



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**ESTUDIO DE LA PELICULA DE OXIDOS SOBRE  
ACERO INOXIDABLE 316 POR METODOS  
ELECTROQUIMICOS Y MICROSCOPIA  
ELECTRONICA.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
CARLOS ALBERTO RUIZ PALOMO**

**ASESOR: Q.F.B. JOSE DE JESUS PEREZ SAAVEDRA**

**CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.**

**1997**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

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

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

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

Estudio de la película de óxidos sobre acero inoxidable 316 por métodos  
electroquímicos y microscopía electrónica.

que presenta el pasante: Carlos Alberto Ruff Palomo  
con número de cuenta: 9909702-0 para obtener el TITULO de:  
Ingeniero Químico

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

A T E N T A M E N T E .  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cuautitlán Izcallí, Edo. de Méx., a 7 de Enero de 1977

PRESIDENTE	<u>C.E.B. José de Jesús Pérez Saavedra</u>	<i>JRS</i>
VOCAL	<u>J.C. José Franco Pérez Arceola</u>	<i>J. Franco Pérez Arceola</i>
SECRETARIO	<u>Dr. Alberto Rojas Hernández</u>	<i>Alberto Rojas Hernández</i>
PRIMER SUPLENTE	<u>Dra. M. Teresa Ramírez Silva</u>	<i>M. Teresa Ramírez Silva</i>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>M. en C. Ricardo P. Hernández García</u>	<i>Ricardo P. Hernández García</i>

## **DEDICATORIAS**

**A Dios por haberme dado la dicha de vivir, por darme a todas aquellas personas que quiero y por permitirme vivir un día más.**

**A mis padres, Victor Manuel y Teresita, por haberme traído al mundo, por preocuparse de que no me faltara nunca casa y comida, por darme mis estudios y por haberme hecho una persona de bien.**

**A mis hermanos Rubén e Isabel estar cerca de mí cuando los necesito. A mi hermana Alejandra porque ahora se encuentra entre los ángeles de Dios y desde ahí me da su protección.**

**A mi esposa e hija, Sandra y Denia Alejandra, por darme la fuerza para seguir superándome y poderles dar todo lo que necesiten.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos al Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra, asesor de la tesis, por el apoyo moral, técnico y administrativo que brindó sin condición alguna para poder terminar este trabajo con éxito.

Al Sr. Ismael Sagrero Huitareo por su apoyo logístico para la realización de la parte experimental de este trabajo.

Al Sr. Drauci Jiménez Celi por todo el material de vidrio elaborado para optimizar las condiciones de trabajo del laboratorio de química analítica.

Al Ing. Rafael García Neva y a su equipo de trabajo por brindarme la oportunidad de desarrollar y aplicar profesionalmente los conocimientos adquiridos durante mis estudios.

A todos mis amigos por brindarme incondicionalmente lo mejor de sí, en las buenas y en las malas.

## **INDICE**

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 1. GENERALIDADES</b>	<b>2</b>
1.1 PELICULAS DE OXIDO SUPERFICIALES.	2
1.2 ELECTRODOS SELECTIVOS AL ION HIDRONIO.	3
1.3 ELECTRODOS INDICADORES.	8
1.4 COMENTARIOS ADICIONALES SOBRE POTENCIOMETRIA.	8
<b>CAPITULO 2. OBJETIVOS</b>	<b>11</b>
<b>CAPITULO 3. ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE ESTADO SÓLIDO A 24°C, 40°C, 70°C Y 90°C A PARTIR DE ACERO INOXIDABLE 316.</b>	<b>12</b>
<b>CAPITULO 4. EVALUACIÓN DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL EN LA CELDA DE OXIDACIÓN DE LAS PROBETAS DE ACERO INOXIDABLE 316 A 24°C, 40°C, 70°C Y 90°C.</b>	<b>14</b>
<b>CAPITULO 5. PRUEBA DE LA EFICIENCIA NERNSTIANA DE LOS ELECTRODOS DE POSAI-316 ELABORADOS A LAS DISTINTAS TEMPERATURAS.</b>	<b>17</b>
<b>CAPITULO 6. SOBRETENSIÓN A LOS ELECTRODOS DE POSAI-316 ELABORADOS A LAS DISTINTAS TEMPERATURAS.</b>	<b>21</b>
<b>CAPITULO 7. ELABORACIÓN A 70°C Y PRUEBA DE UN ELECTRODO DE ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE ACERO INOXIDABLE 316.</b>	<b>24</b>
<b>CAPITULO 8. REVISIÓN DE LA POSAI-316 POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.</b>	<b>27</b>
<b>CAPITULO 9. CONCLUSIONES</b>	<b>31</b>
<b>CAPITULO 10. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>32</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>34</b>
<b>ANEXO II</b>	<b>44</b>
<b>ANEXO III</b>	<b>49</b>

## **INTRODUCCION.**

La potenciometría a intensidad nula es una técnica analítica versátil de bajo costo y de operación muy sencilla y cabe mencionar, en México subutilizada, quizás por conocerse muy poco. El equipo para estos estudios potenciométricos solo requiere de un potenciómetro de alta impedancia, electrodos indicadores de platino, pH, plata o de referencia. Aunque esta instrumentación es relativamente barata como se mencionó, aún pueden minimizarse costos buscando sustitutos para los electrodos mencionados. La base para estas posibles sustituciones puede encontrarse en los diversos trabajos de investigación que han demostrado que las placas de acero cubiertas con una película de sus óxidos, obtenidas por tratamiento térmico o químico, presentan respuesta al pH en un amplio intervalo y por lo tanto pueden utilizarse como electrodos indicadores de pH.

