Alzheimer's disease***. Environmetrics 6, 233–275 (1995).
73. Wade L.G., ***Química Orgánica***. Pearson Prentice-Hall. 5^{ta} Edición, Madrid. (2004).

74. Carey F., **Química Orgánica**, 3era edición, Editorial Mc Graw Hill, impreso en España, cap. 27, p. 1052 (1999).
75. Kisler M., **Estudio de formación de complejos del Al(II) con aminoácidos. Sistema H^+ -Al(III)-serina y H^+ -Al(III)-treonina**, Seminario de Investigación, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV, Octubre (2016).
76. Balch P., **Nutrición, Dieta y Salud**. Penguin Goup. Estados Unidos. (1997).
77. Rdnattural, **Lisina**, 2010, citada 29/10/2017 Disponible en: <http://www.rdnattural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/aminoacidos/lisina/>
78. Garret R., Grisham H. Charles M., **Biochemistry**, publishing house. Abebooks, 5th., (1995).
79. Wikipedia, **Lysine**, citada 29/10/2017 Disponible en: <http://en.wikipedia.org/wiki/Lysine>
80. Nunes N., **Estudio de la formación de Complejos de V (IV). Sistemas VO_2^+ -lisina (KCl 3.0 M, 25°C)**, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2014).
81. Balch James F., Balch Phyllis A. **Recetas Nutritivas Que Curan**, 2da edición, Editorial AVERY, New York (USA), (1997).
82. Yamauchi Y.O., Odani A., **Pure & Applied Chem.**, 68, 469 (1996).
83. Gergely A., Farkas E., Nagypal I., Kas E., **J. Inorg. Nucl. Chem.** 40, 1709 (1978).
84. Rabenstein D., Sayer T., **Anal. Chem.** (USA), 48, 1141 (1976).
85. Lagrange P., **Complexes of oxovanadium(IV), dioxovanadium(V) and dioxouranium(VI) with aminoacids in aqueous solution**. J Chim. Phys. vol. 95, 2280-2299 (1998).
86. García G., **Estudio de la formación de complejos de vanadio valencia mixta (IV-V) en sistema H^+ -lisina (KCl 3.0 M, 25° C)**. TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2016).
87. Palma A., **ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (IV,V) VALENCIA MIXTA CON AMINOACIDOS. SISTEMA H^+ - V(IV, V) - VALINA (KCl 3,0 M, 25 °C)** TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2010).
88. **Diccionario de Química y Productos Químicos**, Ediciones Omega, S.A. 1° Edición, Barcelona, España, pp. 871-872 (1975).

89. Dawson, RMC, et al., ***Datos para Biochemical Research***, Oxford, Clarendon Press, (1959).
90. Delgado K., ***Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con aminoácidos, mediante medidas de fuerzas electromotrices. Sistema H⁺-Mo(VI)-valina (NaCl 1,0 M/25°C)*** TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2014).
91. Miranda da Silva Á., Mocellin A., ***Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena, Supplement***, vol, 189, pág. 56. Agosto (2013).
92. Basuchaudhuri, P., ***Metabolismo del nitrógeno en el arroz***. Boca Raton, Florida: CRC Press. pag. 159 (2016).
93. Instituto de Medicina. ***"Proteína y Aminoácidos". Ingestas dietéticas de referencia para energía, carbohidratos, fibra, grasa, ácidos grasos, colesterol, proteínas y aminoácidos***. Washington, DC: The National Academies Press. pp. 589-768 (2002).
94. Wikipedia, ***Valina***, citada 30/10/2017 Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Valina>
95. I., Sovago, T. kiss, A. Gergely, ***Pure & Appl. Chem***, 65, 1029 (1993).
96. R. Gillard, H Irving, R. Parkins, L. Petit, *J. Chem., Soc (A)*, 1159 (1966).
97. J. Kollmann, E. Hoyer, *J. Prakt Chem.*, 316, 119 (1974).
98. M. Nourmand, N. Meissami, ***Polyhedron***, 1, 537 (1982).
99. R. M' Bounboua, M. Petit, G. Thomas-David, *Can. J. Chem*, 67, 973 (1989).
100. J. Matos, ***Complejos de Vanadio (IV) y Aminoácidos. Sistema VO₂⁺-valina (KCl 3.0M; 25°C)***. TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
101. Y. Marquez, ***Complejos de Vanadio(V) con la valina empleando medidas de fuerzas electromotrices (25 °C, KCl 3,0 M)***. TEG, Fac. de Ciencias UCV (2009).
102. Braibanti A., Dallavalle F., Veroni T B., ***Analysis of variance applied to determination of equilibrium constants***. *Talanta*, 29, 725 (1982).
103. a. Gabbi P. V., ***DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS FORMADOS ENTRE OS AMINOÁCIDOS CISTEÍNA, CISTINA, ORNITINA E LISINA COM ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA***, Tese de Doutorado,

- UFSM, Stana Maria, RS, Brasil (2004). b. Daydé S., Champmartin D., Rubini P., Berthon G., *Inorg Chim. Acta*, 339, 513 (2002).
104. Brown T.L, LeMay H.E., Bursten B.E., Burdge J.R., ***Química la ciencia central***, Pearson Education (2004).
105. Guldberg C.M., Waage P., ***Studies Concerning Affinity***, C. M. Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet I. *Christiana* 35 (1864).
106. Davila J., ***“Estudio de los complejos de valencia mixta V (IV, V) sistema $V_2O_3^{3+}$ -fenilalanina (KCl 3.0 M, 25°C)”***, TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
107. Araujo M. L., ***Termoquímica del Vanadio(V) en Solución***, Tesis Doctoral, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
108. González A.C., ***“Estudio de los complejos de vanadio (IV, V) valencia mixta con aminoácidos. Sistema H^+-V (IV, V) - valina (KCl 3.0 M, 25° C)”***, TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
109. Atkins P.W., ***Química física***. Barcelona, Ediciones Omega, S.A., (1999).
110. Angelici R., ***Synthesis and technique in inorganic chemistry***, W.B. Saunder Company, (1977).
111. Martínez J.D., ***Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos***. Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Asistente. Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
112. Rouessac F., Rouessac A., Análisis químico. ***Métodos y técnicas instrumentales modernas***. Madrid : McGraw Hill/Interamericana, (2003).
113. Rodríguez R., ***Estudio de la formación de complejos de molibdeno (vi) con aminoácidos, mediante medidas de fuerzas electromotrices. Sistema $H^+-Mo(VI)$ -treonina (NaCl 1,0M / 25 °C)***. TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2015).
114. Peña M., ***Estudio de los complejos de Vanadio(V) con el ácido aspártico en KCl 3.0 M a 25 °C***, TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2008).
115. Levine I., ***Físico Química***, McGraw Hill, vol. 1, 5° Edición. (2004)
116. Biederman G., Sillén L., ***Arkiv. Kemi.***, 5, p. 425 (1952).
117. Sillén L.G., ***Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry series***. (1967).

118. Rossotti R., ***The Determination of Stability Constant***. Ed. McGraw-Hill. 1st edition. págs. 1, 5, 17. (1961).
119. Sienko M.J., ***Química física inorgánica***, Editorial Reverte. S.A, (1970).
120. Leiva N., ***Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. sistema H^+ - VO_2^+ -Leucina (KCl 3.0M, 25°C)***. TEG, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
121. Sillén L.G., ***Acta, Chem. Scand.***, 16, 159 (1962). Ingrid N., Sillén L.G., ***Arkiv Kemi***, 23, 47 (1964).
122. Basolo R., Johnson R., ***Química de los Compuestos de Coordinación***, Editorial Reverté (1976).
123. Sillén L.G., Warqvist B., ***Arkiv Kemi***, p. 31, 315, 341, 353, 365, 377. (1968).
124. Sabattini A., Vacca A., ***J. Chem. Soc. Dalton Trans.***, 1693 (1972).
125. Sabattini A., Vacca A., Gans P., ***Talanta***, 21, 53 (1974).
126. Araujo M. L., ***Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa***, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, UCV, (2007).
127. Sayce I.G., ***Talanta***, 15, 1397 (1968).
128. H. Nernst, ***Annalen der Physik und Chemie N. F.***, 31, 760 – 789 (1887).
129. Brito F., Araujo M.L., Lubes V., D'Ascoli A., Mederos A., Gili P., Domínguez S., Chinea E., Hernández-Molina R., Armas M.T., Baran E., ***J. Coord. Chem.***, 58:6, p. 501-512 (2005).

8. ANEXOS

8.1. Datos obtenidos para el sistema H^+ -Al(III)-lisina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III)

8.1.1. Relación 2:1

Experimento #1

$H_s = 0.05429$, $B_s = 0.01109$, $L_s = 0.01610$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 36.53$, $E_0 = 437.77$, $J_H = 5.54$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	325.5	1.899	2.5335	2.6197	0.0862
0.51	323	1.941	2.5105	2.5957	0.0853
1.01	318.8	2.012	2.5268	2.5546	0.0278
1.51	315.8	2.062	2.5028	2.5248	0.0221
2.01	313.3	2.104	2.4642	2.4993	0.0351
2.51	311.8	2.129	2.4032	2.4837	0.0805
3.01	307.9	2.195	2.3833	2.4437	0.0605
3.51	303.7	2.266	2.3594	2.4009	0.0415
4.01	299.5	2.337	2.3272	2.3587	0.0315
4.51	294.9	2.415	2.292	2.3138	0.0218
5.01	289.9	2.5	2.2528	2.2669	0.0141
5.51	283.6	2.606	2.2154	2.2115	-0.0039
6.01	277.6	2.708	2.1667	2.1627	-0.004
6.51	270.5	2.828	2.1158	2.1103	-0.0055
7.02	262.6	2.961	2.058	2.0581	0
7.52	252.3	3.135	2.0003	1.9981	-0.0022
7.77	245	3.259	1.9716	1.9597	-0.0119
8.02	238.3	3.372	1.939	1.9267	-0.0123
8.17	232.8	3.465	1.92	1.9006	-0.0194
8.32	228.8	3.533	1.8985	1.882	-0.0165
8.52	220.3	3.676	1.8711	1.842	-0.0292
8.77	214.9	3.768	1.8322	1.8155	-0.0167
8.82	211.4	3.827	1.8254	1.7967	-0.0287

9.02	205.5	3.926	1.7942	1.761	-0.0332
9.17	201.7	3.991	1.7703	1.7332	-0.0371
9.32	198.7	4.041	1.7459	1.7073	-0.0386
9.52	195.7	4.092	1.7131	1.6766	-0.0365
9.77	191.7	4.16	1.6721	1.6256	-0.0464
10.07	187.7	4.227	1.6225	1.5599	-0.0625
10.32	185.7	4.261	1.5808	1.5208	-0.06
10.57	183.5	4.298	1.5392	1.4724	-0.0669
10.82	181.8	4.327	1.4975	1.4312	-0.0663
11.07	180	4.358	1.4558	1.3842	-0.0716
11.57	177.7	4.396	1.3721	1.3198	-0.0523
12.07	175.8	4.429	1.2884	1.2635	-0.025
12.57	174.1	4.457	1.2047	1.2112	0.0065
13.07	172.4	4.486	1.1209	1.1574	0.0365
13.58	170.6	4.516	1.0355	1.0993	0.0638
13.88	169.6	4.533	0.9853	1.0664	0.0812

Experimento #2

$H_s = 0.06449$, $B_s = 0.009693$, $L_s = 0.01978$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.5$, $E_0 = 437.94$, $J_H = 4.91$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	326.1	1.892	2.5655	2.6189	0.0533
0.51	323.9	1.929	2.55	2.598	0.048
1.01	321.5	1.969	2.537	2.5748	0.0377
1.51	320.2	1.991	2.4981	2.5619	0.0638
2.01	318.3	2.022	2.4693	2.5435	0.0742
2.51	315.5	2.07	2.456	2.5154	0.0595
3.01	312.8	2.115	2.4367	2.4881	0.0514
3.51	309.7	2.168	2.4197	2.4567	0.037
4.01	306.3	2.225	2.4021	2.4224	0.0202
4.51	302.8	2.285	2.3809	2.3874	0.0066
5.01	299.5	2.34	2.3531	2.3551	0.002
5.51	295.5	2.408	2.3279	2.3169	-0.011
6.01	291.2	2.481	2.3002	2.2775	-0.0227
6.51	287.3	2.547	2.2654	2.2435	-0.0219

7.02	282.7	2.624	2.2298	2.2055	-0.0243
7.52	277.7	2.709	2.1933	2.1672	-0.0261
8.02	272.3	2.8	2.1544	2.1291	-0.0253
8.52	266.9	2.891	2.1116	2.0944	-0.0172
9.02	260.3	3.003	2.0686	2.056	-0.0126
9.52	252.7	3.131	2.0237	2.0166	-0.0071
9.77	247.8	3.214	2.0014	1.9934	-0.008
10.02	242.4	3.306	1.9784	1.9694	-0.009
10.27	237.1	3.395	1.954	1.9472	-0.0068
10.52	230.5	3.507	1.9296	1.9208	-0.0089
10.77	223.8	3.62	1.904	1.8947	-0.0094
11.02	216.7	3.74	1.8776	1.8667	-0.0109
11.27	209	3.87	1.8505	1.8337	-0.0168
11.52	202.4	3.982	1.8224	1.8001	-0.0223
11.77	197.6	4.063	1.7934	1.7695	-0.0239
12.02	193.1	4.139	1.7642	1.7331	-0.0311
12.27	189.9	4.193	1.7347	1.7011	-0.0336
12.52	187.4	4.235	1.705	1.6716	-0.0335
12.62	186.2	4.256	1.6932	1.6558	-0.0374
12.72	185.2	4.273	1.6813	1.6418	-0.0395
13.02	182.7	4.315	1.6455	1.6036	-0.0419
13.53	179	4.377	1.5846	1.5382	-0.0464
14.03	176.6	4.418	1.5247	1.4908	-0.0339
14.53	174.3	4.457	1.4648	1.4422	-0.0226
15.03	172.6	4.486	1.4048	1.4049	0.0001
16.03	169.3	4.541	1.2848	1.3305	0.0457
17.03	164.3	4.626	1.1649	1.2163	0.0514

Experimento #3

$H_s = 0.06482$, $B_s = 0.009693$, $L_s = 0.02011$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.5$, $E_0 = 436.49$, $J_H = 14.69$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	322.5	1.93	2.5281	2.5975	0.0695
0.51	320.2	1.969	2.5109	2.5753	0.0644
1.01	317.4	2.016	2.5016	2.5479	0.0463

1.51	314.8	2.059	2.4843	2.522	0.0377
2.01	311.7	2.111	2.4714	2.4908	0.0195
2.51	308.8	2.16	2.451	2.4615	0.0105
3.01	305.5	2.216	2.432	2.4283	-0.0037
3.51	302.2	2.271	2.4087	2.3953	-0.0134
4.01	298.6	2.332	2.3844	2.3599	-0.0245
4.51	295.2	2.389	2.3542	2.3273	-0.0269
5.01	291.1	2.459	2.3261	2.2892	-0.0368
5.51	287.4	2.52	2.2908	2.2567	-0.0341
6.01	283.4	2.588	2.2546	2.2228	-0.0318
6.51	279.4	2.656	2.2154	2.1908	-0.0246
7.02	274.4	2.74	2.1764	2.1534	-0.023
7.52	268.8	2.835	2.1371	2.1151	-0.022
8.02	263.7	2.921	2.0927	2.0834	-0.0094
8.52	256.8	3.038	2.0498	2.0444	-0.0054
9.02	248.6	3.176	2.0053	2.0033	-0.002
9.27	243.6	3.261	1.9827	1.9805	-0.0022
9.52	238.8	3.342	1.9587	1.9599	0.0012
9.77	232.2	3.453	1.9353	1.9329	-0.0024
10.02	226.5	3.55	1.91	1.9106	0.0006
10.27	219.2	3.673	1.8846	1.8823	-0.0023
10.52	213.2	3.775	1.8578	1.8586	0.0008
10.77	206.3	3.891	1.8306	1.8286	-0.0021
11.02	201.5	3.972	1.8024	1.8043	0.0019
11.27	196.1	4.064	1.7741	1.7708	-0.0033
11.52	192.5	4.125	1.7452	1.743	-0.0022
11.77	189.2	4.18	1.7162	1.7121	-0.0041
12.02	186.4	4.228	1.687	1.6808	-0.0063
12.52	182	4.302	1.6285	1.6205	-0.008
13.02	178.3	4.365	1.5698	1.5586	-0.0112