Según los reportes<sup>(1)</sup> los aceros inoxidableables que han dado mejores respuestas al pH son los aceros inoxidableables tipo 304 y tipo 316.

En la FESC-UNAM, a través de la sección de química analítica se han desarrollado diversos trabajos<sup>(2, 3, 4, 5, 6)</sup> encaminados a obtener electrodos de estado sólido selectivos a protones mediante la aplicación de las POSAI (Película de Óxidos Sobre Acero Inoxidable).

También se han desarrollado trabajos<sup>(6)</sup> que demuestran que bajo ciertas condiciones los electrodos de película de óxidos sobre acero inoxidable 316 pueden ser utilizados para seguir el comportamiento de valoraciones redox.

Ahora bien las POSAI-316 ya está probado que funcionan<sup>(6)</sup>, pero queda por aclarar cómo o por qué funcionan. Este trabajo pretende dar comienzo a un estudio de la película de óxidos sobre acero inoxidable 316, obtenida por tratamiento químico, aplicando diversas técnicas analíticas tales como potenciometría, microscopía electrónica y métodos potenciodinámicos. Para obtener la eficiencia de los electrodos elaborados se mide el potencial de equilibrio de dichos electrodos como una función del pH (se valora  $H_3PO_4$  con NaOH), para los estudios potenciodinámicos utilizó  $H_3PO_4$  como electrolito.

## **CAPITULO 1. GENERALIDADES.**

### **1.1 PELICULAS DE OXIDO SUPERFICIALES.**

Todos los metales que se encuentran a la intemperie sufren una oxidación debido a la interacción de el metal y el oxígeno atmosférico, lo cual lleva a la formación de una película pasiva de el óxido sobre la superficie metálica.

La formación de las películas de óxido por oxidación atmosférica puede ser considerada relativamente lenta y puede acelerarse utilizando agentes oxidantes fuertes tales como el  $\text{CrO}_2$  en solución acuosa.

En la oxidación de hierro metálico en medio acuoso cuando las condiciones de pH y potencial son las apropiadas, se desarrollan películas superficiales de óxido que frenan la corrosión e incluso pueden detenerla por completo. Hay que señalar que tales películas pueden ser discontinuas, heterogéneas y muy delgadas (del orden de nanómetros). La película pasiva que se forma sobre el hierro consiste de un óxido complejo que se aproxima a  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{(8)}$  en sus superficies interior y exterior, respectivamente y el conjunto es estabilizado debido a una capa adsorbida de moléculas de oxígeno. La formación de la película se debe a las reacciones de oxidación superficiales y esta crece hasta que la resistencia eléctrica que ofrece la película lo permite.

La formación de una película de óxido sobre un acero inoxidable el cual contiene un porcentaje de cromo, en una solución de  $\text{CrO}_2$  (tróxido de cromo) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acuoso se puede asemejar el proceso a un electropulido siendo el acero inoxidable el ánodo<sup>(7)</sup>. En una reacción electroquímica se da un flujo electrónico entre el oxidante y el reductor, la diferencia con el electropulido es que en éste el flujo electrónico es creado de manera externa y es constante a través del proceso y en la reacción electroquímica el flujo electrónico es creado internamente entre las especies involucradas (en nuestro caso  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) y la magnitud de este flujo varía a lo largo de la reacción.

La posibilidad de pasivación del ánodo en el curso de los procesos de electropulido ha sido muy discutido. Algunos autores consideran que la base del proceso de electropulido es una pasivación anódica localizada que se presenta como resultado de la película viscosa anódica del electrolito, que tiene una alta resistencia eléctrica, corrigiendo las irregularidades de la superficie, y así limita la disolución del metal en estas regiones. Las proyecciones que no están protegidas o lo están en menor extensión por la película anódica permanecen activas. La intensidad de corriente en estas últimas regiones es mucho mayor que la de las regiones cubiertas por la película anódica



viscosa y como resultado la disolución en las primeras regiones será más rápida. Esto nos produce una superficie pulida y brillante.

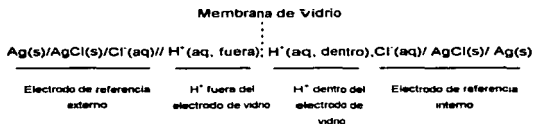
Por otro lado, las películas pasivas son lo suficientemente delgadas que, si bien sirven como una barrera iónica más o menos efectiva entre el metal y el electrolito, permiten el paso de electrones por el efecto de túnel (electron tunneling)<sup>81</sup> y mantienen las reacciones catódicas tales como la reducción de oxígeno o la reducción de protones. Lo que es más, estas películas no presentan las propiedades semiconductoras volumínicas de los óxidos simples, sino que tienden a tener un comportamiento "metálico". Aunque presentan un pequeño residuo de comportamiento semiconductor.

El carácter semiconductor residual tiene dos efectos, el primero es disminuir la concentración de electrones en la capa eléctrica doble, lo cual aparentemente disminuye la densidad de corriente de intercambio. Si bien existe poca evidencia de esto, se ha registrado hasta una reducción de cien veces en las corrientes de intercambio de reacciones redox. El segundo efecto es más significativo: un aumento en la pendiente de Tafel<sup>81</sup>. Una vez que se forma una película, la densidad de corriente anódica disminuye súbitamente. El cambio en el comportamiento es tan drástico que se dice que el metal se ha vuelto "pasivo". La disolución a través de la película superficial muestra una pendiente de Tafel anormalmente elevada. Esto es porque la concentración en la película a temperatura ambiente impone un control por difusión sobre la corriente anódica.