8.1.2. Relación 4:1

Experimento #1

$H_s = 0.05176$, $B_s = 0.008603$, $L_s = 0.03162$, $H_t = 0.0926$, $V_i = 46.51$, $E_0 = 418.09$, $J_H = 12.42$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	155.6	4.437	1.6315	1.684	0.0525
0.26	157.3	4.409	1.6478	1.7023	0.0545
0.51	160.6	4.353	1.6634	1.7345	0.0711
0.76	162.3	4.324	1.679	1.7494	0.0704
1.01	164.1	4.294	1.6947	1.7641	0.0694
1.51	167	4.245	1.7259	1.7852	0.0593
2.01	171.3	4.172	1.7571	1.8115	0.0544
2.51	177.1	4.074	1.788	1.8394	0.0514
2.76	180.8	4.011	1.8033	1.854	0.0507
3.01	183.7	3.962	1.8186	1.8643	0.0457
3.26	188.1	3.888	1.8336	1.8786	0.0449
3.76	197.5	3.729	1.8631	1.9064	0.0433
4.01	202.2	3.65	1.8776	1.9201	0.0425
4.26	206.2	3.582	1.892	1.932	0.04
4.51	210	3.518	1.9062	1.9437	0.0375
5.01	216.9	3.401	1.9343	1.9664	0.032
5.51	223	3.298	1.9619	1.9884	0.0264
6.01	227.9	3.215	1.9895	2.0078	0.0183
6.51	232.2	3.142	2.0168	2.0262	0.0094
7.02	236.1	3.076	2.0444	2.0442	-0.0001
7.52	239.6	3.017	2.0711	2.0616	-0.0095
8.02	243.3	2.955	2.0967	2.0811	-0.0156
8.52	246.3	2.904	2.1227	2.098	-0.0247
9.02	249.1	2.857	2.1483	2.1146	-0.0338
9.62	252.3	2.803	2.1785	2.1346	-0.0439
10.02	254.7	2.762	2.1974	2.1504	-0.047
10.52	257.4	2.716	2.2208	2.1689	-0.0519
11.02	259.9	2.674	2.244	2.1868	-0.0572
11.52	262.4	2.632	2.2662	2.2055	-0.0608
12.02	264.8	2.591	2.2878	2.2241	-0.0638
12.52	267.1	2.552	2.3088	2.2425	-0.0663
13.02	269.3	2.515	2.3292	2.2607	-0.0685
14.03	273.8	2.439	2.3667	2.2995	-0.0672
15.03	277.8	2.372	2.4019	2.3352	-0.0668
16.03	281.7	2.307	2.4325	2.3716	-0.0609
17.03	285.3	2.246	2.4602	2.4061	-0.0541
18.13	288.9	2.185	2.4878	2.4412	-0.0466

19.03	291.5	2.141	2.5097	2.4667	-0.0429
20.04	294.4	2.093	2.5294	2.4953	-0.0342
21.04	296.9	2.051	2.5492	2.5198	-0.0294
22.09	299.5	2.007	2.5649	2.5451	-0.0199
24.04	303.7	1.936	2.5913	2.5852	-0.0061
26.04	307.4	1.874	2.6136	2.6195	0.0059
28.05	310.7	1.819	2.6298	2.6491	0.0193
30.05	313.5	1.772	2.6448	2.6732	0.0284

Experimento #2

$H_s = 0.04116$, $B_s = 0.002535$, $L_s = 0.01005$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 29.95$, $E_0 = 438.62$, $J_H = 3.23$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	330.9	1.821	2.6318	2.6441	0.0123
0.51	328.1	1.868	2.5968	2.6187	0.0219
1.01	324.7	1.926	2.583	2.5868	0.0038
1.51	321.3	1.983	2.553	2.5542	0.0012
2.01	319.5	2.014	2.4465	2.5368	0.0903
2.51	315.1	2.088	2.4309	2.4937	0.0628
3.01	310	2.174	2.4144	2.4439	0.0296
3.51	304.9	2.261	2.3733	2.3951	0.0219
4.01	298	2.377	2.3461	2.3322	-0.0139
4.26	294.7	2.433	2.3181	2.3038	-0.0143
4.51	290.4	2.506	2.2981	2.2688	-0.0294
4.76	286.6	2.57	2.2631	2.2399	-0.0232
5.01	281.2	2.661	2.2381	2.2021	-0.036
5.26	276.7	2.737	2.1954	2.1738	-0.0215
5.51	270.3	2.845	2.1594	2.1382	-0.0213
5.76	264.3	2.947	2.1115	2.1094	-0.0021
6.01	254.9	3.106	2.07	2.072	0.002
6.11	250.6	3.178	2.0514	2.0574	0.006
6.21	245.7	3.261	2.0322	2.0425	0.0102
6.31	242.8	3.31	2.0063	2.0343	0.028
6.41	236.7	3.413	1.9859	2.0184	0.0325
6.51	228.7	3.549	1.9654	1.9992	0.0338

6.56	223.9	3.63	1.9548	1.9883	0.0334
6.61	218.5	3.721	1.9438	1.976	0.0322
6.66	212.5	3.823	1.9322	1.9618	0.0296
6.72	204.2	3.963	1.9176	1.9394	0.0218
6.77	196.2	4.098	1.9047	1.911	0.0063
6.82	189.9	4.205	1.8904	1.8795	-0.0109
6.87	183.6	4.311	1.8757	1.8352	-0.0405
6.92	178.6	4.396	1.8603	1.7887	-0.0717
6.97	176.4	4.433	1.8443	1.7651	-0.0792
7.02	174.8	4.46	1.8282	1.747	-0.0812
7.12	170.6	4.531	1.796	1.6962	-0.0998
7.32	168.1	4.573	1.7308	1.665	-0.0658
7.52	165.3	4.62	1.6655	1.6298	-0.0357
8.02	155	4.795	1.5025	1.5101	0.0076
8.52	143.3	4.992	1.3393	1.4068	0.0675
8.77	121.2	5.366	1.258	1.2946	0.0366
8.82	105.2	5.636	1.2419	1.2604	0.0185

Experimento #3

$H_s = 0.04139$, $B_s = 0.002535$, $L_s = 0.01028$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 29.95$, $E_0 = 438.09$, $J_H = 4.05$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	330.5	1.82	2.5685	2.6447	0.0762
0.51	327.5	1.87	2.5447	2.6175	0.0728
1.01	324.2	1.925	2.5233	2.5871	0.0638
1.51	320.5	1.988	2.5065	2.5516	0.0451
2.01	317.5	2.039	2.4472	2.5224	0.0752
2.51	312.9	2.116	2.4302	2.4774	0.0472
3.01	307.5	2.208	2.4127	2.4249	0.0122
3.51	301.7	2.306	2.3785	2.3703	-0.0082
3.76	298.2	2.365	2.3633	2.3386	-0.0247
4.01	295	2.419	2.3354	2.3108	-0.0246
4.26	290.7	2.492	2.3175	2.2753	-0.0421
4.51	287.2	2.551	2.2807	2.2482	-0.0324
4.76	282.4	2.632	2.2523	2.2138	-0.0385

5.01	277.9	2.708	2.2128	2.1844	-0.0285
5.81	255.9	3.08	2.0821	2.0775	-0.0046
5.91	251.8	3.149	2.0641	2.0631	-0.001
6.01	247.5	3.222	2.0446	2.0494	0.0048
6.11	242.5	3.306	2.0248	2.035	0.0102
6.21	239.7	3.354	1.9985	2.0275	0.0289
6.31	229.6	3.525	1.9833	2.0027	0.0194
6.36	226	3.585	1.9718	1.9944	0.0226
6.41	221.7	3.658	1.9605	1.9847	0.0242
6.46	216.4	3.748	1.9492	1.9727	0.0234
6.51	210.6	3.846	1.9375	1.9588	0.0213
6.56	203.3	3.969	1.9256	1.9389	0.0133
6.61	196.5	4.084	1.9125	1.9155	0.003
6.66	190.1	4.192	1.8986	1.8855	-0.0131
6.72	183.7	4.3	1.8811	1.8432	-0.0378
6.77	179.1	4.378	1.866	1.8032	-0.0628
6.82	175.6	4.437	1.8506	1.7672	-0.0834
6.92	172.9	4.483	1.819	1.7369	-0.0821
7.02	169.9	4.534	1.7874	1.7012	-0.0862
7.27	163.3	4.645	1.708	1.6204	-0.0876
7.52	159.5	4.71	1.6282	1.5758	-0.0524
8.02	151	4.853	1.4686	1.4879	0.0193
8.27	145.3	4.95	1.3887	1.4394	0.0507
8.52	130.5	5.2	1.3092	1.3489	0.0396

Experimento #4

$H_s = 0.04161$, $B_s = 0.002535$, $L_s = 0.01051$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 29.95$, $E_0 = 438.63$, $J_H = 3.38$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	328.2	1.867	2.6289	2.6195	-0.0094
0.51	325.2	1.918	2.5919	2.5915	-0.0004
1.01	321.5	1.98	2.5755	2.5561	-0.0194
1.51	319.8	2.009	2.469	2.5396	0.0706
2.01	315.3	2.085	2.4566	2.4956	0.039

2.51	310.4	2.168	2.434	2.4477	0.0137
3.01	304.5	2.267	2.4124	2.3913	-0.0212
3.51	298.7	2.365	2.3631	2.3383	-0.0248
3.76	294.9	2.43	2.3448	2.3054	-0.0394
4.01	291.6	2.486	2.3118	2.2782	-0.0336
4.26	288.1	2.545	2.2761	2.2509	-0.0251
4.51	283.2	2.628	2.2496	2.2155	-0.0341
4.76	278.9	2.7	2.2094	2.1872	-0.0222
5.01	273	2.8	2.1749	2.1525	-0.0225
5.26	266.6	2.908	2.1344	2.1198	-0.0145
5.51	260.1	3.018	2.0861	2.0915	0.0054
5.76	250.3	3.184	2.0415	2.0564	0.0149
5.91	245.8	3.26	2.0061	2.0427	0.0366
6.01	240.5	3.349	1.9863	2.0281	0.0418
6.11	234.2	3.456	1.9659	2.0122	0.0463
6.21	225.8	3.598	1.9457	1.9928	0.0471
6.26	221.5	3.671	1.9344	1.9831	0.0486
6.31	216.3	3.758	1.9232	1.9713	0.048
6.36	210.3	3.86	1.9117	1.9569	0.0452
6.41	203	3.983	1.9	1.9368	0.0368
6.46	196.1	4.1	1.8871	1.9125	0.0254
6.51	189.6	4.21	1.8735	1.881	0.0075
6.56	183.4	4.315	1.8593	1.8389	-0.0204
6.61	178.8	4.392	1.8446	1.7983	-0.0463
6.66	175.3	4.452	1.8295	1.7621	-0.0673
6.77	172.6	4.497	1.7954	1.7319	-0.0635
6.87	168.6	4.565	1.7646	1.6846	-0.0799
7.02	164.4	4.636	1.718	1.6342	-0.0838
7.27	161	4.693	1.6399	1.5948	-0.0451
7.52	156.5	4.769	1.5619	1.5458	-0.0161
8.02	146.8	4.933	1.4057	1.4575	0.0518
8.27	133.4	5.16	1.3279	1.3726	0.0447
8.52	76.3	6.125	1.2503	1.2796	0.0293

8.1.3. Relación 8:1

Experimento #1

$H_s = 0.06629$, $B_s = 0.002478$, $L_s = 0.01984$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 39.99$, $E_0 = 438.93$, $J_H = 5.49$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	330	1.843	2.5821	2.6324	0.0502
0.46	327.9	1.878	2.5739	2.6131	0.0393
0.96	325.3	1.922	2.569	2.5888	0.0199
1.46	323	1.961	2.5526	2.567	0.0143
1.97	320.4	2.005	2.5378	2.5419	0.0041
2.47	317.3	2.056	2.5285	2.5122	-0.0163
2.97	314.5	2.103	2.5099	2.4848	-0.0252
3.47	311.6	2.152	2.4888	2.4564	-0.0324
3.98	307.9	2.215	2.4732	2.4207	-0.0525
4.48	304.7	2.269	2.4472	2.3903	-0.0568
4.98	301.2	2.328	2.4204	2.358	-0.0624
5.48	297.2	2.396	2.3941	2.3226	-0.0715
5.99	293.3	2.462	2.3609	2.2897	-0.0712
6.49	288.8	2.538	2.329	2.2541	-0.0749
6.99	284.7	2.607	2.2903	2.2242	-0.0662
7.49	279.8	2.69	2.2523	2.1914	-0.0609
7.74	277.2	2.734	2.2323	2.1754	-0.057
8	274.8	2.775	2.2094	2.1614	-0.048
8.25	272.2	2.819	2.1876	2.1471	-0.0404
8.5	269.4	2.866	2.1656	2.1327	-0.0328
8.75	265.9	2.925	2.1447	2.1161	-0.0286
9	262.8	2.977	2.1216	2.1026	-0.019
9.25	259.4	3.035	2.0983	2.0889	-0.0094
9.5	254.9	3.111	2.0761	2.0725	-0.0036
9.75	250.7	3.182	2.0521	2.0589	0.0067
10.01	245.5	3.27	2.0272	2.0438	0.0166
10.26	240.2	3.359	2.0023	2.0302	0.0279
10.51	234	3.464	1.977	2.016	0.039
10.76	226.2	3.596	1.9516	2.0001	0.0486
11.01	213.5	3.811	1.9267	1.9768	0.05

11.11	209.8	3.873	1.9156	1.9701	0.0544
11.21	202.5	3.997	1.9053	1.956	0.0507
11.31	194.4	4.134	1.8946	1.9373	0.0427
11.36	191.1	4.19	1.889	1.9281	0.0391
11.41	187.9	4.244	1.8832	1.9179	0.0347
11.46	184.8	4.296	1.8774	1.9066	0.0292
11.51	182.3	4.338	1.8715	1.8964	0.0248
11.61	179.4	4.387	1.8594	1.8831	0.0237
11.81	170	4.546	1.8353	1.8308	-0.0045
12.01	167.1	4.595	1.8107	1.8128	0.0022
12.52	158.4	4.742	1.7477	1.759	0.0112
12.77	155	4.8	1.7168	1.7396	0.0228
13.02	151.1	4.866	1.6858	1.7194	0.0336
13.52	142.5	5.011	1.6239	1.6834	0.0595
14.02	90.6	5.888	1.5623	1.6265	0.0642

Experimento #2

$H_s = 0.06663$, $B_s = 0.002478$, $L_s = 0.02018$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 39.99$, $E_0 = 438.52$, $J_H = 8.23$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	324.1	1.936	2.5916	2.5811	-0.0105
0.46	321.7	1.976	2.5803	2.5581	-0.0222
0.96	318.8	2.025	2.5697	2.5301	-0.0396
1.46	316.2	2.069	2.5492	2.5047	-0.0445
1.97	313.4	2.116	2.5271	2.4774	-0.0497
2.47	310.3	2.169	2.5069	2.4472	-0.0597
2.97	306.9	2.225	2.4856	2.415	-0.0706
3.47	303.6	2.281	2.4594	2.3838	-0.0756
3.98	300.3	2.337	2.4281	2.3536	-0.0746
4.48	296.4	2.403	2.3999	2.3191	-0.0807
4.98	292.7	2.465	2.3658	2.2881	-0.0778
5.48	288.4	2.538	2.3323	2.2541	-0.0782
5.99	284.2	2.609	2.293	2.2234	-0.0696
6.49	279.7	2.685	2.2531	2.1932	-0.0599
6.99	274.7	2.769	2.2119	2.163	-0.0489

7.49	269.4	2.859	2.1684	2.1346	-0.0338
8	263.3	2.962	2.1225	2.1062	-0.0163
8.25	260.1	3.016	2.0992	2.093	-0.0062
8.5	256.9	3.07	2.0751	2.0809	0.0057
8.75	252.6	3.143	2.0522	2.066	0.0138
9	248.7	3.209	2.0276	2.0539	0.0263
9.25	244.6	3.278	2.0024	2.0423	0.0399
9.5	238.5	3.381	1.9785	2.0268	0.0484
9.75	232.7	3.479	1.9529	2.0139	0.0609
10.01	223.2	3.64	1.9274	1.995	0.0676
10.16	219.3	3.706	1.911	1.9878	0.0769
10.31	210.4	3.856	1.8962	1.9718	0.0756
10.51	197.9	4.068	1.8751	1.947	0.0719
10.61	194.2	4.13	1.8635	1.9381	0.0746
10.71	187.6	4.242	1.8523	1.9188	0.0665
10.86	180.8	4.357	1.8348	1.8925	0.0577
11.01	173.8	4.475	1.8171	1.8574	0.0402
11.21	166.8	4.593	1.7932	1.8158	0.0226
11.41	163.3	4.653	1.7689	1.7941	0.0252
11.66	159.8	4.712	1.7385	1.7729	0.0344
11.81	157.6	4.749	1.7203	1.76	0.0397
12.01	155.1	4.791	1.6959	1.746	0.0501

Experimento #3

$H_s = 0.06629$, $B_s = 0.002478$, $L_s = 0.01984$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 39.99$, $E_0 = 438.48$, $J_H = 8.41$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	330.4	1.829	2.5744	2.6396	0.0653
0.46	328.3	1.865	2.5676	2.6206	0.053
0.96	326	1.903	2.5569	2.5993	0.0424
1.46	323.4	1.947	2.5494	2.5748	0.0253
1.97	320.7	1.992	2.5381	2.5489	0.0107
2.47	318.1	2.036	2.5218	2.5236	0.0019
2.97	315	2.089	2.5102	2.4934	-0.0168
3.47	312.2	2.136	2.4889	2.4661	-0.0228