## 1.2 ELECTRODOS SELECTIVOS AL ION HIDRONIO

### 1.2.1 Electrodo de membrana de vidrio como electrodo selectivo de iones hidronio.

El electrodo selectivo de iones más empleado es el electrodo de vidrio para medir pH. En la figura 1 se presenta el esquema de un electrodo combinado típico, en el que se incorpora el electrodo de vidrio y el de referencia en un solo cuerpo. En notación de barras, esta celda puede expresarse de la manera siguiente:



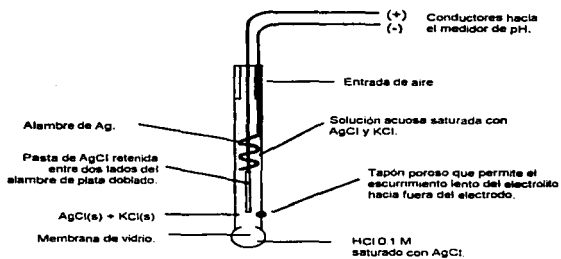


Figura 1. Representación esquemática de un electrodo combinado de vidrio con electrodo de referencia de plata-cloruro de plata.

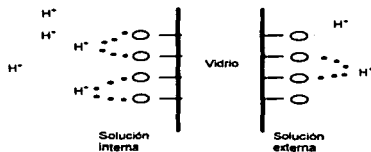


Figura 4. Equilibrio de intercambio iónico que se establecen en las superficies interna y externa de la membrana de vidrio.



Figura 2. Representación esquemática de la estructura del vidrio.

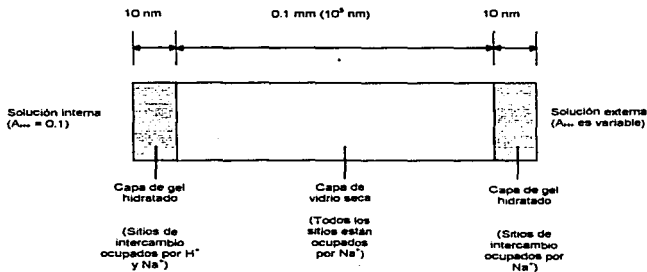


Figura 3. Esquema de una sección transversal de la membrana de vidrio de un electrodo de pH.

La parte del electrodo que responde a las variaciones de pH es la delgada membrana de vidrio de construcción especial, ubicada en el extremo del dispositivo. En la figura 2 se presenta la estructura de una red de silicato característica del vidrio. La red irregular de silicato contiene átomos de oxígeno cargados negativamente, disponibles para coordinarse con cationes metálicos de tamaño apropiado. Los cationes monovalentes, en especial  $\text{Na}^+$ , tienen cierta posibilidad de desplazarse a través de la red de silicato.

En la figura 3 se ilustra un corte transversal esquemático de la membrana de vidrio de un electrodo de pH. Las dos caras expuestas a la solución acuosa absorben algo de agua y se hinchan. La mayoría de los cationes metálicos presentes en estas regiones constituidas por un gel hidratado salen por difusión hacia la solución. Al mismo tiempo, el  $\text{H}^+$  de la solución puede difundirse en la red hinchada de silicato y ocupar algunos de los sitios de enlace de cationes. Se considera que el equilibrio en el cual el  $\text{H}^+$  reemplaza cationes metálicos del vidrio es un equilibrio de intercambio iónico. El equilibrio de intercambio de iones  $\text{H}^+$  se presenta esquemáticamente en la figura 4.

En estudios realizados con tritio como trazador radiactivo se ha demostrado que los iones hidrógeno no atraviesan la membrana de vidrio del electrodo de pH. Las dos caras de la membrana están en equilibrio con  $\text{H}^+$ , y los iones  $\text{Na}^+$  transportan las cargas a través de la membrana, de forma que una cara sigue detectando lo que pasa en la otra. Por lo tanto, el mecanismo de funcionamiento del electrodo de vidrio es similar al de otros electrodos selectivos de iones, excepto que la especie que emigra a través de la membrana no es la misma que la que queda adsorbida selectivamente sobre cada cara de la membrana. El valor típico de la resistencia de la membrana de vidrio es de  $10^6 \Omega$ , por lo que de hecho muy poca corriente puede circular a través de ella. La diferencia de potencial entre los electrodos de plata-cloruro de plata interno y externo de la figura 1 depende de la concentración del ión cloruro en el compartimiento de cada electrodo, así como de la diferencia de potencial que existe entre las caras de la membrana. Puesto que la concentración de cloruro es fija en cada compartimiento, y que la concentración de  $\text{H}^+$  es fija del lado interno de la membrana de vidrio, el único factor que provoca un cambio en la diferencia de potencial es la variación del pH de la solución del analito en la parte externa de la membrana de vidrio. Termodinámicamente, esto implica que por cada orden de magnitud en la diferencia de actividad de  $\text{H}^+$  de cada lado de la membrana debe desarrollarse una diferencia de potencial de 59.16 mV (a 25°C). Esto es, el potencial de un electrodo ideal de pH cambia en 59.16 mV cada vez que el pH de la solución del analito cambia en una unidad.

Para los electrodos de vidrio reales, la respuesta a los cambios de pH es casi nernstiana y puede describirse mediante la ecuación:

$$E = \text{constante} - (0.05916) \log \left[ \frac{A_2}{A_1} \right] \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

El valor de  $\beta^{(12)}$ , la eficacia electromotriz, es cercano a 1.00 (típicamente  $> 0.98$ ). La eficacia electromotriz es la medida de como se están transportando las cargas a través de la membrana de vidrio y depende del tipo de vidrio del electrodo. El término constante, denominado potencial de asimetría, sería nulo si las dos caras de la membrana fueran idénticas, pero como ningún objeto real tiene dos caras idénticas, para compensar este potencial de asimetría, el electrodo se estandariza en soluciones de pH conocido. Puesto que el potencial de asimetría varía en función del tiempo y de las condiciones, los electrodos deben estandarizarse con soluciones de pH conocido.