3.98	308.7	2.195	2.4723	2.4322	-0.0401
4.48	305.7	2.245	2.4448	2.404	-0.0408
4.98	302	2.307	2.4223	2.3695	-0.0529
5.48	298.2	2.371	2.3959	2.3352	-0.0606
5.99	294.4	2.436	2.3636	2.3025	-0.061
6.49	290	2.51	2.3329	2.2669	-0.066
6.99	285.4	2.588	2.2987	2.2323	-0.0664
7.49	280.9	2.664	2.2597	2.2014	-0.0583
8	275.6	2.753	2.2193	2.1686	-0.0508
8.5	269.8	2.851	2.1778	2.137	-0.0408
9	264.1	2.948	2.132	2.1101	-0.0219
9.25	259.8	3.021	2.1113	2.0922	-0.0191
9.5	256.1	3.083	2.0879	2.0783	-0.0096
9.75	252.1	3.151	2.064	2.0648	0.0007
10.01	246.6	3.244	2.04	2.0481	0.0081
10.26	241.3	3.333	2.0155	2.034	0.0185
10.51	235.6	3.43	1.9901	2.0205	0.0304
10.76	226.2	3.589	1.9662	2.001	0.0348
10.91	221.6	3.666	1.9502	1.9923	0.0421
11.01	216.5	3.753	1.9402	1.983	0.0428
11.11	209.6	3.869	1.9304	1.9705	0.0401
11.21	203.2	3.977	1.9199	1.9583	0.0384
11.31	199.4	4.042	1.9084	1.9504	0.042
11.41	191.4	4.177	1.8975	1.9303	0.0328
11.51	183.6	4.309	1.8862	1.9036	0.0174
11.61	178.2	4.4	1.8744	1.8794	0.005
11.81	171.3	4.517	1.8501	1.8414	-0.0087
12.01	166.6	4.596	1.8255	1.8124	-0.0131
12.27	162.9	4.659	1.7934	1.7891	-0.0043
12.52	158.9	4.726	1.7625	1.7645	0.002
13.02	152.8	4.829	1.7005	1.7302	0.0296
13.52	143.2	4.992	1.6386	1.6874	0.0487

8.1.4. Relación 10:1

Experimento #1

$H_s = 0.07692$, $B_s = 0.002542$, $L_s = 0.02564$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 45.09$, $E_0 = 438.59$, $J_H = 2.66$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	325	1.92	2.5489	2.5899	0.041
0.46	323	1.954	2.5403	2.5709	0.0306
0.96	320.8	1.991	2.5291	2.5496	0.0205
1.46	318.4	2.032	2.5187	2.5263	0.0076
1.97	316	2.072	2.5048	2.5028	-0.002
2.47	313.7	2.111	2.4882	2.4803	-0.008
2.97	310.8	2.16	2.4766	2.452	-0.0246
3.47	308.4	2.201	2.4568	2.4288	-0.028
3.98	305.4	2.252	2.4399	2.4001	-0.0398
4.48	302.4	2.302	2.4213	2.3721	-0.0492
4.98	299.7	2.348	2.398	2.3476	-0.0504
5.48	296.5	2.402	2.3764	2.3194	-0.0569
5.99	293.5	2.453	2.3504	2.2941	-0.0563
6.49	290	2.512	2.3262	2.266	-0.0602
6.99	286.8	2.566	2.2984	2.2417	-0.0567
7.49	283.2	2.627	2.2707	2.216	-0.0547
8	279.7	2.686	2.2399	2.1928	-0.0471
8.5	275.4	2.759	2.2111	2.1667	-0.0444
9	271.4	2.826	2.1794	2.1446	-0.0348
9.5	266.8	2.904	2.1476	2.1218	-0.0258
10.01	261.6	2.992	2.1144	2.099	-0.0154
10.51	256.4	3.08	2.0802	2.0791	-0.0012
11.01	250.5	3.18	2.0455	2.0595	0.0141
11.51	243.3	3.301	2.0104	2.0393	0.0289
12.01	233	3.475	1.9757	2.0156	0.0399
12.27	227.3	3.572	1.9567	2.0044	0.0477
12.52	220.3	3.69	1.9385	1.992	0.0535
12.72	214	3.797	1.9236	1.9815	0.0579
12.92	203.9	3.967	1.9091	1.9647	0.0556
12.97	200.2	4.03	1.9055	1.9581	0.0526

13.02	196.8	4.087	1.9019	1.9516	0.0497
13.07	193.4	4.145	1.8981	1.9444	0.0464
13.17	187.7	4.241	1.8903	1.9304	0.0402
13.27	183.7	4.309	1.8821	1.9186	0.0364
13.37	177.4	4.415	1.8741	1.8958	0.0217
13.52	170.4	4.534	1.8618	1.8648	0.003
13.77	163.5	4.65	1.8408	1.8309	-0.0099
14.02	158.5	4.735	1.8197	1.8066	-0.0131
14.53	151.8	4.848	1.7763	1.7774	0.001
15.03	142.5	5.005	1.7339	1.7462	0.0124

Experimento #2

$H_s = 0.07773$, $B_s = 0.002545$, $L_s = 0.02627$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 45.04$, $E_0 = 438.11$, $J_H = 6.72$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	318.3	2.026	2.5488	2.5294	-0.0193
0.46	315.8	2.069	2.5402	2.5051	-0.0352
0.96	313.5	2.107	2.5233	2.4826	-0.0407
1.46	311.1	2.147	2.5051	2.4596	-0.0455
1.97	308.6	2.189	2.4857	2.4353	-0.0504
2.47	305.7	2.238	2.469	2.4075	-0.0615
2.97	303.1	2.282	2.4474	2.3831	-0.0643
3.47	300.1	2.333	2.4271	2.3555	-0.0716
3.98	297.3	2.38	2.4024	2.3305	-0.0719
4.48	294.4	2.429	2.3775	2.3056	-0.072
4.98	291.1	2.485	2.3532	2.2784	-0.0748
5.48	287.9	2.539	2.3265	2.2534	-0.0731
5.99	284.7	2.593	2.2973	2.2298	-0.0675
6.49	281.2	2.653	2.2686	2.2056	-0.063
6.99	277.2	2.72	2.2401	2.1801	-0.06
7.49	273.8	2.778	2.2081	2.1602	-0.0479
8	269.8	2.845	2.1756	2.1387	-0.0369
8.5	265.6	2.916	2.143	2.1183	-0.0248
9	260.3	3.006	2.1111	2.0955	-0.0157
9.5	255.3	3.09	2.077	2.0767	-0.0004

10.01	248.6	3.204	2.0428	2.055	0.0122
10.51	242.1	3.313	2.0074	2.0372	0.0298
11.01	233.5	3.459	1.9721	2.0174	0.0454
11.26	228.8	3.538	1.9539	2.008	0.0541
11.51	220.7	3.675	1.9367	1.9933	0.0566
11.76	216.7	3.743	1.9173	1.9866	0.0693
11.81	210.7	3.844	1.9149	1.9768	0.0619
11.86	207.7	3.895	1.9115	1.9719	0.0604
11.91	205.9	3.925	1.9077	1.9689	0.0612
12.01	203.6	3.964	1.8999	1.9651	0.0652
12.17	195.4	4.103	1.8879	1.95	0.0621
12.27	190.2	4.191	1.8803	1.9386	0.0583
12.37	187.6	4.235	1.8722	1.9321	0.0598
12.52	180.4	4.357	1.8604	1.9101	0.0497
12.77	172.1	4.497	1.8401	1.8769	0.0367
13.02	166.6	4.59	1.8196	1.8511	0.0315
13.27	162.3	4.662	1.7989	1.8302	0.0313
13.52	158.5	4.727	1.7782	1.8122	0.034
13.77	155.9	4.771	1.7574	1.8005	0.043
14.02	153.7	4.808	1.7366	1.791	0.0544

Experimento #3

$H_s = 0.07728$, $B_s = 0.002545$, $L_s = 0.02582$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 45.04$, $E_0 = 438.42$, $J_H = 6.47$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	323.4	1.946	2.5471	2.5756	0.0285
0.46	321.2	1.983	2.5399	2.5545	0.0146
0.96	319	2.02	2.5267	2.5332	0.0065
1.46	316.7	2.059	2.5128	2.5108	-0.002
1.97	314	2.104	2.5008	2.4844	-0.0164
2.47	311.5	2.146	2.4842	2.4605	-0.0238
2.97	308.8	2.191	2.4682	2.4343	-0.0339
3.47	306.2	2.235	2.4488	2.4093	-0.0395
3.98	303.4	2.282	2.4283	2.383	-0.0454
4.48	300.5	2.332	2.4074	2.3563	-0.051

4.98	297.5	2.382	2.385	2.3296	-0.0554
5.48	294.2	2.438	2.3625	2.3013	-0.0612
5.99	291.2	2.489	2.3353	2.2768	-0.0585
6.49	287.8	2.546	2.3093	2.2504	-0.0589
6.99	284.5	2.602	2.2809	2.2262	-0.0547
7.49	280.5	2.67	2.2537	2.199	-0.0547
8	276.7	2.734	2.2229	2.1753	-0.0476
8.5	272.3	2.808	2.193	2.1503	-0.0428
9	268.2	2.878	2.1606	2.1292	-0.0314
9.5	263.4	2.959	2.1282	2.1072	-0.021
10.01	258.4	3.043	2.0936	2.087	-0.0066
10.51	252.6	3.141	2.0595	2.0666	0.0071
11.01	246	3.253	2.0247	2.0468	0.0221
11.51	237.4	3.398	1.9897	2.0253	0.0356
11.76	232.4	3.483	1.9719	2.0146	0.0427
12.01	224.5	3.616	1.9549	1.9994	0.0446
12.22	219.1	3.708	1.9393	1.9901	0.0508
12.37	213	3.811	1.9285	1.9799	0.0514
12.52	208.5	3.887	1.917	1.9726	0.0556
12.67	199.9	4.032	1.9061	1.9578	0.0517
12.77	197.4	4.074	1.898	1.953	0.055
12.87	191.7	4.171	1.8904	1.9409	0.0505
13.02	183.3	4.313	1.8786	1.9179	0.0393
13.27	173.6	4.477	1.8581	1.8806	0.0225
13.52	167.4	4.582	1.8373	1.8514	0.0141
13.77	163.6	4.646	1.8162	1.8326	0.0164
14.02	160.2	4.703	1.7951	1.816	0.0208
15.03	149.1	4.891	1.7098	1.7684	0.0587

8.2. Datos obtenidos para el sistema H^+ -Al(III)-lisina considerando los datos de la Hidrólisis con soluciones envejecidas

8.2.1. Relación 2:1

Experimento #1

$H_s = 0.05429$, $B_s = 0.01109$, $L_s = 0.01610$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 36.53$, $E_0 = 437.77$, $J_H = 5.54$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	325.5	1.899	2.6516	2.6864	0.0348
0.51	323	1.941	2.6285	2.6665	0.038
1.01	318.8	2.012	2.6449	2.6325	-0.0124
1.51	315.8	2.062	2.6208	2.6077	-0.0131
2.01	313.3	2.104	2.5823	2.5863	0.004
2.51	311.8	2.129	2.5213	2.5731	0.0518
3.01	307.9	2.195	2.5013	2.5395	0.0381
3.51	303.7	2.266	2.4775	2.5032	0.0258
4.01	299.5	2.337	2.4453	2.4673	0.022
4.51	294.9	2.415	2.41	2.4286	0.0185
5.01	289.9	2.5	2.3709	2.3878	0.0169
5.51	283.6	2.606	2.3335	2.3387	0.0052
6.01	277.6	2.708	2.2848	2.2945	0.0097
6.51	270.5	2.828	2.2338	2.2457	0.0119
7.02	262.6	2.961	2.1761	2.1955	0.0194
7.52	252.3	3.135	2.1183	2.1355	0.0172
7.77	245	3.259	2.0897	2.0957	0.006
8.02	238.3	3.372	2.0571	2.0601	0.003
8.17	232.8	3.465	2.038	2.031	-0.0071
8.32	228.8	3.533	2.0165	2.0095	-0.007
8.52	220.3	3.676	1.9892	1.962	-0.0272
8.77	214.9	3.768	1.9502	1.9295	-0.0208
8.82	211.4	3.827	1.9435	1.9066	-0.0369
9.02	205.5	3.926	1.9123	1.8638	-0.0485
9.17	201.7	3.991	1.8883	1.8322	-0.0562
9.32	198.7	4.041	1.864	1.8042	-0.0598

9.52	195.7	4.092	1.8312	1.773	-0.0582
9.77	191.7	4.16	1.7901	1.7248	-0.0654
10.07	187.7	4.227	1.7405	1.6675	-0.073
10.32	185.7	4.261	1.6989	1.6352	-0.0637
10.57	183.5	4.298	1.6573	1.5961	-0.0612
10.82	181.8	4.327	1.6156	1.5635	-0.0521
11.07	180	4.358	1.5738	1.5263	-0.0476
11.57	177.7	4.396	1.4902	1.4754	-0.0148
12.07	175.8	4.429	1.4065	1.4303	0.0238
12.57	174.1	4.457	1.3228	1.3876	0.0648
13.07	172.4	4.486	1.239	1.3424	0.1034
13.58	170.6	4.516	1.1536	1.2918	0.1383
13.88	169.6	4.533	1.1033	1.2627	0.1594

Experimento #2

$H_s = 0.06449$, $B_s = 0.009693$, $L_s = 0.01978$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.5$, $E_0 = 437.94$, $J_H = 4.91$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	326.1	1.892	2.6394	2.667	0.0277
0.51	323.9	1.929	2.6238	2.6488	0.025
1.01	321.5	1.969	2.6109	2.6286	0.0177
1.51	320.2	1.991	2.5719	2.6173	0.0454
2.01	318.3	2.022	2.5431	2.6012	0.0581
2.51	315.5	2.07	2.5298	2.5767	0.0469
3.01	312.8	2.115	2.5105	2.5527	0.0422
3.51	309.7	2.168	2.4935	2.5252	0.0317
4.01	306.3	2.225	2.476	2.495	0.0191
4.51	302.8	2.285	2.4547	2.4642	0.0095
5.01	299.5	2.34	2.4269	2.4355	0.0086
5.51	295.5	2.408	2.4017	2.4016	-0.0001
6.01	291.2	2.481	2.3741	2.3663	-0.0078
6.51	287.3	2.547	2.3392	2.3355	-0.0037
7.02	282.7	2.624	2.3036	2.3008	-0.0028
7.52	277.7	2.709	2.2671	2.2653	-0.0018
8.02	272.3	2.8	2.2282	2.2295	0.0013

8.52	266.9	2.891	2.1854	2.1961	0.0107
9.02	260.3	3.003	2.1424	2.1585	0.0161
9.52	252.7	3.131	2.0975	2.1188	0.0213
9.77	247.8	3.214	2.0752	2.0948	0.0195
10.02	242.4	3.306	2.0522	2.0693	0.0171
10.27	237.1	3.395	2.0278	2.045	0.0172
10.52	230.5	3.507	2.0034	2.0152	0.0117
10.77	223.8	3.62	1.9778	1.9844	0.0066
11.02	216.7	3.74	1.9514	1.9503	-0.0011
11.27	209	3.87	1.9243	1.9093	-0.015
11.52	202.4	3.982	1.8962	1.8682	-0.028
11.77	197.6	4.063	1.8673	1.8327	-0.0345
12.02	193.1	4.139	1.8381	1.7933	-0.0448
12.27	189.9	4.193	1.8085	1.7605	-0.048
12.52	187.4	4.235	1.7789	1.7317	-0.0472
12.62	186.2	4.256	1.767	1.7166	-0.0504
12.72	185.2	4.273	1.7551	1.7035	-0.0516
13.02	182.7	4.315	1.7194	1.6682	-0.0512
13.53	179	4.377	1.6584	1.6087	-0.0498
14.03	176.6	4.418	1.5985	1.5655	-0.033
14.53	174.3	4.457	1.5386	1.5204	-0.0182
15.03	172.6	4.486	1.4786	1.4851	0.0065
16.03	169.3	4.541	1.3586	1.4113	0.0527
17.03	164.3	4.626	1.2387	1.2866	0.0478

Experimento #3

$H_s = 0.06482$, $B_s = 0.009693$, $L_s = 0.02011$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.5$, $E_0 = 436.49$, $J_H = 14.69$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	322.5	1.93	2.6036	2.6478	0.0442
0.51	320.2	1.969	2.5865	2.6285	0.042
1.01	317.4	2.016	2.5771	2.6045	0.0274
1.51	314.8	2.059	2.5598	2.5819	0.0221
2.01	311.7	2.111	2.5469	2.5547	0.0078
2.51	308.8	2.16	2.5265	2.5291	0.0025