### 1.2.2 Errores en las mediciones de pH

Para utilizar de manera racional el electrodo de vidrio, es importante conocer sus limitaciones:

1. El conocimiento del pH de un analito no puede ser mejor que el del pH de los tampones utilizados para estandarizar el medidor y sus electrodos. Este error es típicamente del orden de  $\pm 0.01$  unidad de pH.
2. Existe un potencial de unión líquida a través del contacto poroso situado cerca de la parte inferior del electrodo. Este contacto poroso es el puente salino que une eléctricamente el electrodo externo de plata-cloruro de plata con la solución del analito. Si la composición iónica de la solución del analito es diferente de la del tampón estandar, el potencial de contacto cambiará aun cuando el pH de las dos soluciones sea el mismo. Este cambio se traduce en una variación del pH y conduce a una incertidumbre de por lo menos 0.01 unidad de pH.
3. Cuando la concentración de  $H^+$  es muy baja y la de  $Na^+$  es muy grande (condiciones típicas en las soluciones fuertemente básicas), el electrodo responde tanto a  $Na^+$  como a  $H^+$ . Esto se debe al hecho de que el  $Na^+$  puede participar en el intercambio iónico con la capa de gel hidratado.
4. En las soluciones muy ácidas, el pH medido es mayor que el pH real. El motivo no es muy claro pero puede relacionarse con la disminución de la actividad del agua en soluciones ácidas concentradas.
5. Debe dejarse un tiempo suficiente para que la membrana de vidrio se equilibre con las soluciones nuevas. En las soluciones bien tamponadas y con agitación adecuada, esto sólo exige algunos segundos. En las soluciones poca tamponadas o no tamponadas, el tiempo puede ser de varias minutos.
6. Un electrodo que no se conserva en agua se seca, y debe sumergirse durante varias horas en  $H_2O$  antes de que responda correctamente al  $H^+$ .

### 1.2.3 Electrodo metal - óxido de metal selectivos de iones hidronio.

El electrodo de vidrio es con mucho el sensor más comunmente utilizado para indicar el grado de acidez o alcalinidad en electrolitos acuosos. La fragilidad es la mayor desventaja del electrodo de vidrio.

En años recientes ha habido un incremento en el interés de utilizar electrodos metal - óxido de metal como sensores de pH para control industrial de procesos. Tienen la ventaja de soportar entornos más adversos.

Para que los electrodos metal - óxido de metal sean útiles como sensores de pH deben satisfacer varios importantes criterios. Por ejemplo, el metal debe tener un comportamiento lo suficientemente noble para resistir el ataque de todas las soluciones sobre un rango útil de pH, y su óxido debe ser conductor eléctrico y ser capaz de alcanzar el equilibrio con la solución sin que el óxido se disuelva apreciablemente. Como estos requerimientos básicos son un poco difíciles de cumplir, la mayoría de los electrodos metal - óxido de metal usados para detección de pH representan una combinación de la nobleza del metal y la estabilidad del óxido.

Los óxidos de metales insolubles y semiconductores son sensibles al ión hidrógeno de acuerdo al mecanismo de intercambio de iones en los sitios -OH activos formados sobre la superficie del óxido metálico en una solución.

El potencial de un electrodo metal - óxido de metal reversible  $M/M_2O_x, H^+(aq)$ , está determinado por la reacción



El primer electrodo metal- óxido de metal usado con relevancia fue el electrodo de antimonio desarrollado por Uhl y Kestranek<sup>14)</sup>. Aunque existen muchas aplicaciones relacionadas con el electrodo de pH de antimonio, está sujeto a interferencias por oxígeno. Los materiales que pueden ser utilizados para elaborar electrodos de pH son  $IrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $RhO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $TaO_2$ ,  $OsO_2$ ,  $PdO_2$  y  $PtO_2$ , además de acero inoxidable 316. Según los reportes el material que ha dado las mejores respuestas en base a pruebas electroquímicas es el  $IrO_2$ , preparado por oxidación térmica a 600-700°C. Aunque recientemente estudios realizados en la sección de química analítica han demostrado que los electrodos metal - óxido de metal preparados por tratamiento químico del acero inoxidable 316 también ofrecen excelentes resultados como electrodo sensor de pH. Las películas de la mezcla de óxidos de metales formada sobre acero inoxidable 316 es firme. Consecuentemente, es de esperarse que muestren respuestas estables y se conviertan en un electrodo de pH muy utilizado una vez que se difunda su existencia.

### 1.3 ELECTRODOS INDICADORES

El electrodo indicador más común es el de platino. Se utiliza platino debido a que es químicamente inerte; esto es que experimenta muy pocas reacciones químicas. Cuando se emplea como electrodo, su cometido es simplemente intercambiar electrones en un sentido u otro con las especies reactivas en la solución.

En los casos en que el platino reacciona con la solución electrolítica, generalmente puede utilizarse un electrodo de oro. El oro es más inerte que el platino. También se usan ampliamente diversos tipos de carbono como electrodos indicadores, puesto que en la superficie del carbono las velocidades de numerosas reacciones redox son altas. Los electrodos metálicos funcionan mejor cuando la superficie es grande y limpia. Un lavado en ácido nítrico concentrado, seguido por un enjuague con agua destilada, con frecuencia es eficaz para limpiar la superficie de un electrodo.

En general puede utilizarse cualquier metal como electrodo indicador siempre y cuando este sea inerte en el intervalo de potenciales a los que se va a llevar a cabo la reacción electroquímica.

### 1.4 COMENTARIOS ADICIONALES SOBRE POTENCIOMETRIA

#### 1.4.1 Calibración de los electrodos de referencia.

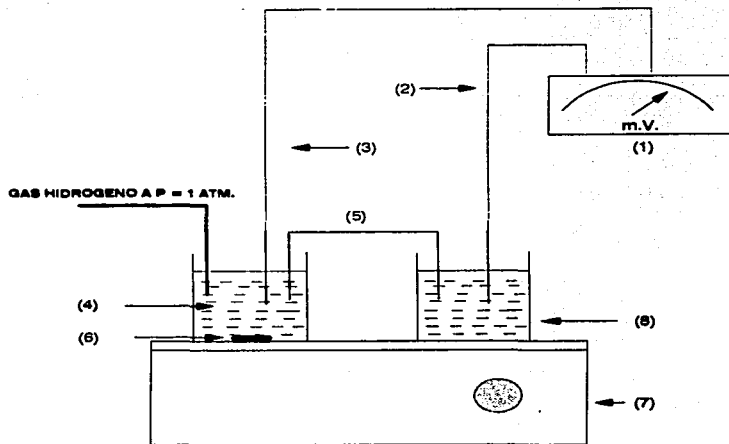
Durante el seguimiento de un proceso electroquímico por potenciometría, voltamperometría o algún otro método seguramente se va a requerir de usar un electrodo de referencia para completar la reacción redox y proporcionar un potencial de referencia constante. Tal es el caso de los electrodos de plata-cloruro de plata y electrodo de calomel saturado (E.C.S.), que son los electrodos de referencia más comúnmente utilizados en electroquímica. Es de esperarse que se calibre un electrodo de vidrio, un electrodo de platino o un electrodo de plata antes de empezar una reacción, pero lo que casi nunca o nunca se hace es calibrar nuestro electrodo de referencia, que si bien es cierto su potencial es prácticamente constante, nada nos asegura que su valor de potencial coincida con el valor reportado en la literatura para el electrodo en cuestión.

Por tal motivo aquí se propone un método para calibrar electrodos de referencia basado en la utilización de un electrodo normal de hidrógeno (que a final de cuentas es otro electrodo de referencia) y un potenciómetro. El procedimiento es de la siguiente forma:

Se prepara una solución de  $\text{pH} = 0.0$  con  $\text{HCl}$  de concentración previamente determinada y se agrega a un vaso de precipitados, en este vaso se mantiene un burbujeo de gas hidrógeno a una presión de una atmósfera, finalmente se introduce un electrodo de indicador de platino en nuestra celda y se tiene lo que se conoce como electrodo normal de hidrógeno, que es el electrodo

de referencia universal, y su potencial de referencia es igual 0.0. Este electrodo normal de hidrógeno (E.N.H.) se acopla a otra celda con un electrodo de referencia de uso común, por ejemplo E.C.S., y a un potenciómetro (ver figura 5), y la diferencia de potencial que se lee en el aparato será el potencial de referencia constante real de nuestro electrodo. Realizada la calibración puede utilizarse el electrodo con la seguridad de que el potencial de referencia se mantendrá constante.

Cabe mencionar que esta metodología para calibrar electrodos de referencia no fue aplicada en el trabajo experimental de este libro debido a que su recopilación fue posterior a este. Pero queda plasmada en este documento para mejorar la calidad de futuros trabajos.



- 1.- POTENCIOMETRO, MEDIDOR DE POTENCIAL.
- 2.- ELECTRODO DE REFERENCIA (CALOMEL).
- 3.- ELECTRODO DE PLATINO/PLATINADO
- 4.- SOLUION pH = 6.00.
- 5.- PUENTE SALINO DE AGAR-AGAR.
- 6.- BARRA MAGNETICA.
- 7.- AGITADOR MAGNETICO.
- 8.- SOLUCION DE NITRATO DE POTASIO DE FUERZA IONICA CONSTANTE.

FIGURA 8. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA CALIBRAR ELECTRODO DE REFERENCIA.



## **CAPITULO 2. OBJETIVOS**

1. Elaborar electrodos de POSAI-316 a 24°C, 40°C, 70°C y 90°C.
2. Determinar si los electrodos de POSAI-316 elaborados presentan un comportamiento nemstiano a 25°C y seleccionar el electrodo con el mejor comportamiento.
3. Evaluar la resistencia a la corrosión a 25°C en presencia de fosfatos de los electrodos de POSAI-316 elaborados a las distintas temperaturas.
4. Probar la eficiencia nemstiana a 25°C del electrodo de POSAI-316 con el mejor comportamiento.

### CAPITULO 3. ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE ESTADO SÓLIDO A 24°C, 40°C, 70°C Y 90°C A PARTIR DE ACERO INOXIDABLE 316.

#### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se cortan probetas de acero inoxidable 316 de  $\frac{1}{16}$ " de diámetro, de una longitud aproximada de 10 cm. se lijan y se lavan para eliminar la grasa y suciedad que tengan en la superficie.

En 100 ml de una solución de  $\text{CrO}_3$  2.5 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 M, se sumergen aproximadamente 6 cm de la longitud de las probetas a una temperatura de 70°C en agitación constante durante 17 minutos<sup>(6)</sup>.

Este procedimiento se repite para otras probetas a 24°C, 40°C Y 90°C manteniendo constante el tiempo de elaboración.

Las probetas de acero inoxidable 316 recubiertas con la película de óxidos se utilizan como electrodos indicadores selectivos de iones hidronio.

#### RESULTADOS

Se obtuvieron los resultados que se reportan en la tabla 1.