3.01	305.5	2.216	2.5075	2.4999	-0.0076
3.51	302.2	2.271	2.4842	2.4709	-0.0133
4.01	298.6	2.332	2.4599	2.4397	-0.0202
4.51	295.2	2.389	2.4297	2.4108	-0.019
5.01	291.1	2.459	2.4016	2.3769	-0.0247
5.51	287.4	2.52	2.3663	2.3476	-0.0187
6.01	283.4	2.588	2.3301	2.3169	-0.0133
6.51	279.4	2.656	2.2909	2.2875	-0.0034
7.02	274.4	2.74	2.2519	2.2529	0.0009
7.52	268.8	2.835	2.2126	2.2168	0.0041
8.02	263.7	2.921	2.1683	2.1861	0.0178
8.52	256.8	3.038	2.1254	2.1478	0.0224
9.02	248.6	3.176	2.0808	2.106	0.0251
9.27	243.6	3.261	2.0582	2.082	0.0237
9.52	238.8	3.342	2.0342	2.0596	0.0254
9.77	232.2	3.453	2.0109	2.0296	0.0187
10.02	226.5	3.55	1.9855	2.0036	0.0181
10.27	219.2	3.673	1.9602	1.9695	0.0094
10.52	213.2	3.775	1.9333	1.9398	0.0065
10.77	206.3	3.891	1.9062	1.9019	-0.0042
11.02	201.5	3.972	1.8779	1.872	-0.006
11.27	196.1	4.064	1.8496	1.8325	-0.0171
11.52	192.5	4.125	1.8207	1.8017	-0.019
11.77	189.2	4.18	1.7917	1.7693	-0.0224
12.02	186.4	4.228	1.7626	1.7381	-0.0245
12.52	182	4.302	1.704	1.6808	-0.0232
13.02	178.3	4.365	1.6453	1.6237	-0.0216

8.2.2. Relación 4:1

Experimento #1

$H_s = 0.05176$, $B_s = 0.008603$, $L_s = 0.03162$, $H_t = 0.0926$, $V_i = 46.51$, $E_0 = 418.09$, $J_H = 12.42$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	155.6	4.437	1.6728	1.6679	-0.0048
0.26	157.3	4.409	1.6891	1.689	-0.0001

0.51	160.6	4.353	1.7046	1.7264	0.0217
0.76	162.3	4.324	1.7203	1.7443	0.024
1.01	164.1	4.294	1.7359	1.7622	0.0263
1.51	167	4.245	1.7672	1.7887	0.0216
2.01	171.3	4.172	1.7983	1.823	0.0246
2.51	177.1	4.074	1.8292	1.8615	0.0323
2.76	180.8	4.011	1.8445	1.8827	0.0382
3.01	183.7	3.962	1.8599	1.8981	0.0383
3.26	188.1	3.888	1.8749	1.9196	0.0447
3.76	197.5	3.729	1.9044	1.9614	0.057
4.01	202.2	3.65	1.9188	1.9809	0.0621
4.26	206.2	3.582	1.9332	1.9972	0.0639
4.51	210	3.518	1.9475	2.0124	0.0649
5.01	216.9	3.401	1.9756	2.0398	0.0642
5.51	223	3.298	2.0032	2.0642	0.061
6.01	227.9	3.215	2.0307	2.0843	0.0536
6.51	232.2	3.142	2.058	2.1025	0.0445
7.02	236.1	3.076	2.0856	2.1197	0.0341
7.52	239.6	3.017	2.1123	2.1358	0.0235
8.02	243.3	2.955	2.138	2.1538	0.0158
8.52	246.3	2.904	2.164	2.1691	0.0051
9.02	249.1	2.857	2.1896	2.184	-0.0056
9.62	252.3	2.803	2.2198	2.2019	-0.0178
10.02	254.7	2.762	2.2386	2.2161	-0.0225
10.52	257.4	2.716	2.2621	2.2327	-0.0294
11.02	259.9	2.674	2.2853	2.2488	-0.0365
11.52	262.4	2.632	2.3075	2.2655	-0.042
12.02	264.8	2.591	2.3291	2.2823	-0.0469
12.52	267.1	2.552	2.3501	2.2989	-0.0512
13.02	269.3	2.515	2.3705	2.3153	-0.0552
14.03	273.8	2.439	2.408	2.3505	-0.0574
15.03	277.8	2.372	2.4432	2.383	-0.0602
16.03	281.7	2.307	2.4738	2.4163	-0.0575
17.03	285.3	2.246	2.5015	2.4479	-0.0535
18.13	288.9	2.185	2.5291	2.4801	-0.049
19.03	291.5	2.141	2.5509	2.5036	-0.0473
20.04	294.4	2.093	2.5707	2.5299	-0.0408
21.04	296.9	2.051	2.5904	2.5525	-0.0379

22.09	299.5	2.007	2.6062	2.5759	-0.0303
24.04	303.7	1.936	2.6326	2.613	-0.0196
26.04	307.4	1.874	2.6549	2.6448	-0.0101
28.05	310.7	1.819	2.671	2.6722	0.0012
30.05	313.5	1.772	2.6861	2.6946	0.0085

Experimento #2

$H_s = 0.04116$, $B_s = 0.002535$, $L_s = 0.01005$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 29.95$, $E_0 = 438.62$, $J_H = 3.23$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	330.9	1.821	2.6494	2.6587	0.0093
0.51	328.1	1.868	2.6144	2.6338	0.0194
1.01	324.7	1.926	2.6006	2.6027	0.0021
1.51	321.3	1.983	2.5706	2.5707	0.0001
2.01	319.5	2.014	2.4641	2.5534	0.0893
2.51	315.1	2.088	2.4485	2.511	0.0625
3.01	310	2.174	2.4319	2.4618	0.0299
3.51	304.9	2.261	2.3908	2.4133	0.0224
4.01	298	2.377	2.3636	2.3504	-0.0133
4.26	294.7	2.433	2.3357	2.3218	-0.0139
4.51	290.4	2.506	2.3157	2.2865	-0.0292
4.76	286.6	2.57	2.2806	2.2571	-0.0235
5.01	281.2	2.661	2.2557	2.2188	-0.0369
5.26	276.7	2.737	2.2129	2.1899	-0.023
5.51	270.3	2.845	2.177	2.1535	-0.0235
5.76	264.3	2.947	2.1291	2.1241	-0.005
6.01	254.9	3.106	2.0876	2.0863	-0.0013
6.11	250.6	3.178	2.069	2.0718	0.0028
6.21	245.7	3.261	2.0498	2.0571	0.0073
6.31	242.8	3.31	2.0239	2.0492	0.0253
6.41	236.7	3.413	2.0034	2.0341	0.0306
6.51	228.7	3.549	1.983	2.0165	0.0335
6.56	223.9	3.63	1.9724	2.0067	0.0342
6.61	218.5	3.721	1.9614	1.9958	0.0344
6.66	212.5	3.823	1.9498	1.9833	0.0335

6.72	204.2	3.963	1.9351	1.9636	0.0285
6.77	196.2	4.098	1.9223	1.939	0.0168
6.82	189.9	4.205	1.908	1.9123	0.0043
6.87	183.6	4.311	1.8932	1.8751	-0.0182
6.92	178.6	4.396	1.8779	1.835	-0.0429
6.97	176.4	4.433	1.8619	1.8138	-0.0481
7.02	174.8	4.46	1.8458	1.797	-0.0487
7.12	170.6	4.531	1.8136	1.7469	-0.0667
7.32	168.1	4.573	1.7483	1.7135	-0.0348
7.52	165.3	4.62	1.6831	1.6732	-0.0099
8.02	155	4.795	1.5201	1.5129	-0.0072
8.52	143.3	4.992	1.3568	1.3658	0.0089
8.77	121.2	5.366	1.2756	1.2615	-0.0141
8.82	105.2	5.636	1.2595	1.2469	-0.0126

Experimento #3

$H_s = 0.04139$, $B_s = 0.002535$, $L_s = 0.01028$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 29.95$, $E_0 = 438.09$, $J_H = 4.05$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	330.5	1.82	2.5851	2.659	0.0738
0.51	327.5	1.87	2.5613	2.6324	0.0711
1.01	324.2	1.925	2.5399	2.6027	0.0627
1.51	320.5	1.988	2.5231	2.5679	0.0447
2.01	317.5	2.039	2.4638	2.5391	0.0753
2.51	312.9	2.116	2.4468	2.4947	0.0479
3.01	307.5	2.208	2.4293	2.4427	0.0134
3.51	301.7	2.306	2.3951	2.3883	-0.0068
3.76	298.2	2.365	2.3799	2.3567	-0.0233
4.01	295	2.419	2.352	2.3287	-0.0233
4.26	290.7	2.492	2.3341	2.293	-0.0411
4.51	287.2	2.551	2.2973	2.2656	-0.0317
4.76	282.4	2.632	2.2689	2.2306	-0.0383
5.01	277.9	2.708	2.2294	2.2006	-0.0288
5.81	255.9	3.08	2.0988	2.0918	-0.0069
5.91	251.8	3.149	2.0807	2.0775	-0.0033

6.01	247.5	3.222	2.0612	2.0639	0.0027
6.11	242.5	3.306	2.0414	2.0498	0.0084
6.21	239.7	3.354	2.0151	2.0426	0.0275
6.31	229.6	3.525	1.9999	2.0195	0.0196
6.36	226	3.585	1.9884	2.0121	0.0236
6.41	221.7	3.658	1.9771	2.0034	0.0263
6.46	216.4	3.748	1.9659	1.9927	0.0268
6.51	210.6	3.846	1.9541	1.9805	0.0264
6.56	203.3	3.969	1.9422	1.9629	0.0207
6.61	196.5	4.084	1.9291	1.9424	0.0133
6.66	190.1	4.192	1.9152	1.9166	0.0014
6.72	183.7	4.3	1.8977	1.8806	-0.017
6.77	179.1	4.378	1.8826	1.8459	-0.0367
6.82	175.6	4.437	1.8672	1.8134	-0.0538
6.92	172.9	4.483	1.8356	1.7845	-0.0511
7.02	169.9	4.534	1.804	1.7484	-0.0556
7.27	163.3	4.645	1.7246	1.6562	-0.0684
7.52	159.5	4.71	1.6448	1.5984	-0.0464
8.02	151	4.853	1.4852	1.4737	-0.0115
8.27	145.3	4.95	1.4054	1.4054	0
8.52	130.5	5.2	1.3258	1.3055	-0.0203

Experimento #4

$H_s = 0.04161$, $B_s = 0.002535$, $L_s = 0.01051$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 29.95$, $E_0 = 438.63$, $J_H = 3.38$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	328.2	1.867	2.6454	2.6344	-0.011
0.51	325.2	1.918	2.6084	2.607	-0.0014
1.01	321.5	1.98	2.5919	2.5723	-0.0196
1.51	319.8	2.009	2.4855	2.556	0.0705
2.01	315.3	2.085	2.473	2.5127	0.0397
2.51	310.4	2.168	2.4505	2.4654	0.0149
3.01	304.5	2.267	2.4289	2.4093	-0.0196
3.51	298.7	2.365	2.3796	2.3564	-0.0232
3.76	294.9	2.43	2.3613	2.3234	-0.0379

4.01	291.6	2.486	2.3283	2.296	-0.0323
4.26	288.1	2.545	2.2925	2.2684	-0.0242
4.51	283.2	2.628	2.2661	2.2325	-0.0336
4.76	278.9	2.7	2.2259	2.2036	-0.0223
5.01	273	2.8	2.1914	2.1682	-0.0232
5.26	266.6	2.908	2.1508	2.1349	-0.016
5.51	260.1	3.018	2.1026	2.1061	0.0035
5.76	250.3	3.184	2.0579	2.0709	0.0129
5.91	245.8	3.26	2.0226	2.0574	0.0348
6.01	240.5	3.349	2.0028	2.0433	0.0405
6.11	234.2	3.456	1.9824	2.0284	0.0459
6.21	225.8	3.598	1.9622	2.0106	0.0484
6.26	221.5	3.671	1.9509	2.0019	0.051
6.31	216.3	3.758	1.9397	1.9914	0.0517
6.36	210.3	3.86	1.9282	1.9786	0.0504
6.41	203	3.983	1.9164	1.9608	0.0444
6.46	196.1	4.1	1.9036	1.9394	0.0358
6.51	189.6	4.21	1.8899	1.912	0.0221
6.56	183.4	4.315	1.8758	1.8757	-0.0001
6.61	178.8	4.392	1.861	1.8398	-0.0212
6.66	175.3	4.452	1.8459	1.8064	-0.0395
6.77	172.6	4.497	1.8119	1.777	-0.0349
6.87	168.6	4.565	1.781	1.7271	-0.0539
7.02	164.4	4.636	1.7345	1.6685	-0.066
7.27	161	4.693	1.6564	1.6184	-0.038
7.52	156.5	4.769	1.5784	1.5514	-0.027
8.02	146.8	4.933	1.4222	1.4264	0.0042
8.27	133.4	5.16	1.3444	1.3294	-0.0149
8.52	76.3	6.125	1.2667	1.2781	0.0114

8.2.3. Relación 8:1

Experimento #1

$H_s = 0.06629$, $B_s = 0.002478$, $L_s = 0.01984$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 39.99$, $E_0 = 438.93$, $J_H = 5.49$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	330	1.843	2.5904	2.6419	0.0515
0.46	327.9	1.878	2.5821	2.6231	0.0409
0.96	325.3	1.922	2.5772	2.5992	0.022
1.46	323	1.961	2.5609	2.5777	0.0168
1.97	320.4	2.005	2.546	2.5531	0.0071
2.47	317.3	2.056	2.5368	2.5238	-0.0129
2.97	314.5	2.103	2.5182	2.4968	-0.0214
3.47	311.6	2.152	2.4971	2.4688	-0.0283
3.98	307.9	2.215	2.4814	2.4335	-0.048
4.48	304.7	2.269	2.4554	2.4034	-0.052
4.98	301.2	2.328	2.4287	2.3713	-0.0574
5.48	297.2	2.396	2.4023	2.336	-0.0663
5.99	293.3	2.462	2.3691	2.3032	-0.0659
6.49	288.8	2.538	2.3373	2.2676	-0.0697
6.99	284.7	2.607	2.2986	2.2375	-0.0611
7.49	279.8	2.69	2.2605	2.2045	-0.056
7.74	277.2	2.734	2.2406	2.1883	-0.0523
8	274.8	2.775	2.2176	2.1742	-0.0434
8.25	272.2	2.819	2.1958	2.1598	-0.036
8.5	269.4	2.866	2.1738	2.1452	-0.0286
8.75	265.9	2.925	2.153	2.1284	-0.0246
9	262.8	2.977	2.1298	2.1147	-0.0151
9.25	259.4	3.035	2.1065	2.1009	-0.0056
9.5	254.9	3.111	2.0844	2.0845	0.0001
9.75	250.7	3.182	2.0604	2.0708	0.0104
10.01	245.5	3.27	2.0354	2.0558	0.0204
10.26	240.2	3.359	2.0105	2.0424	0.0319
10.51	234	3.464	1.9853	2.0286	0.0433
10.76	226.2	3.596	1.9598	2.0133	0.0535
11.01	213.5	3.811	1.935	1.9906	0.0556

11.11	209.8	3.873	1.9239	1.9839	0.06
11.21	202.5	3.997	1.9136	1.9696	0.056
11.31	194.4	4.134	1.9029	1.95	0.0472
11.36	191.1	4.19	1.8972	1.9403	0.043
11.41	187.9	4.244	1.8915	1.9294	0.0379
11.46	184.8	4.296	1.8857	1.9172	0.0315
11.51	182.3	4.338	1.8798	1.9062	0.0264
11.61	179.4	4.387	1.8677	1.8918	0.0241
11.81	170	4.546	1.8436	1.8334	-0.0102
12.01	167.1	4.595	1.8189	1.8127	-0.0063
12.52	158.4	4.742	1.756	1.7497	-0.0062
12.77	155	4.8	1.725	1.7275	0.0024
13.02	151.1	4.866	1.6941	1.705	0.0109
13.52	142.5	5.011	1.6322	1.6685	0.0363
14.02	90.6	5.888	1.5706	1.6259	0.0553

Experimento #2

$H_s = 0.06663$, $B_s = 0.002478$, $L_s = 0.02018$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 39.99$, $E_0 = 438.52$, $J_H = 8.23$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	324.1	1.936	2.6003	2.5916	-0.0087
0.46	321.7	1.976	2.5891	2.5691	-0.02
0.96	318.8	2.025	2.5784	2.5416	-0.0369
1.46	316.2	2.069	2.5579	2.5166	-0.0413
1.97	313.4	2.116	2.5359	2.4896	-0.0462
2.47	310.3	2.169	2.5156	2.4599	-0.0557
2.97	306.9	2.225	2.4943	2.428	-0.0663
3.47	303.6	2.281	2.4682	2.3972	-0.071
3.98	300.3	2.337	2.4369	2.3671	-0.0698
4.48	296.4	2.403	2.4086	2.3328	-0.0758
4.98	292.7	2.465	2.3746	2.3018	-0.0728
5.48	288.4	2.538	2.3411	2.2679	-0.0732
5.99	284.2	2.609	2.3018	2.237	-0.0647
6.49	279.7	2.685	2.2619	2.2066	-0.0552
6.99	274.7	2.769	2.2207	2.1761	-0.0446