Temperatura de tratamiento	Características de la probeta.
24°C	Se presentó un ligero abrillantamiento. No se apreció cambio de color en el metal.
40°C	El abrillantamiento de la superficie fue mas notorio. No se apreció cambio de color en el metal.
70°C	Se formó una película de color café, se presentó brillo metálico y la interfase presentaba colores que iban de morado a verde.
90°C	Formación de película amarillo oro uniforme, brillo metálico y la interfase presentaba coloración verde, morado, azul y negro.

Tabla 1. Inspección visual de los electrodos de POSAI-316 a las distintas temperaturas.

#### ANÁLISIS DE RESULTADOS

De la elaboración de los electrodos a las distintas temperaturas se observó que en

todos los casos se presentó un abrillantamiento de la superficie en contacto con la solución oxidante, aunque este fue más notorio a medida que se aumentó la temperatura de tratamiento. Además observamos a las temperaturas de 70°C y 90°C la formación de películas de óxido que variaban en color. La variación en colores de las películas y en el abrillantamiento de las superficies se explica por cuestiones de tipo de cinética química, ya que como sabemos, a medida que aumenta la temperatura aumenta exponencialmente la velocidad de la reacción, en consecuencia varía la velocidad de pulido y de formación de óxidos.

## **CAPITULO 4. EVALUACIÓN DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL EN LA CELDA DE OXIDACIÓN DE LAS PROBETAS DE ACERO INOXIDABLE 316 A 24°C, 40°C, 70°C Y 90°C.**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Este proceso se realiza paralelamente al de preparación de los electrodos de estado sólido.

Consiste en medir el potencial de la solución de  $\text{CrO}_3$  2.5 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en el momento en que se sumergen las probetas de acero inoxidable 316 y evaluar la diferencia de potencial desde este instante hasta el momento en que la oxidación termina y los electrodos de POSAI son retirados de la solución.

Para la evaluación de dicha diferencia de potencial se utiliza un potenciómetro calibrado con el amortiguador electrónico.

Como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de calomel saturado, para cerrar el circuito se utiliza la misma probeta de acero inoxidable 316.

El procedimiento descrito anteriormente se realiza a 24°C, 40°C, 70°C y 90°C utilizando el montaje experimental de la figura 6.

### **RESULTADOS**

Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 2.

Temperatura de tratamiento	Caída de tensión en la celda
24°C	160 mV
40°C	150 mV
70°C	135 mV
90°C	130 mV

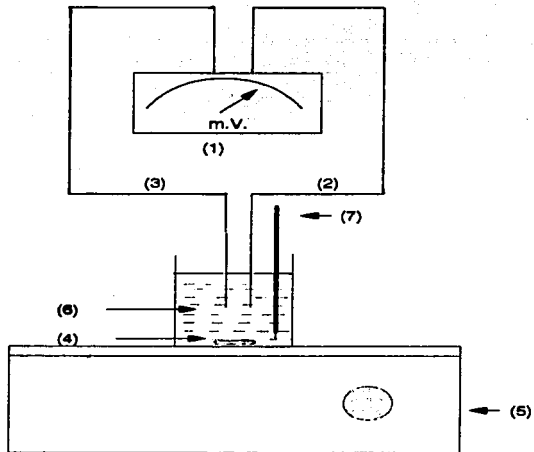
Tabla 2. Comparación de la caída de tensión de la celda de oxidación para los electrodos de POSAI-316 a las distintas temperaturas.

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Al observar los datos de la tabla 2, se nota que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento disminuye la caída de tensión o diferencia de potencial de la celda de oxidación. La temperatura del electrolito influye sobre la solubilidad de las sales de hierro; la

película de sales es más porosa al aumentar la temperatura y permite el incremento de la densidad de corriente.

Con el electrolito a 24°C. la película de sales formada en la superficie del electrodo es más densa y la caída de tensión por conducción eléctrica a través de sus poros, resulta ser mayor que para las otras temperaturas.



- 1.- POTENCIOMETRO, MEDIDOR DE POTENCIAL.
- 2.- ELECTRODO DE REFERENCIA DE CALOMEL SATURADO.
- 3.- PROBETA DE ACERO INOXIDABLE 316.
- 4.- BARRA MAGNETICA.
- 5.- PARRILLA CON AGITACION MAGNETICA.
- 6.- SOLUCION OXIDANTE DE TRIOXIDO DE CROMO EN ACIDO SULFURICO.
- 7.- TERMOMETRO DE MERCURIO.

FIGURA 6. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA EVALUAR LA CAIDA DE TENSION EN LA CELDA DE PREPARACION DE LOS POSAI-316.

## **CAPITULO 5. PRUEBA DE LA EFICIENCIA NERNSTIANA DE LOS ELECTRODOS DE POSAI-316 ELABORADOS A LAS DISTINTAS TEMPERATURAS.**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Se tienen cuatro electrodos de POSAI-316 elaborados a distintas temperaturas (24°C, 40°C, 70°C y 90°C). A continuación se describe la metodología de prueba que se aplica a los 4 electrodos de manera idéntica.

Con dos potenciómetros previamente calibrados se calibra el sistema electrodo-potenciómetro, acoplado a cada uno de los potenciómetros un electrodo indicador de vidrio, como referencia uno de los potenciómetros utiliza un electrodo de POSAI-316 (70°C) y el otro utiliza un electrodo de calomel saturado.

En un vaso de precipitados de 100 ml se agregan aproximadamente 80 ml de una solución de pH constante y se introducen los electrodos de referencia de POSAI-316 y ECS de cada uno de los potenciómetros. Con una solución buffer estandarizada de pH = 10.00 se hace una primera medición hasta lograr una lectura estable de 10.00 (ver figura no. 7).

Ya calibrados los potenciómetros se acopla a uno de ellos un electrodo de acero en lugar del electrodo indicador de vidrio.

En otro vaso de precipitados se colocan 50 ml de una solución de ácido fosfórico de una concentración aproximada de 0.1 M y se introducen los electrodos de vidrio y de acero respectivamente. Se colocan los vasos de precipitados sobre un agitador magnético y se conectan entre sí los vasos mediante un puente de agar-agar. Se introduce una barra magnética en la solución a valorar de ácido fosfórico, para mantener agitación constante.

Se procede a valorar el ácido fosfórico 0.1 M con una solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0.3 M (la titulación se realiza a 25°C). La adición de valorante se hace en mililitros de uno en uno. Después de cada adición se mide el pH de la solución con el electrodo indicador de vidrio, y con el electrodo de POSAI se mide el potencial de la solución. El montaje experimental se muestra en la figura no. 8. Se realizaron ocho valoraciones de ácido fosfórico 0.1 M con hidróxido de sodio 0.3 M utilizando los cuatro electrodos de POSAI-316 (24°C, 40°C, 70°C y 90°C). Los resultados se muestran en el capítulo cuatro.

### **RESULTADOS**

Se obtuvieron los resultados que se reportan del anexo I.

Además los resultados experimentales condensados y donde se comparan los sistemas de POSAI-316 obtenidos a las distintas temperaturas se reportan en la tabla 3.

Temperatura de fto.	m (mV)	r (promedio)	r <sup>2</sup> (promedio)
24°C	81.2450	0.99130	0.9828
40°C	52.1987	0.99876	0.9975
70°C	60.2595	0.99938	0.9987
90°C	55.0350	0.99860	0.9972

Tabla 3. Resultados correspondientes a los estudios potenciométricos aplicados a los electrodos de POSAI-316 a las distintas temperaturas.

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

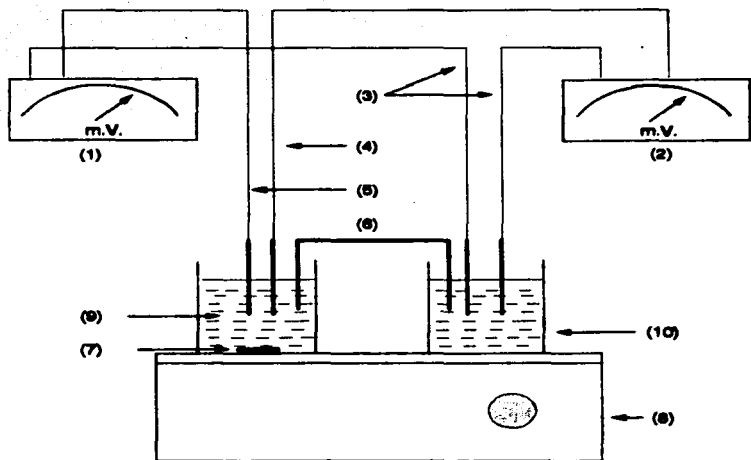
Al trazar las gráficas de  $E = f(\text{pH})$  para los electrodos a las distintas temperaturas, se obtuvieron unas relaciones de tipo lineal en un intervalo de pH amplio. En base a ello se aplica el método de regresión lineal para los puntos que caen cerca de la línea recta de la función  $E = f(\text{pH})$ .

Los resultados de la tabla 3 muestran, estadísticamente hablando, que para los electrodos a las distintas temperaturas, existe una función lineal en un intervalo amplio de pH.

De acuerdo al análisis y tratamiento de datos efectuados en este punto para la etapa (c) del desarrollo experimental, se puede decir que la respuesta de los electrodos elaborados a las distintas temperaturas es selectiva a iones hidronio en un amplio intervalo de pH's.

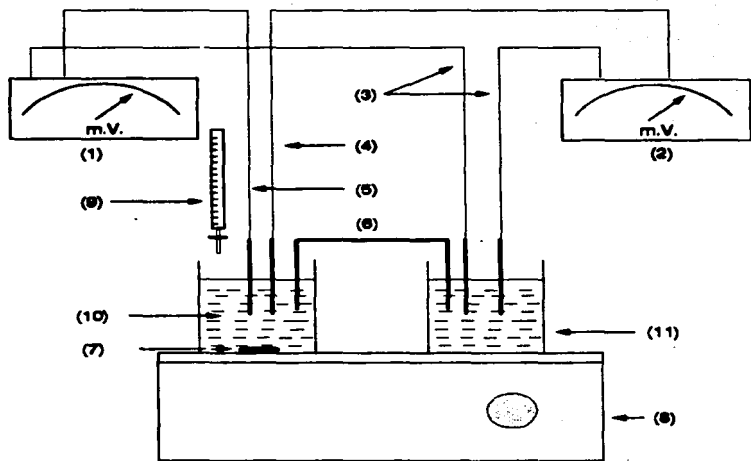
Las pendientes para los electrodos van desde 81 mV/pH a 24°C hasta 52 mV/pH a 40°C, si bien todos presentan comportamiento lineal ( $r > 99\%$  y  $r^2 > 98\%$ ), solo el electrodo a 70°C presenta comportamiento nemstiano (60 mV/pH).





- 1.- POTENCIOMETRO, MEDIDOR DE pH.
- 2.- POTENCIOMETRO, MEDIDOR DE POTENCIAL.
- 3.- ELECTRODOS DE REFERENCIA (POSAI-318 70°C(1)/CALOMEL(2)).
- 4.- ELECTRODO INDICADOR DE VIDRIO.
- 5.- ELECTRODO INDICADOR DE VIDRIO.
- 6.- PUNTE SALINO DE AGAR-AGAR.
- 7.- BARRA MAGNETICA.
- 8.- AGITADOR MAGNETICO.
- 9.- SOLUCION BUFFER ESTANDARIZADA DE pH = 10.00.
- 10.- SOLUCION DE pH CONSTANTE.