7.49	269.4	2.859	2.1771	2.1474	-0.0297
8	263.3	2.962	2.1313	2.1187	-0.0125
8.25	260.1	3.016	2.108	2.1054	-0.0026
8.5	256.9	3.07	2.0839	2.0931	0.0092
8.75	252.6	3.143	2.061	2.0782	0.0172
9	248.7	3.209	2.0363	2.066	0.0297
9.25	244.6	3.278	2.0111	2.0545	0.0434
9.5	238.5	3.381	1.9872	2.0393	0.0521
9.75	232.7	3.479	1.9617	2.0266	0.065
10.01	223.2	3.64	1.9361	2.0084	0.0723
10.16	219.3	3.706	1.9197	2.0014	0.0817
10.31	210.4	3.856	1.9049	1.9856	0.0806
10.51	197.9	4.068	1.8838	1.96	0.0762
10.61	194.2	4.13	1.8723	1.9505	0.0782
10.71	187.6	4.242	1.8611	1.9298	0.0687
10.86	180.8	4.357	1.8436	1.9013	0.0577
11.01	173.8	4.475	1.8259	1.8624	0.0365
11.21	166.8	4.593	1.8019	1.815	0.0131
11.41	163.3	4.653	1.7777	1.7898	0.0122
11.66	159.8	4.712	1.7473	1.7651	0.0178
11.81	157.6	4.749	1.729	1.7501	0.0211
12.01	155.1	4.791	1.7047	1.7341	0.0295

Experimento #3

$H_s = 0.06629$, $B_s = 0.002478$, $L_s = 0.01984$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 39.99$, $E_0 = 438.48$, $J_H = 8.41$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	330.4	1.829	2.5829	2.649	0.0661
0.46	328.3	1.865	2.5761	2.6303	0.0543
0.96	326	1.903	2.5654	2.6094	0.044
1.46	323.4	1.947	2.5579	2.5853	0.0274
1.97	320.7	1.992	2.5466	2.5599	0.0133
2.47	318.1	2.036	2.5303	2.5351	0.0048
2.97	315	2.089	2.5187	2.5053	-0.0135
3.47	312.2	2.136	2.4974	2.4783	-0.0191

3.98	308.7	2.195	2.4808	2.4448	-0.036
4.48	305.7	2.245	2.4533	2.4169	-0.0364
4.98	302	2.307	2.4308	2.3826	-0.0482
5.48	298.2	2.371	2.4044	2.3486	-0.0558
5.99	294.4	2.436	2.3721	2.316	-0.0561
6.49	290	2.51	2.3414	2.2803	-0.061
6.99	285.4	2.588	2.3072	2.2457	-0.0615
7.49	280.9	2.664	2.2682	2.2145	-0.0537
8	275.6	2.753	2.2278	2.1814	-0.0464
8.5	269.8	2.851	2.1863	2.1495	-0.0368
9	264.1	2.948	2.1405	2.1223	-0.0182
9.25	259.8	3.021	2.1198	2.1043	-0.0156
9.5	256.1	3.083	2.0964	2.0903	-0.0061
9.75	252.1	3.151	2.0725	2.0766	0.0041
10.01	246.6	3.244	2.0485	2.0601	0.0115
10.26	241.3	3.333	2.024	2.0461	0.0222
10.51	235.6	3.43	1.9986	2.033	0.0343
10.76	226.2	3.589	1.9747	2.0141	0.0394
10.91	221.6	3.666	1.9587	2.0057	0.047
11.01	216.5	3.753	1.9487	1.9967	0.048
11.11	209.6	3.869	1.9389	1.9844	0.0454
11.21	203.2	3.977	1.9284	1.972	0.0436
11.31	199.4	4.042	1.9169	1.9638	0.0469
11.41	191.4	4.177	1.906	1.9426	0.0366
11.51	183.6	4.309	1.8947	1.914	0.0194
11.61	178.2	4.4	1.8829	1.8877	0.0049
11.81	171.3	4.517	1.8586	1.8454	-0.0131
12.01	166.6	4.596	1.834	1.8122	-0.0218
12.27	162.9	4.659	1.8019	1.7851	-0.0168
12.52	158.9	4.726	1.771	1.7563	-0.0147
13.02	152.8	4.829	1.709	1.7169	0.0078
13.52	143.2	4.992	1.6471	1.6722	0.025

8.2.4. Relación 10:1

Experimento #1

$H_s = 0.07692$, $B_s = 0.002542$, $L_s = 0.02564$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 45.09$, $E_0 = 438.59$, $J_H = 2.66$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	325	1.92	2.5566	2.599	0.0423
0.46	323	1.954	2.5481	2.5803	0.0322
0.96	320.8	1.991	2.5369	2.5594	0.0225
1.46	318.4	2.032	2.5264	2.5365	0.01
1.97	316	2.072	2.5125	2.5133	0.0008
2.47	313.7	2.111	2.496	2.4911	-0.0049
2.97	310.8	2.16	2.4843	2.4632	-0.0211
3.47	308.4	2.201	2.4646	2.4403	-0.0243
3.98	305.4	2.252	2.4477	2.412	-0.0357
4.48	302.4	2.302	2.4291	2.3843	-0.0448
4.98	299.7	2.348	2.4058	2.3599	-0.0458
5.48	296.5	2.402	2.3841	2.332	-0.0521
5.99	293.5	2.453	2.3581	2.3068	-0.0514
6.49	290	2.512	2.334	2.2787	-0.0552
6.99	286.8	2.566	2.3062	2.2545	-0.0517
7.49	283.2	2.627	2.2785	2.2288	-0.0497
8	279.7	2.686	2.2477	2.2055	-0.0422
8.5	275.4	2.759	2.2188	2.1792	-0.0396
9	271.4	2.826	2.1871	2.157	-0.0302
9.5	266.8	2.904	2.1554	2.134	-0.0214
10.01	261.6	2.992	2.1222	2.111	-0.0112
10.51	256.4	3.08	2.088	2.0909	0.0029
11.01	250.5	3.18	2.0532	2.0712	0.018
11.51	243.3	3.301	2.0182	2.051	0.0328
12.01	233	3.475	1.9834	2.0274	0.044
12.27	227.3	3.572	1.9645	2.0164	0.0519
12.52	220.3	3.69	1.9463	2.0039	0.0577
12.72	214	3.797	1.9314	1.9933	0.0619
12.92	203.9	3.967	1.9169	1.9756	0.0588
12.97	200.2	4.03	1.9133	1.9685	0.0552

13.02	196.8	4.087	1.9096	1.9613	0.0517
13.07	193.4	4.145	1.9059	1.9533	0.0474
13.17	187.7	4.241	1.898	1.9375	0.0395
13.27	183.7	4.309	1.8899	1.9241	0.0342
13.37	177.4	4.415	1.8819	1.8982	0.0163
13.52	170.4	4.534	1.8696	1.8628	-0.0067
13.77	163.5	4.65	1.8486	1.8242	-0.0244
14.02	158.5	4.735	1.8274	1.797	-0.0304
14.53	151.8	4.848	1.7841	1.7659	-0.0182
15.03	142.5	5.005	1.7416	1.7359	-0.0058

Experimento #2

$H_s = 0.07773$, $B_s = 0.002545$, $L_s = 0.02627$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 45.04$, $E_0 = 438.11$, $J_H = 6.72$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	318.3	2.026	2.5566	2.5396	-0.0169
0.46	315.8	2.069	2.548	2.5156	-0.0324
0.96	313.5	2.107	2.5311	2.4935	-0.0376
1.46	311.1	2.147	2.5128	2.4709	-0.042
1.97	308.6	2.189	2.4935	2.4469	-0.0466
2.47	305.7	2.238	2.4768	2.4195	-0.0573
2.97	303.1	2.282	2.4552	2.3953	-0.0599
3.47	300.1	2.333	2.4348	2.368	-0.0669
3.98	297.3	2.38	2.4102	2.3432	-0.0669
4.48	294.4	2.429	2.3853	2.3184	-0.0669
4.98	291.1	2.485	2.361	2.2914	-0.0696
5.48	287.9	2.539	2.3343	2.2665	-0.0678
5.99	284.7	2.593	2.3051	2.2429	-0.0622
6.49	281.2	2.653	2.2764	2.2187	-0.0577
6.99	277.2	2.72	2.2479	2.1931	-0.0548
7.49	273.8	2.778	2.2158	2.173	-0.0429
8	269.8	2.845	2.1834	2.1513	-0.0321
8.5	265.6	2.916	2.1508	2.1307	-0.0201
9	260.3	3.006	2.1189	2.1077	-0.0112

9.5	255.3	3.09	2.0848	2.0888	0.004
10.01	248.6	3.204	2.0506	2.067	0.0164
10.51	242.1	3.313	2.0152	2.0491	0.0339
11.01	233.5	3.459	1.9798	2.0294	0.0496
11.26	228.8	3.538	1.9617	2.02	0.0583
11.51	220.7	3.675	1.9445	2.0053	0.0608
11.76	216.7	3.743	1.925	1.9985	0.0734
11.81	210.7	3.844	1.9227	1.9883	0.0656
11.86	207.7	3.895	1.9193	1.9831	0.0639
11.91	205.9	3.925	1.9155	1.9799	0.0644
12.01	203.6	3.964	1.9076	1.9758	0.0682
12.17	195.4	4.103	1.8957	1.9591	0.0634
12.27	190.2	4.191	1.8881	1.9462	0.0582
12.37	187.6	4.235	1.88	1.9388	0.0588
12.52	180.4	4.357	1.8682	1.9138	0.0456
12.77	172.1	4.497	1.8479	1.8758	0.0279
13.02	166.6	4.59	1.8274	1.8464	0.0191
13.27	162.3	4.662	1.8067	1.8229	0.0162
13.52	158.5	4.727	1.786	1.8028	0.0168
13.77	155.9	4.771	1.7652	1.7901	0.0249
14.02	153.7	4.808	1.7444	1.7801	0.0356

Experimento #3

$H_s = 0.07728$, $B_s = 0.002545$, $L_s = 0.02582$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 45.04$, $E_0 = 438.42$, $J_H = 6.47$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	323.4	1.946	2.5555	2.585	0.0295
0.46	321.2	1.983	2.5482	2.5643	0.016
0.96	319	2.02	2.535	2.5433	0.0083
1.46	316.7	2.059	2.5211	2.5213	0.0001
1.97	314	2.104	2.5092	2.4953	-0.0139
2.47	311.5	2.146	2.4926	2.4717	-0.0209
2.97	308.8	2.191	2.4765	2.4458	-0.0307
3.47	306.2	2.235	2.4572	2.4212	-0.036

3.98	303.4	2.282	2.4367	2.3951	-0.0416
4.48	300.5	2.332	2.4157	2.3687	-0.047
4.98	297.5	2.382	2.3933	2.3422	-0.0512
5.48	294.2	2.438	2.3708	2.3141	-0.0568
5.99	291.2	2.489	2.3436	2.2896	-0.054
6.49	287.8	2.546	2.3176	2.2633	-0.0543
6.99	284.5	2.602	2.2893	2.2391	-0.0501
7.49	280.5	2.67	2.262	2.2119	-0.0501
8	276.7	2.734	2.2312	2.188	-0.0432
8.5	272.3	2.808	2.2014	2.1628	-0.0385
9	268.2	2.878	2.1689	2.1416	-0.0273
9.5	263.4	2.959	2.1365	2.1194	-0.0171
10.01	258.4	3.043	2.102	2.099	-0.003
10.51	252.6	3.141	2.0679	2.0785	0.0106
11.01	246	3.253	2.033	2.0586	0.0256
11.51	237.4	3.398	1.9981	2.0372	0.0391
11.76	232.4	3.483	1.9802	2.0265	0.0463
12.01	224.5	3.616	1.9632	2.0115	0.0483
12.22	219.1	3.708	1.9476	2.002	0.0545
12.37	213	3.811	1.9369	1.9917	0.0548
12.52	208.5	3.887	1.9254	1.984	0.0587
12.67	199.9	4.032	1.9144	1.968	0.0536
12.77	197.4	4.074	1.9064	1.9628	0.0564
12.87	191.7	4.171	1.8987	1.9492	0.0505
13.02	183.3	4.313	1.8869	1.9231	0.0362
13.27	173.6	4.477	1.8665	1.8807	0.0142
13.52	167.4	4.582	1.8456	1.8473	0.0017
13.77	163.6	4.646	1.8245	1.826	0.0015
14.02	160.2	4.703	1.8035	1.8074	0.0039
15.03	149.1	4.891	1.7181	1.7569	0.0388

8.3. Datos obtenidos para el sistema H^+ -Al(III)-valina empleando los datos de la hidrólisis del Al(III)

8.3.1. Relación 4:1

Experimento #1

$H_s = 0.08682$, $B_s = 0.009701$, $L_s = 0.04199$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.47$, $E_0 = 438.47$, $J_H = 6.60$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	322.8	1.957	1.3101	1.3773	0.0672
0.46	320.8	1.99	1.301	1.3586	0.0576
1.46	316.7	2.059	1.2755	1.3212	0.0457
1.97	314.7	2.093	1.2603	1.3034	0.0431
2.97	310.2	2.168	1.2317	1.2651	0.0334
3.98	305.9	2.241	1.1978	1.2296	0.0318
4.98	301.3	2.319	1.163	1.1932	0.0303
5.99	296.7	2.397	1.1244	1.158	0.0336
7.49	289.6	2.517	1.0631	1.1043	0.0411
8.5	285.1	2.593	1.0182	1.0695	0.0514
10.01	277.3	2.724	0.9501	1.0052	0.0551
11.01	272.4	2.807	0.9022	0.9612	0.059
12.01	266.8	2.902	0.854	0.9072	0.0532
13.02	260.6	3.007	0.8045	0.8445	0.0401
14.02	254.3	3.113	0.754	0.7812	0.0272
15.03	246.3	3.249	0.703	0.7076	0.0045
16.03	236.5	3.414	0.6519	0.6365	-0.0155
16.54	231.2	3.504	0.6253	0.6077	-0.0176
17.04	223.4	3.636	0.5996	0.5753	-0.0243
17.54	216.4	3.754	0.5731	0.5528	-0.0203
18.04	208.5	3.888	0.5463	0.5293	-0.017
18.3	205	3.947	0.5321	0.518	-0.0141
18.55	200.9	4.016	0.5185	0.5029	-0.0156
19.05	195.2	4.112	0.4908	0.477	-0.0138
19.55	188.6	4.224	0.463	0.4369	-0.0262
20.05	182.1	4.334	0.4352	0.3844	-0.0507

20.56	177.7	4.408	0.4065	0.3419	-0.0646
21.06	173.9	4.472	0.3783	0.3011	-0.0772
21.56	171.1	4.52	0.3501	0.2694	-0.0807
22.06	168.4	4.565	0.3219	0.2376	-0.0842
23.07	165.3	4.618	0.2647	0.2014	-0.0634
24.07	161.7	4.679	0.2081	0.1581	-0.0501
25.08	157.9	4.743	0.151	0.1122	-0.0388

Experimento #2

$H_s = 0.08661$, $B_s = 0.009701$, $L_s = 0.04178$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.47$, $E_0 = 438.64$, $J_H = 6.37$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	322.8	1.96	1.3233	1.3756	0.0523
0.46	320.8	1.993	1.314	1.357	0.0429
1.46	316.5	2.066	1.2899	1.3178	0.0279
1.97	314.5	2.099	1.2744	1.3001	0.0257
2.97	310.2	2.171	1.244	1.2636	0.0196
3.98	305.9	2.244	1.2098	1.2282	0.0184
4.98	301.4	2.32	1.1741	1.1926	0.0186
5.99	296.9	2.396	1.1348	1.1581	0.0233
7.49	289.4	2.523	1.0746	1.1013	0.0267
8.5	285.2	2.594	1.0284	1.0689	0.0405
10.01	277.6	2.722	0.9595	1.0062	0.0467
11.01	273.1	2.798	0.9107	0.9661	0.0554
12.01	267.8	2.888	0.862	0.9154	0.0535
13.02	261.7	2.991	0.8123	0.8539	0.0416
14.02	255.1	3.103	0.7621	0.7869	0.0248
15.03	247.5	3.231	0.7107	0.7156	0.0048
16.03	238.2	3.388	0.6593	0.6447	-0.0146
16.54	232.8	3.48	0.6328	0.6133	-0.0194
17.04	226.2	3.591	0.6067	0.5834	-0.0233
17.54	218.7	3.718	0.5804	0.5573	-0.023
18.04	211.3	3.843	0.5535	0.5353	-0.0182
18.55	203.5	3.975	0.5257	0.5101	-0.0156
19.05	196.9	4.087	0.498	0.4826	-0.0154

19.55	191.4	4.18	0.4701	0.4525	-0.0176
20.05	184.7	4.293	0.4421	0.4038	-0.0383
21.06	175	4.457	0.3851	0.3094	-0.0757
22.06	169.4	4.552	0.3284	0.2455	-0.0829
23.07	165.1	4.624	0.271	0.1941	-0.0769
24.07	161.6	4.683	0.2142	0.1519	-0.0623
25.08	158.7	4.732	0.1567	0.1174	-0.0393

Experimento #3

$H_s = 0.08723$, $B_s = 0.009701$, $L_s = 0.04240$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.47$, $E_0 = 437.87$, $J_H = 8.30$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	321.4	1.97	1.3138	1.3695	0.0557
0.46	319.4	2.004	1.3042	1.3509	0.0467
0.96	317.5	2.036	1.2903	1.3336	0.0433
1.97	313.2	2.109	1.2633	1.2953	0.0321
2.97	308.8	2.183	1.2336	1.2578	0.0242
3.98	304.7	2.251	1.1979	1.2247	0.0269
4.98	299.9	2.332	1.1638	1.1869	0.0231
5.99	295.4	2.408	1.1246	1.1525	0.028
6.99	291	2.483	1.0832	1.1193	0.0362
8	286.3	2.562	1.0401	1.0835	0.0434
9	281.4	2.645	0.996	1.0446	0.0486
10.01	275.9	2.738	0.9508	0.9981	0.0473
11.01	271.3	2.816	0.9026	0.9566	0.054
12.01	265.3	2.917	0.8553	0.8984	0.0432
13.02	259.6	3.014	0.8053	0.8411	0.0358
14.02	253.5	3.117	0.7551	0.7804	0.0253
15.03	244.5	3.269	0.7052	0.6995	-0.0058
16.03	234.7	3.435	0.6544	0.6322	-0.0222
16.54	228.7	3.536	0.6282	0.6021	-0.0261
17.04	221.5	3.658	0.6024	0.5745	-0.0279
17.54	214.2	3.781	0.5761	0.552	-0.0241
18.04	206.5	3.911	0.5494	0.529	-0.0204
18.55	199.9	4.023	0.5217	0.5055	-0.0162

19.05	193.7	4.128	0.4943	0.4764	-0.018
19.55	187.2	4.238	0.4668	0.4352	-0.0316
20.05	181.3	4.337	0.4391	0.3868	-0.0524
20.56	177.1	4.408	0.4107	0.3461	-0.0646
21.06	173.3	4.473	0.3828	0.3055	-0.0774
22.06	168.3	4.557	0.3269	0.2484	-0.0785
23.07	164.6	4.62	0.2703	0.2049	-0.0654
24.07	161.3	4.675	0.2143	0.1657	-0.0486
25.08	157.7	4.736	0.1577	0.1227	-0.035

8.3.2. Relación 8:1

Experimento #1

$H_s = 0.08358$, $B_s = 0.005567$, $L_s = 0.04429$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 35.46$, $E_0 = 438.00$, $J_H = 6.74$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	307.3	2.209	1.3595	1.2488	-0.1107
0.96	302.6	2.289	1.3194	1.2128	-0.1065
1.97	297.2	2.38	1.2758	1.174	-0.1018
2.97	292.2	2.465	1.2283	1.14	-0.0883
3.98	287.2	2.549	1.1779	1.1074	-0.0705
4.98	281.9	2.639	1.1268	1.0733	-0.0535
5.99	276.4	2.732	1.0735	1.0377	-0.0358
6.99	270.8	2.826	1.0193	1.0008	-0.0185
8	264.3	2.936	0.9641	0.957	-0.0071
9	257.4	3.053	0.9082	0.9114	0.0032
10.01	249.3	3.19	0.8511	0.8629	0.0118
10.76	242.5	3.305	0.8081	0.8293	0.0212
11.51	234	3.449	0.7649	0.7976	0.0327
12.01	226.8	3.57	0.736	0.7783	0.0423
12.27	222.9	3.636	0.7207	0.7698	0.0491
12.52	218.7	3.707	0.706	0.7617	0.0557
12.77	214	3.787	0.6913	0.7532	0.0619
13.02	209.1	3.87	0.6764	0.744	0.0676

13.27	202.4	3.983	0.6617	0.7293	0.0677
13.52	197.1	4.072	0.6465	0.7144	0.0679
13.77	192	4.159	0.6313	0.6959	0.0646
14.02	185.2	4.274	0.6161	0.6635	0.0474
14.28	180	4.361	0.6	0.6325	0.0324
14.53	175.3	4.441	0.5846	0.6004	0.0159
14.78	171.3	4.509	0.569	0.5711	0.0021
15.03	167.3	4.576	0.5534	0.5408	-0.0126
15.28	165	4.615	0.5378	0.5235	-0.0143
15.53	162.6	4.656	0.5221	0.5056	-0.0165
16.03	159.1	4.715	0.4908	0.4804	-0.0104
17.04	152	4.835	0.4275	0.4324	0.0049
18.04	139.8	5.041	0.3648	0.363	-0.0018

Experimento #2

$H_s = 0.08309$, $B_s = 0.005567$, $L_s = 0.04381$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 35.46$, $E_0 = 438.26$, $J_H = 8.54$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	310.2	2.166	1.3553	1.2697	-0.0856
0.96	305.4	2.246	1.3171	1.2321	-0.085
1.46	302.5	2.295	1.2979	1.2102	-0.0876
2.47	297.5	2.38	1.2523	1.1744	-0.0779
3.47	292.4	2.466	1.2049	1.1398	-0.065
4.48	286.6	2.564	1.1563	1.102	-0.0542
5.48	281.4	2.652	1.1041	1.0686	-0.0355
6.49	276	2.743	1.0499	1.0337	-0.0162
7.49	269.7	2.85	0.9961	0.9917	-0.0044
8.5	263.4	2.956	0.9397	0.9492	0.0095
9.5	256.3	3.076	0.8832	0.9023	0.0192
10.01	251.3	3.161	0.8548	0.8718	0.0169
10.51	247.5	3.225	0.8257	0.8509	0.0253
11.26	240.1	3.35	0.7822	0.8166	0.0344
12.01	231.1	3.502	0.7384	0.7864	0.048
12.52	222.5	3.647	0.7086	0.7662	0.0576
12.77	216.9	3.742	0.6941	0.7555	0.0614

13.02	211.9	3.827	0.6791	0.7463	0.0672
13.27	206.5	3.918	0.6641	0.7356	0.0715
13.52	200.7	4.016	0.649	0.7217	0.0727
13.77	193.9	4.131	0.6338	0.6998	0.066
14.02	187.7	4.236	0.6184	0.6726	0.0542
14.28	180.8	4.352	0.6023	0.6331	0.0308
14.53	175.6	4.44	0.5867	0.5977	0.011
14.78	171.2	4.515	0.571	0.5651	-0.0059
15.03	167.5	4.577	0.5552	0.5368	-0.0184
15.53	162.7	4.658	0.5236	0.5005	-0.0231
16.03	158.4	4.731	0.4919	0.469	-0.0229
17.04	150.2	4.87	0.4279	0.414	-0.014
17.54	144.2	4.971	0.3962	0.3785	-0.0178
18.04	134.8	5.13	0.3646	0.3325	-0.0321

Experimento #3

$H_s = 0.08333$, $B_s = 0.005567$, $L_s = 0.04405$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 35.46$, $E_0 = 437.69$, $J_H = 6.48$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	309.2	2.172	1.3563	1.2667	-0.0896
0.96	306.8	2.213	1.3054	1.2475	-0.0579
1.46	301.7	2.299	1.298	1.2086	-0.0894
2.47	296.5	2.387	1.2533	1.1714	-0.0818
3.47	291.2	2.476	1.2065	1.1357	-0.0708
4.48	286.1	2.563	1.1559	1.1025	-0.0534
5.48	280.4	2.659	1.1052	1.0659	-0.0393
6.49	274.6	2.757	1.0519	1.0282	-0.0237
7.49	269	2.852	0.997	0.991	-0.006
8.5	262.3	2.965	0.9414	0.9458	0.0044
9.5	255.3	3.083	0.8849	0.9	0.0151
10.01	250.2	3.169	0.8567	0.8692	0.0125
10.51	246	3.24	0.8279	0.8467	0.0188
11.26	238.1	3.374	0.7848	0.8119	0.0271
12.01	228.2	3.541	0.7413	0.7813	0.04
12.52	220.8	3.666	0.7112	0.7651	0.0539

12.77	214.5	3.773	0.6968	0.7534	0.0566
13.02	209	3.866	0.682	0.7432	0.0612
13.27	203.1	3.966	0.6671	0.7305	0.0635
13.52	197.5	4.06	0.6519	0.7153	0.0634
13.77	190.9	4.172	0.6367	0.6913	0.0546
14.02	185.6	4.261	0.6213	0.666	0.0447
14.28	180.4	4.349	0.6052	0.6357	0.0305
14.53	175.6	4.431	0.5896	0.6033	0.0137
14.78	170.7	4.513	0.574	0.5673	-0.0067
15.03	167.4	4.569	0.5583	0.5423	-0.0161
15.53	162.8	4.647	0.5269	0.5076	-0.0193
16.03	159.4	4.704	0.4954	0.4828	-0.0125
17.04	152.3	4.824	0.4317	0.4341	0.0024
17.54	147.6	4.904	0.4002	0.4046	0.0044

8.3.3. Relación 10:1

Experimento #1

$H_s = 0.09503$, $B_s = 0.004860$, $L_s = 0.04913$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 40.48$, $E_0 = 437.89$, $J_H = 8.48$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	314.2	2.092	1.4189	1.3069	-0.112
0.96	310.3	2.158	1.3911	1.2743	-0.1167
1.97	306	2.23	1.36	1.2407	-0.1193
2.97	301.9	2.299	1.3264	1.2101	-0.1163
3.98	297.8	2.368	1.2903	1.1812	-0.1091
4.98	293.5	2.441	1.2536	1.1525	-0.1011
5.99	289	2.517	1.2152	1.1239	-0.0913
6.99	284.6	2.591	1.1755	1.0969	-0.0786
8	280.2	2.666	1.1339	1.0705	-0.0634
9	275.7	2.742	1.0918	1.0438	-0.048
10.01	270.8	2.825	1.0488	1.0146	-0.0341
11.01	266.1	2.904	1.0049	0.9868	-0.018
12.01	261.1	2.989	0.9604	0.9579	-0.0026

13.02	255.4	3.085	0.9153	0.9266	0.0113
14.02	248.8	3.196	0.8704	0.8945	0.0241
14.53	245	3.261	0.8473	0.8785	0.0312
15.03	241	3.328	0.8246	0.8638	0.0392
16.03	231.2	3.494	0.7789	0.8364	0.0575
16.54	224.7	3.604	0.7556	0.8235	0.0679
17.04	218	3.717	0.7324	0.8126	0.0802
17.54	208.7	3.874	0.7092	0.7981	0.0889
17.79	203.9	3.956	0.6974	0.7893	0.0919
18.04	198.8	4.042	0.6856	0.7779	0.0923
18.3	192	4.157	0.6733	0.7576	0.0843
18.55	187.2	4.238	0.6613	0.739	0.0778
18.8	182.1	4.324	0.6491	0.7151	0.0659
19.05	176.9	4.412	0.637	0.6867	0.0497
19.3	172.3	4.49	0.6248	0.6594	0.0346
19.55	167.2	4.576	0.6125	0.628	0.0155
19.8	164.1	4.628	0.6002	0.6093	0.009
20.05	161.8	4.667	0.5879	0.5957	0.0079
20.56	157.5	4.74	0.5627	0.5715	0.0088
21.06	154.5	4.791	0.5379	0.5557	0.0178
22.06	146	4.934	0.4884	0.5155	0.0271
22.57	139.7	5.041	0.4632	0.4907	0.0275

Experimento #2

$H_s = 0.09524$, $B_s = 0.004860$, $L_s = 0.04934$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 40.48$, $E_0 = 437.89$, $J_H = 6.71$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	314.5	2.087	1.4146	1.3096	-0.105
0.96	310.7	2.15	1.3863	1.2781	-0.1082
1.97	306.3	2.224	1.3565	1.243	-0.1134
2.97	302.1	2.295	1.3236	1.2115	-0.1121
3.98	297.7	2.37	1.2889	1.1805	-0.1084
4.98	293.5	2.441	1.252	1.1525	-0.0995
5.99	289.2	2.514	1.2133	1.1252	-0.0881
6.99	285.1	2.583	1.173	1.1	-0.073

8	280.6	2.659	1.132	1.073	-0.059
9	275.9	2.738	1.0906	1.045	-0.0455
10.01	270.9	2.823	1.0479	1.0153	-0.0326
11.01	266.4	2.899	1.004	0.9888	-0.0152
12.01	261.1	2.989	0.9601	0.9581	-0.002
13.02	255.1	3.09	0.9154	0.9253	0.0099
14.02	248.8	3.196	0.8704	0.8949	0.0244
15.03	240.8	3.332	0.8249	0.8636	0.0387
15.53	236.1	3.411	0.8023	0.8493	0.047
16.03	230.3	3.509	0.7797	0.8351	0.0554
16.54	224.8	3.602	0.7561	0.8244	0.0683
17.04	216.7	3.739	0.7333	0.8114	0.0781
17.54	207.8	3.89	0.7101	0.7973	0.0872
17.79	202.9	3.972	0.6984	0.7881	0.0897
18.04	196.6	4.079	0.6867	0.7728	0.0861
18.3	191.7	4.162	0.6742	0.7574	0.0831
18.55	186.6	4.248	0.6622	0.7372	0.075
18.8	180.1	4.358	0.6503	0.7054	0.0551
19.05	175	4.444	0.6381	0.6765	0.0383
19.3	170.6	4.518	0.6259	0.6499	0.024
19.55	167.1	4.578	0.6137	0.6286	0.0149
19.8	163.9	4.632	0.6014	0.6093	0.0078
20.05	161.4	4.674	0.5891	0.5946	0.0055
20.56	157.5	4.74	0.564	0.5729	0.0089
21.06	154	4.799	0.5394	0.5546	0.0152
22.06	145.3	4.946	0.4901	0.5143	0.0242
22.57	139	5.053	0.465	0.4901	0.0252

Experimento #3

$H_s = 0.09630$, $B_s = 0.004860$, $L_s = 0.05040$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 40.48$, $E_0 = 438.27$, $J_H = 6.74$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	310.7	2.157	1.4135	1.2749	-0.1387
0.96	306.7	2.224	1.3842	1.243	-0.1412
1.97	302.7	2.292	1.3503	1.213	-0.1374

2.97	298.7	2.359	1.3151	1.1845	-0.1306
3.98	294.7	2.427	1.2778	1.1576	-0.1202
4.98	290.6	2.496	1.2399	1.1313	-0.1086
5.99	286.4	2.567	1.2004	1.1053	-0.0951
6.99	282.1	2.64	1.1604	1.0794	-0.0811
8	278.1	2.708	1.1183	1.0556	-0.0627
9	273.5	2.785	1.0767	1.0284	-0.0484
10.01	268.8	2.865	1.0338	1.0007	-0.0332
11.01	264.3	2.941	0.9903	0.9746	-0.0157
12.01	258.9	3.032	0.947	0.9443	-0.0026
13.02	253.6	3.122	0.9022	0.917	0.0148
14.02	247	3.233	0.858	0.8874	0.0294
15.03	239.2	3.365	0.813	0.86	0.0469
16.03	229.2	3.534	0.7683	0.8354	0.0671
16.54	223.8	3.626	0.7451	0.8256	0.0805
17.04	215.7	3.762	0.7226	0.8131	0.0905
17.54	207	3.91	0.6998	0.7992	0.0993
17.79	202.5	3.986	0.6883	0.7903	0.1021
18.04	196.8	4.082	0.6767	0.7763	0.0995
18.3	191.9	4.165	0.6646	0.7608	0.0962
18.55	186.9	4.249	0.6528	0.741	0.0882
18.8	181	4.349	0.6411	0.7125	0.0715
19.05	175.9	4.435	0.6292	0.6843	0.0551
19.3	170.9	4.52	0.6173	0.6546	0.0373
19.55	167.1	4.584	0.6053	0.6319	0.0266
20.05	161.8	4.674	0.5812	0.6011	0.0199
20.56	157.6	4.745	0.5567	0.5783	0.0217
21.06	154	4.805	0.5325	0.5601	0.0276
22.06	146.3	4.936	0.4843	0.5255	0.0413

8.3.4. Relación 15:1

Experimento #1

$H_s = 0.08160$, $B_s = 0.002728$, $L_s = 0.04176$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 34.95$, $E_0 = 438.40$, $J_H = 6.59$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	314.7	2.092	1.4731	1.3084	-0.1647
0.96	309.7	2.176	1.4377	1.2679	-0.1698
1.97	304.4	2.265	1.3962	1.2278	-0.1685
2.97	298.9	2.358	1.3521	1.1898	-0.1623
3.98	293	2.458	1.3047	1.1528	-0.1519
4.98	287.4	2.553	1.2534	1.1208	-0.1325
5.99	281.4	2.654	1.1995	1.0891	-0.1104
6.99	275.5	2.754	1.1434	1.0596	-0.0839
8	269.3	2.859	1.085	1.0298	-0.0553
9	262	2.982	1.0268	0.9961	-0.0307
10.01	253.4	3.127	0.9669	0.9599	-0.007
10.51	249	3.202	0.9365	0.9438	0.0073
11.01	244.1	3.285	0.9059	0.9281	0.0222
11.51	238	3.388	0.8754	0.9121	0.0367
12.01	231.8	3.492	0.8443	0.8994	0.0552
12.27	226.9	3.575	0.8284	0.8915	0.063
12.52	222.4	3.651	0.8129	0.8854	0.0725
12.77	217.3	3.738	0.7972	0.8793	0.0821
13.02	211.3	3.839	0.7815	0.8726	0.091
13.27	202.4	3.989	0.766	0.8613	0.0953
13.42	198.1	4.062	0.7564	0.8545	0.0981
13.57	191.2	4.179	0.7469	0.8402	0.0933
13.72	186.4	4.26	0.7371	0.8274	0.0903
13.87	179.1	4.383	0.7274	0.8029	0.0754
14.02	171.6	4.51	0.7176	0.7729	0.0552
14.13	169.1	4.552	0.7103	0.7625	0.0522
14.28	163.4	4.649	0.7003	0.7387	0.0384
14.53	157.6	4.747	0.6836	0.7161	0.0325
14.78	154.2	4.804	0.6667	0.7039	0.0372
15.03	150.8	4.862	0.6499	0.6926	0.0427

15.53	141.8	5.014	0.6162	0.6669	0.0506
16.03	119.4	5.393	0.5826	0.6284	0.0458

Experimento #2

$H_s = 0.08257$, $B_s = 0.002728$, $L_s = 0.04274$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 34.95$, $E_0 = 437.97$, $J_H = 8.31$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	311.8	2.134	1.4644	1.2877	-0.1767
0.96	306.9	2.217	1.4269	1.2491	-0.1778
1.97	301.4	2.309	1.3847	1.2095	-0.1752
2.97	296	2.4	1.339	1.1738	-0.1652
3.98	290.6	2.491	1.2892	1.1412	-0.148
4.98	284.8	2.589	1.2384	1.109	-0.1294
5.99	279.1	2.686	1.184	1.0795	-0.1045
6.99	273.1	2.787	1.1286	1.05	-0.0786
8	266.4	2.9	1.0715	1.0183	-0.0532
9	259.6	3.015	1.0132	0.9879	-0.0253
9.5	255	3.093	0.9845	0.9687	-0.0158
10.01	250.8	3.164	0.9542	0.9528	-0.0015
10.51	246.5	3.237	0.9242	0.9382	0.014
11.01	240.8	3.333	0.8945	0.9218	0.0273
11.51	235.2	3.428	0.8641	0.9089	0.0448
12.01	228.3	3.544	0.8337	0.8967	0.0629
12.52	217.6	3.725	0.803	0.8828	0.0798
12.77	211.9	3.822	0.7877	0.8765	0.0888
13.02	204.4	3.948	0.7723	0.8675	0.0952
13.27	194.7	4.112	0.7569	0.8517	0.0948
13.42	189.2	4.205	0.7475	0.8392	0.0917
13.52	185	4.276	0.7412	0.8273	0.0861
13.67	180.6	4.351	0.7316	0.8129	0.0814
13.82	173.6	4.469	0.722	0.7863	0.0643
13.92	170.8	4.516	0.7155	0.775	0.0595
14.13	163.8	4.635	0.7019	0.7464	0.0446
14.28	160.9	4.684	0.692	0.7351	0.0431
14.53	156.6	4.756	0.6756	0.7192	0.0436

15.03	149.2	4.882	0.6427	0.6948	0.0521
15.53	139.8	5.04	0.6098	0.6699	0.0601
15.78	131.8	5.176	0.5934	0.6538	0.0604
16.03	115.7	5.448	0.5769	0.6336	0.0566

Experimento #3

$H_s = 0.08233$, $B_s = 0.002728$, $L_s = 0.04249$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 34.95$, $E_0 = 438.09$, $J_H = 8.35$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	312.1	2.131	1.4651	1.2892	-0.176
0.96	307.1	2.215	1.4281	1.2497	-0.1784
1.97	301.9	2.302	1.3844	1.2122	-0.1722
2.97	296.2	2.399	1.3399	1.1743	-0.1656
3.98	290.8	2.49	1.2899	1.1417	-0.1482
4.98	284.9	2.59	1.2391	1.1089	-0.1302
5.99	279.4	2.683	1.1839	1.0804	-0.1035
6.99	273.4	2.784	1.1283	1.0508	-0.0774
8	267.1	2.891	1.0704	1.021	-0.0494
9	260.3	3.005	1.0119	0.9903	-0.0216
9.5	256.3	3.073	0.9826	0.9734	-0.0092
10.01	251.4	3.156	0.9529	0.9543	0.0014
10.51	246.8	3.234	0.9229	0.9384	0.0155
11.01	241.5	3.323	0.8928	0.9229	0.0301
11.51	235.5	3.425	0.8625	0.9088	0.0462
12.01	228.2	3.548	0.8321	0.8957	0.0636
12.27	223.8	3.622	0.8162	0.8895	0.0733
12.52	219.2	3.7	0.8008	0.8839	0.083
12.77	212.4	3.815	0.7856	0.8762	0.0906
13.02	205.5	3.932	0.7702	0.8681	0.0979
13.27	196.2	4.089	0.7547	0.8537	0.099
13.52	187.3	4.24	0.7388	0.833	0.0942
13.67	181.4	4.339	0.7292	0.8145	0.0853
13.82	174.5	4.456	0.7196	0.7886	0.069
14.02	167.9	4.567	0.7066	0.7616	0.055
14.28	161.3	4.679	0.6895	0.735	0.0455
14.53	156.7	4.757	0.673	0.7178	0.0448

15.03	149.5	4.879	0.6399	0.6939	0.054
15.53	141.2	5.019	0.6068	0.6713	0.0645
15.78	132.5	5.166	0.5903	0.653	0.0627
16.03	113.9	5.48	0.5738	0.6299	0.0561

8.4. Datos obtenidos para el sistema H^+ -Al(III)-valina considerando los datos de la Hidrólisis con soluciones envejecidas

8.4.1. Relación 4:1

Experimento #1

$H_s = 0.08682$, $B_s = 0.009701$, $L_s = 0.04199$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.47$, $E_0 = 438.47$, $J_H = 6.60$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	322.8	1.957	1.3099	1.3772	0.0673
0.46	320.8	1.99	1.3008	1.3585	0.0577
1.46	316.7	2.059	1.2754	1.3211	0.0457
1.97	314.7	2.093	1.2602	1.3033	0.0431
2.97	310.2	2.168	1.2316	1.2649	0.0333
3.98	305.9	2.241	1.1977	1.2294	0.0317
4.98	301.3	2.319	1.1628	1.1929	0.0301
5.99	296.7	2.397	1.1242	1.1576	0.0333
7.49	289.6	2.517	1.063	1.1036	0.0406
8.5	285.1	2.593	1.018	1.0688	0.0507
10.01	277.3	2.724	0.95	1.0041	0.0541
11.01	272.4	2.807	0.9021	0.9599	0.0577
12.01	266.8	2.902	0.8539	0.9057	0.0518
13.02	260.6	3.007	0.8043	0.8428	0.0385
14.02	254.3	3.113	0.7539	0.7795	0.0256
15.03	246.3	3.249	0.7029	0.7061	0.0032
16.03	236.5	3.414	0.6518	0.6353	-0.0165
16.54	231.2	3.504	0.6252	0.6068	-0.0184
17.04	223.4	3.636	0.5995	0.5745	-0.025
17.54	216.4	3.754	0.573	0.5519	-0.021

18.04	208.5	3.888	0.5462	0.5282	-0.018
18.3	205	3.947	0.532	0.5167	-0.0152
18.55	200.9	4.016	0.5184	0.5014	-0.017
19.05	195.2	4.112	0.4907	0.4752	-0.0155
19.55	188.6	4.224	0.4629	0.4347	-0.0282
20.05	182.1	4.334	0.435	0.3821	-0.0529
20.56	177.7	4.408	0.4064	0.3397	-0.0667
21.06	173.9	4.472	0.3782	0.2991	-0.0791
21.56	171.1	4.52	0.35	0.2676	-0.0824
22.06	168.4	4.565	0.3217	0.236	-0.0857
23.07	165.3	4.618	0.2646	0.1999	-0.0647
24.07	161.7	4.679	0.208	0.1568	-0.0512
25.08	157.9	4.743	0.1509	0.111	-0.0399

Experimento #2

$H_s = 0.08661$, $B_s = 0.009701$, $L_s = 0.04178$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.47$, $E_0 = 438.64$, $J_H = 6.37$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	322.8	1.96	1.3232	1.3756	0.0524
0.46	320.8	1.993	1.3139	1.3569	0.043
1.46	316.5	2.066	1.2898	1.3177	0.0279
1.97	314.5	2.099	1.2743	1.3	0.0257
2.97	310.2	2.171	1.2438	1.2634	0.0196
3.98	305.9	2.244	1.2096	1.228	0.0184
4.98	301.4	2.32	1.1739	1.1923	0.0184
5.99	296.9	2.396	1.1347	1.1577	0.0231
7.49	289.4	2.523	1.0745	1.1007	0.0262
8.5	285.2	2.594	1.0282	1.0681	0.0399
10.01	277.6	2.722	0.9594	1.0051	0.0457
11.01	273.1	2.798	0.9106	0.9648	0.0542
12.01	267.8	2.888	0.8618	0.9139	0.052
13.02	261.7	2.991	0.8121	0.8521	0.04
14.02	255.1	3.103	0.762	0.7852	0.0232
15.03	247.5	3.231	0.7106	0.714	0.0034
16.03	238.2	3.388	0.6592	0.6436	-0.0156

16.54	232.8	3.48	0.6326	0.6123	-0.0203
17.04	226.2	3.591	0.6066	0.5825	-0.024
17.54	218.7	3.718	0.5802	0.5565	-0.0237
18.04	211.3	3.843	0.5534	0.5343	-0.0191
18.55	203.5	3.975	0.5256	0.5087	-0.0168
19.05	196.9	4.087	0.4979	0.4808	-0.017
19.55	191.4	4.18	0.4699	0.4504	-0.0196
20.05	184.7	4.293	0.442	0.4015	-0.0405
21.06	175	4.457	0.385	0.3073	-0.0777
22.06	169.4	4.552	0.3283	0.2437	-0.0845
23.07	165.1	4.624	0.2709	0.1926	-0.0783
24.07	161.6	4.683	0.214	0.1506	-0.0634
25.08	158.7	4.732	0.1566	0.1161	-0.0404

Experimento #3

$H_s = 0.08723$, $B_s = 0.009701$, $L_s = 0.04240$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 41.47$, $E_0 = 437.87$, $J_H = 8.30$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	321.4	1.97	1.3136	1.3694	0.0558
0.46	319.4	2.004	1.3041	1.3509	0.0468
0.96	317.5	2.036	1.2902	1.3335	0.0433
1.97	313.2	2.109	1.2631	1.2952	0.0321
2.97	308.8	2.183	1.2335	1.2577	0.0242
3.98	304.7	2.251	1.1977	1.2245	0.0268
4.98	299.9	2.332	1.1636	1.1866	0.023
5.99	295.4	2.408	1.1245	1.1521	0.0277
6.99	291	2.483	1.083	1.1188	0.0358
8	286.3	2.562	1.0399	1.0828	0.0428
9	281.4	2.645	0.9959	1.0437	0.0478
10.01	275.9	2.738	0.9507	0.9969	0.0463
11.01	271.3	2.816	0.9024	0.9552	0.0528
12.01	265.3	2.917	0.8551	0.8968	0.0417
13.02	259.6	3.014	0.8052	0.8394	0.0342
14.02	253.5	3.117	0.755	0.7788	0.0238
15.03	244.5	3.269	0.7051	0.698	-0.007

16.03	234.7	3.435	0.6542	0.6312	-0.0231
16.54	228.7	3.536	0.628	0.6012	-0.0268
17.04	221.5	3.658	0.6022	0.5737	-0.0286
17.54	214.2	3.781	0.5759	0.5511	-0.0248
18.04	206.5	3.911	0.5493	0.5278	-0.0214
18.55	199.9	4.023	0.5216	0.5039	-0.0177
19.05	193.7	4.128	0.4942	0.4744	-0.0197
19.55	187.2	4.238	0.4667	0.433	-0.0336
20.05	181.3	4.337	0.439	0.3845	-0.0545
20.56	177.1	4.408	0.4106	0.344	-0.0666
21.06	173.3	4.473	0.3827	0.3035	-0.0792
22.06	168.3	4.557	0.3268	0.2468	-0.08
23.07	164.6	4.62	0.2702	0.2036	-0.0666
24.07	161.3	4.675	0.2142	0.1645	-0.0497
25.08	157.7	4.736	0.1576	0.1216	-0.036

8.4.2. Relación 8:1

Experimento #1

$H_s = 0.08358$, $B_s = 0.005567$, $L_s = 0.04429$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 35.46$, $E_0 = 438.00$, $J_H = 6.74$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	307.3	2.209	1.3594	1.2487	-0.1107
0.96	302.6	2.289	1.3193	1.2127	-0.1066
1.97	297.2	2.38	1.2757	1.1738	-0.102
2.97	292.2	2.465	1.2282	1.1397	-0.0885
3.98	287.2	2.549	1.1778	1.107	-0.0708
4.98	281.9	2.639	1.1267	1.0728	-0.0539
5.99	276.4	2.732	1.0734	1.0371	-0.0364
6.99	270.8	2.826	1.0192	0.9999	-0.0193
8	264.3	2.936	0.964	0.9561	-0.0079
9	257.4	3.053	0.9081	0.9104	0.0023
10.01	249.3	3.19	0.851	0.862	0.011
10.76	242.5	3.305	0.808	0.8286	0.0206
11.51	234	3.449	0.7648	0.7971	0.0323
12.01	226.8	3.57	0.7359	0.7778	0.0419

12.27	222.9	3.636	0.7206	0.7694	0.0487
12.52	218.7	3.707	0.706	0.7613	0.0553
12.77	214	3.787	0.6912	0.7527	0.0614
13.02	209.1	3.87	0.6764	0.7434	0.067
13.27	202.4	3.983	0.6616	0.7285	0.0669
13.52	197.1	4.072	0.6465	0.7134	0.0669
13.77	192	4.159	0.6312	0.6949	0.0636
14.02	185.2	4.274	0.616	0.6625	0.0465
14.28	180	4.361	0.6	0.6317	0.0317
14.53	175.3	4.441	0.5845	0.5999	0.0155
14.78	171.3	4.509	0.5689	0.5709	0.002
15.03	167.3	4.576	0.5533	0.5409	-0.0125
15.28	165	4.615	0.5377	0.5237	-0.014
15.53	162.6	4.656	0.5221	0.5058	-0.0162
16.03	159.1	4.715	0.4907	0.4805	-0.0102
17.04	152	4.835	0.4274	0.4321	0.0047
18.04	139.8	5.041	0.3647	0.3613	-0.0034

Experimento #2

$H_s = 0.08309$, $B_s = 0.005567$, $L_s = 0.04381$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 35.46$, $E_0 = 438.26$, $J_H = 8.54$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	310.2	2.166	1.3552	1.2696	-0.0856
0.96	305.4	2.246	1.317	1.232	-0.085
1.46	302.5	2.295	1.2978	1.2101	-0.0877
2.47	297.5	2.38	1.2522	1.1742	-0.078
3.47	292.4	2.466	1.2048	1.1395	-0.0653
4.48	286.6	2.564	1.1562	1.1016	-0.0546
5.48	281.4	2.652	1.104	1.0681	-0.036
6.49	276	2.743	1.0498	1.033	-0.0169
7.49	269.7	2.85	0.996	0.9909	-0.0051
8.5	263.4	2.956	0.9396	0.9482	0.0086
9.5	256.3	3.076	0.8831	0.9014	0.0183
10.01	251.3	3.161	0.8548	0.8709	0.0161
10.51	247.5	3.225	0.8256	0.8501	0.0245

11.26	240.1	3.35	0.7821	0.816	0.0339
12.01	231.1	3.502	0.7383	0.7859	0.0476
12.52	222.5	3.647	0.7085	0.7657	0.0572
12.77	216.9	3.742	0.694	0.755	0.061
13.02	211.9	3.827	0.6791	0.7458	0.0667
13.27	206.5	3.918	0.664	0.7349	0.0709
13.52	200.7	4.016	0.6489	0.7208	0.0719
13.77	193.9	4.131	0.6337	0.6987	0.065
14.02	187.7	4.236	0.6183	0.6715	0.0532
14.28	180.8	4.352	0.6022	0.6322	0.03
14.53	175.6	4.44	0.5866	0.5971	0.0105
14.78	171.2	4.515	0.5709	0.5649	-0.006
15.03	167.5	4.577	0.5551	0.5368	-0.0183
15.53	162.7	4.658	0.5235	0.5007	-0.0228
16.03	158.4	4.731	0.4918	0.4692	-0.0227
17.04	150.2	4.87	0.4278	0.4135	-0.0143
17.54	144.2	4.971	0.3961	0.3773	-0.0189
18.04	134.8	5.13	0.3645	0.3302	-0.0343

Experimento #3

$H_s = 0.08333$, $B_s = 0.005567$, $L_s = 0.04405$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 35.46$, $E_0 = 437.69$, $J_H = 6.48$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	309.2	2.172	1.3562	1.2666	-0.0896
0.96	306.8	2.213	1.3054	1.2474	-0.0579
1.46	301.7	2.299	1.2979	1.2084	-0.0895
2.47	296.5	2.387	1.2532	1.1712	-0.082
3.47	291.2	2.476	1.2064	1.1353	-0.0711
4.48	286.1	2.563	1.1558	1.1021	-0.0537
5.48	280.4	2.659	1.1051	1.0653	-0.0398
6.49	274.6	2.757	1.0518	1.0275	-0.0243
7.49	269	2.852	0.9969	0.9901	-0.0068
8.5	262.3	2.965	0.9413	0.9448	0.0035
9.5	255.3	3.083	0.8848	0.899	0.0142
10.01	250.2	3.169	0.8567	0.8684	0.0117

10.51	246	3.24	0.8278	0.8459	0.0181
11.26	238.1	3.374	0.7847	0.8113	0.0265
12.01	228.2	3.541	0.7412	0.7808	0.0396
12.52	220.8	3.666	0.7111	0.7647	0.0536
12.77	214.5	3.773	0.6967	0.7529	0.0561
13.02	209	3.866	0.6819	0.7425	0.0606
13.27	203.1	3.966	0.667	0.7297	0.0627
13.52	197.5	4.06	0.6518	0.7144	0.0625
13.77	190.9	4.172	0.6366	0.6902	0.0536
14.02	185.6	4.261	0.6212	0.665	0.0437
14.28	180.4	4.349	0.6051	0.6348	0.0297
14.53	175.6	4.431	0.5895	0.6028	0.0132
14.78	170.7	4.513	0.5739	0.5671	-0.0068
15.03	167.4	4.569	0.5583	0.5423	-0.016
15.53	162.8	4.647	0.5268	0.5078	-0.019
16.03	159.4	4.704	0.4953	0.483	-0.0123
17.04	152.3	4.824	0.4316	0.4339	0.0023
17.54	147.6	4.904	0.4001	0.4039	0.0038

8.4.3. Relación 10:1

Experimento #1

$H_s = 0.09503$, $B_s = 0.004860$, $L_s = 0.04913$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 40.48$, $E_0 = 437.89$, $J_H = 8.48$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	314.2	2.092	1.4188	1.3068	-0.112
0.96	310.3	2.158	1.391	1.2743	-0.1167
1.97	306	2.23	1.3599	1.2406	-0.1193
2.97	301.9	2.299	1.3263	1.2099	-0.1164
3.98	297.8	2.368	1.2902	1.181	-0.1092
4.98	293.5	2.441	1.2535	1.1522	-0.1013
5.99	289	2.517	1.2152	1.1236	-0.0916
6.99	284.6	2.591	1.1754	1.0965	-0.0789

8	280.2	2.666	1.1338	1.0701	-0.0638
9	275.7	2.742	1.0918	1.0432	-0.0486
10.01	270.8	2.825	1.0487	1.014	-0.0347
11.01	266.1	2.904	1.0048	0.9861	-0.0187
12.01	261.1	2.989	0.9604	0.9571	-0.0032
13.02	255.4	3.085	0.9152	0.9259	0.0107
14.02	248.8	3.196	0.8703	0.8938	0.0235
14.53	245	3.261	0.8472	0.8779	0.0306
15.03	241	3.328	0.8245	0.8633	0.0388
16.03	231.2	3.494	0.7789	0.8361	0.0572
16.54	224.7	3.604	0.7555	0.8231	0.0676
17.04	218	3.717	0.7323	0.8122	0.0799
17.54	208.7	3.874	0.7091	0.7975	0.0884
17.79	203.9	3.956	0.6974	0.7887	0.0913
18.04	198.8	4.042	0.6855	0.7771	0.0916
18.3	192	4.157	0.6732	0.7568	0.0835
18.55	187.2	4.238	0.6612	0.7383	0.0771
18.8	182.1	4.324	0.6491	0.7145	0.0654
19.05	176.9	4.412	0.6369	0.6865	0.0496
19.3	172.3	4.49	0.6247	0.6595	0.0348
19.55	167.2	4.576	0.6125	0.6284	0.0159
19.8	164.1	4.628	0.6002	0.6097	0.0095
20.05	161.8	4.667	0.5878	0.5961	0.0083
20.56	157.5	4.74	0.5626	0.5717	0.0091
21.06	154.5	4.791	0.5378	0.5557	0.0179
22.06	146	4.934	0.4883	0.5147	0.0263
22.57	139.7	5.041	0.4631	0.4892	0.0261

Experimento #2

$H_s = 0.09524$, $B_s = 0.004860$, $L_s = 0.04934$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 40.48$, $E_0 = 437.89$, $J_H = 6.71$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	314.5	2.087	1.4145	1.3095	-0.105
0.96	310.7	2.15	1.3862	1.278	-0.1082
1.97	306.3	2.224	1.3564	1.2429	-0.1135

2.97	302.1	2.295	1.3236	1.2114	-0.1122
3.98	297.7	2.37	1.2888	1.1803	-0.1085
4.98	293.5	2.441	1.2519	1.1522	-0.0997
5.99	289.2	2.514	1.2132	1.1248	-0.0883
6.99	285.1	2.583	1.173	1.0996	-0.0733
8	280.6	2.659	1.1319	1.0725	-0.0594
9	275.9	2.738	1.0905	1.0445	-0.046
10.01	270.9	2.823	1.0478	1.0146	-0.0332
11.01	266.4	2.899	1.0039	0.988	-0.0159
12.01	261.1	2.989	0.96	0.9573	-0.0027
13.02	255.1	3.09	0.9153	0.9246	0.0092
14.02	248.8	3.196	0.8703	0.8942	0.0239
15.03	240.8	3.332	0.8248	0.8631	0.0383
15.53	236.1	3.411	0.8022	0.8489	0.0467
16.03	230.3	3.509	0.7796	0.8347	0.0551
16.54	224.8	3.602	0.756	0.8241	0.068
17.04	216.7	3.739	0.7332	0.811	0.0778
17.54	207.8	3.89	0.71	0.7968	0.0868
17.79	202.9	3.972	0.6983	0.7874	0.0891
18.04	196.6	4.079	0.6866	0.772	0.0854
18.3	191.7	4.162	0.6742	0.7566	0.0824
18.55	186.6	4.248	0.6622	0.7365	0.0743
18.8	180.1	4.358	0.6502	0.7049	0.0547
19.05	175	4.444	0.6381	0.6764	0.0383
19.3	170.6	4.518	0.6259	0.6501	0.0242
19.55	167.1	4.578	0.6136	0.6289	0.0153
19.8	163.9	4.632	0.6014	0.6097	0.0083
20.05	161.4	4.674	0.5891	0.595	0.0059
20.56	157.5	4.74	0.564	0.5731	0.0092
21.06	154	4.799	0.5393	0.5545	0.0152
22.06	145.3	4.946	0.49	0.5133	0.0233
22.57	139	5.053	0.4649	0.4885	0.0236

Experimento #3

$H_s = 0.09630$, $B_s = 0.004860$, $L_s = 0.05040$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 40.48$, $E_0 = 438.27$, $J_H = 6.74$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	310.7	2.157	1.4135	1.2748	-0.1387
0.96	306.7	2.224	1.3842	1.2429	-0.1412
1.97	302.7	2.292	1.3503	1.2128	-0.1374
2.97	298.7	2.359	1.3151	1.1844	-0.1307
3.98	294.7	2.427	1.2778	1.1574	-0.1204
4.98	290.6	2.496	1.2399	1.131	-0.1089
5.99	286.4	2.567	1.2004	1.1049	-0.0954
6.99	282.1	2.64	1.1604	1.0789	-0.0814
8	278.1	2.708	1.1182	1.0551	-0.0631
9	273.5	2.785	1.0767	1.0277	-0.0489
10.01	268.8	2.865	1.0338	1	-0.0338
11.01	264.3	2.941	0.9903	0.9738	-0.0164
12.01	258.9	3.032	0.9469	0.9436	-0.0033
13.02	253.6	3.122	0.9021	0.9163	0.0142
14.02	247	3.233	0.8579	0.8868	0.0289
15.03	239.2	3.365	0.8129	0.8595	0.0465
16.03	229.2	3.534	0.7682	0.835	0.0668
16.54	223.8	3.626	0.745	0.8253	0.0803
17.04	215.7	3.762	0.7226	0.8127	0.0901
17.54	207	3.91	0.6997	0.7986	0.0988
17.79	202.5	3.986	0.6882	0.7897	0.1015
18.04	196.8	4.082	0.6767	0.7755	0.0988
18.3	191.9	4.165	0.6645	0.76	0.0955
18.55	186.9	4.249	0.6527	0.7403	0.0876
18.8	181	4.349	0.641	0.7121	0.0711
19.05	175.9	4.435	0.6291	0.6842	0.0551
19.3	170.9	4.52	0.6172	0.6548	0.0376
19.55	167.1	4.584	0.6052	0.6322	0.027
20.05	161.8	4.674	0.5812	0.6015	0.0203
20.56	157.6	4.745	0.5566	0.5785	0.0219
21.06	154	4.805	0.5325	0.56	0.0276
22.06	146.3	4.936	0.4842	0.5247	0.0404

8.4.4. Relación 15:1

Experimento #1

$H_s = 0.08160$, $B_s = 0.002728$, $L_s = 0.04176$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 34.95$, $E_0 = 438.40$, $J_H = 6.59$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	314.7	2.092	1.473	1.3083	-0.1647
0.96	309.7	2.176	1.4376	1.2678	-0.1698
1.97	304.4	2.265	1.3962	1.2277	-0.1685
2.97	298.9	2.358	1.352	1.1897	-0.1623
3.98	293	2.458	1.3047	1.1527	-0.152
4.98	287.4	2.553	1.2533	1.1206	-0.1327
5.99	281.4	2.654	1.1995	1.0888	-0.1107
6.99	275.5	2.754	1.1434	1.0592	-0.0842
8	269.3	2.859	1.085	1.0293	-0.0557
9	262	2.982	1.0267	0.9956	-0.0312
10.01	253.4	3.127	0.9668	0.9594	-0.0074
10.51	249	3.202	0.9364	0.9433	0.0069
11.01	244.1	3.285	0.9058	0.9277	0.0219
11.51	238	3.388	0.8753	0.9117	0.0364
12.01	231.8	3.492	0.8442	0.8992	0.0549
12.27	226.9	3.575	0.8284	0.8912	0.0628
12.52	222.4	3.651	0.8128	0.8851	0.0723
12.77	217.3	3.738	0.7972	0.879	0.0818
13.02	211.3	3.839	0.7815	0.8722	0.0907
13.27	202.4	3.989	0.766	0.8609	0.0949
13.42	198.1	4.062	0.7563	0.854	0.0976
13.57	191.2	4.179	0.7469	0.8397	0.0928
13.72	186.4	4.26	0.7371	0.8269	0.0898
13.87	179.1	4.383	0.7274	0.8026	0.0752
14.02	171.6	4.51	0.7176	0.7729	0.0553
14.13	169.1	4.552	0.7103	0.7626	0.0524
14.28	163.4	4.649	0.7003	0.739	0.0387
14.53	157.6	4.747	0.6835	0.7163	0.0327
14.78	154.2	4.804	0.6667	0.7039	0.0372

15.03	150.8	4.862	0.6499	0.6924	0.0425
15.53	141.8	5.014	0.6162	0.666	0.0498
16.03	119.4	5.393	0.5826	0.6269	0.0443

Experimento #2

$H_s = 0.08257$, $B_s = 0.002728$, $L_s = 0.04274$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 34.95$, $E_0 = 437.97$, $J_H = 8.31$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	311.8	2.134	1.4644	1.2876	-0.1767
0.96	306.9	2.217	1.4268	1.249	-0.1778
1.97	301.4	2.309	1.3847	1.2094	-0.1752
2.97	296	2.4	1.339	1.1737	-0.1653
3.98	290.6	2.491	1.2892	1.141	-0.1482
4.98	284.8	2.589	1.2384	1.1088	-0.1296
5.99	279.1	2.686	1.1839	1.0792	-0.1047
6.99	273.1	2.787	1.1285	1.0496	-0.0789
8	266.4	2.9	1.0715	1.0178	-0.0536
9	259.6	3.015	1.0132	0.9874	-0.0258
9.5	255	3.093	0.9845	0.9682	-0.0163
10.01	250.8	3.164	0.9542	0.9523	-0.0019
10.51	246.5	3.237	0.9241	0.9378	0.0137
11.01	240.8	3.333	0.8945	0.9215	0.027
11.51	235.2	3.428	0.8641	0.9086	0.0446
12.01	228.3	3.544	0.8337	0.8964	0.0627
12.52	217.6	3.725	0.803	0.8826	0.0796
12.77	211.9	3.822	0.7876	0.8762	0.0886
13.02	204.4	3.948	0.7723	0.8671	0.0948
13.27	194.7	4.112	0.7569	0.8512	0.0943
13.42	189.2	4.205	0.7475	0.8386	0.0912
13.52	185	4.276	0.7412	0.8269	0.0857
13.67	180.6	4.351	0.7315	0.8126	0.0811
13.82	173.6	4.469	0.7219	0.7863	0.0644
13.92	170.8	4.516	0.7154	0.7751	0.0597
14.13	163.8	4.635	0.7018	0.7467	0.0449
14.28	160.9	4.684	0.692	0.7354	0.0434

14.53	156.6	4.756	0.6756	0.7193	0.0438
15.03	149.2	4.882	0.6427	0.6945	0.0519
15.53	139.8	5.04	0.6097	0.6689	0.0591
15.78	131.8	5.176	0.5933	0.6524	0.0591
16.03	115.7	5.448	0.5769	0.6322	0.0553

Experimento #3

$H_s = 0.08233$, $B_s = 0.002728$, $L_s = 0.04249$, $H_t = -0.0987$, $V_i = 34.95$, $E_0 = 438.09$, $J_H = 8.35$

V(mL)	E(mV)	pH	θ_L	θ_L^*	$\theta_L^* - \theta_L$
0	312.1	2.131	1.4651	1.2891	-0.176
0.96	307.1	2.215	1.4281	1.2496	-0.1785
1.97	301.9	2.302	1.3843	1.2121	-0.1722
2.97	296.2	2.399	1.3399	1.1742	-0.1657
3.98	290.8	2.49	1.2899	1.1415	-0.1484
4.98	284.9	2.59	1.2391	1.1087	-0.1304
5.99	279.4	2.683	1.1839	1.0801	-0.1037
6.99	273.4	2.784	1.1282	1.0504	-0.0778
8	267.1	2.891	1.0703	1.0205	-0.0498
9	260.3	3.005	1.0119	0.9898	-0.0221
9.5	256.3	3.073	0.9826	0.9729	-0.0097
10.01	251.4	3.156	0.9528	0.9538	0.001
10.51	246.8	3.234	0.9228	0.938	0.0152
11.01	241.5	3.323	0.8928	0.9226	0.0298
11.51	235.5	3.425	0.8625	0.9085	0.046
12.01	228.2	3.548	0.8321	0.8955	0.0634
12.27	223.8	3.622	0.8162	0.8893	0.0731
12.52	219.2	3.7	0.8008	0.8836	0.0828
12.77	212.4	3.815	0.7856	0.8759	0.0903
13.02	205.5	3.932	0.7701	0.8677	0.0976
13.27	196.2	4.089	0.7546	0.8532	0.0986
13.52	187.3	4.24	0.7388	0.8325	0.0937
13.67	181.4	4.339	0.7292	0.8142	0.085
13.82	174.5	4.456	0.7196	0.7886	0.069
14.02	167.9	4.567	0.7065	0.7618	0.0553
14.28	161.3	4.679	0.6895	0.7353	0.0458

14.53	156.7	4.757	0.673	0.7179	0.045
15.03	149.5	4.879	0.6399	0.6936	0.0537
15.53	141.2	5.019	0.6068	0.6703	0.0636
15.78	132.5	5.166	0.5902	0.6516	0.0613
16.03	113.9	5.48	0.5737	0.6286	0.0548