FIGURA 7. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA CALIBRAR EL SISTEMA ELECTRODO-POTENCIOMETRO.



- 1.- POTENCIOMETRO, MEDIDOR DE pH.
- 2.- POTENCIOMETRO, MEDIDOR DE POTENCIAL.
- 3.- ELECTRODOS DE REFERENCIA (POSAI-310 70°C(1)/CALOMEL(2)).
- 4.- ELECTRODO INDICADOR DE POSAI-310.
- 5.- ELECTRODO INDICADOR DE VIDRIO.
- 6.- PUENTE SALINO DE AGAR-AGAR.
- 7.- BARRA MAGNETICA.
- 8.- AGITADOR MAGNETICO.
- 9.- BURETA CON SOLUCION VALORANTE. (NaOH).
- 10.- SOLUCION A VALORAR. (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).
- 11.- SOLUCION DE pH CONSTANTE.

FIGURA 8. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA VALORAR H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> CON NaOH.  
UTILIZANDO LOS ELECTRODOS DE POSAI-310 A LAS DISTINTAS TEMPERATURAS.

## **CAPITULO 6. SOBRETENSIÓN A LOS ELECTRODOS DE POSAI-316 ELABORADOS A LAS DISTINTAS TEMPERATURAS.**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Se preparan 250 ml de una solución aproximadamente 0.1 M de  $H_3PO_4$ . Se transfieren a un vaso de precipitados de 1000 ml.

Se introducen los electrodos de POSAI-316, calomel y de grafito, que se utilizarán como electrodo de trabajo, de referencia y auxiliar respectivamente. Estos electrodos se conectan a un Potenciostato-Galvanostato. Se introduce un termómetro y por último se tapa la celda.

El primer paso es evaluar el potencial de reposo del electrodo de trabajo. Una vez evaluado se aplica una sobretensión anódica-catódica al electrodo de trabajo desde -1.00 V hasta +1.00 V referidos a electrodo de calomel (de activo a noble)<sup>(13)</sup>.

La velocidad de barrido de potencial fue de 100 mV/min.

Se toman las lecturas de la intensidad de corriente generada en el electrodo a los distintos potenciales. Se grafican los resultados obtenidos en papel semilog con las medidas de potencial en las ordenadas y la intensidad de corriente en las abscisas.

El montaje experimental se muestra en la figura no. 9.

Se realizaron un total de 3 corridas para cada electrodo de trabajo. Los electrodos de trabajo utilizados fueron los siguientes:

- Acero al carbón 1010
- Acero Inoxidable 316
- Electrodo de POSAI-316 (24°C)
- Electrodo de POSAI-316 (40°C)
- Electrodo de POSAI-316 (70°C)
- Electrodo de POSAI-316 (90°C)

### **RESULTADOS**

Se reportan las gráficas obtenidas en el anexo II. Los resultados condensados de esta etapa se muestran a continuación en la tabla 4.

Material	acero 1010	ac. inox. 316	POSAI (24°C)	POSAI (40°C)	POSAI (70°C)	POSAI (90°C)
Corrida 1	$3.16 \times 10^{-4}$ A	$2.51 \times 10^{-4}$ A	$2.00 \times 10^{-4}$ A	no presenta	no presenta	no presenta
Corrida 2	$3.16 \times 10^{-4}$ A	$2.51 \times 10^{-4}$ A	$2.00 \times 10^{-4}$ A	no presenta	no presenta	no presenta
Corrida 3	$3.16 \times 10^{-4}$ A	no presenta	$2.00 \times 10^{-4}$ A	no presenta	no presenta	no presenta

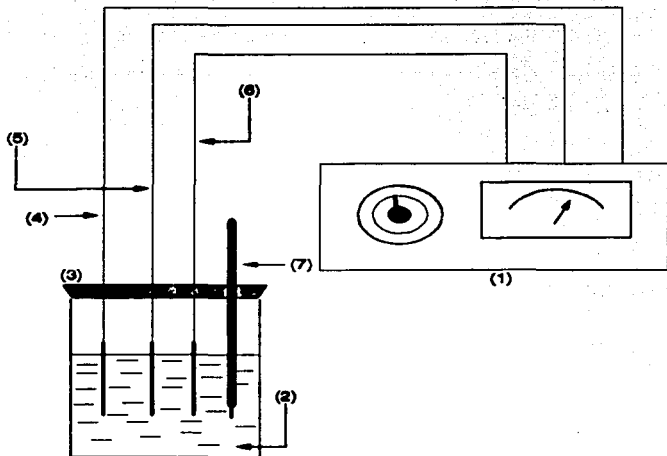
Tabla 4. Resultados de intensidad de corrosión para los electrodos de POSAI-316 y dos tipos comerciales de acero.

#### ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados de la tabla 4 indican los valores de intensidad de corrosión para dos tipos comerciales de acero y para los electrodos a las distintas temperaturas. El parámetro de la intensidad de corrosión nos dice que tan atacable es el material en cuestión y esta intensidad es directamente proporcional a la velocidad de corrosión de este mismo material<sup>(5)</sup>.

La comparación de las intensidades de corrosión para el acero 1010 y para el acero 316 nos dice que es más atacable el acero 1010 debido a su mayor intensidad de corrosión (3.16 vs. 2.51), lo cual es un resultado bastante lógico ya que el acero 316 es llamado comercialmente acero inoxidable y está comprobada ampliamente su mayor resistencia. En cuanto a la intensidad de corrosión del acero 316, podemos decir que es menor con respecto al acero 1010 pero es mayor con respecto al electrodo de POSAI-316 (24°C), lo cual sigue siendo lógico debido a que el electrodo fue sometido a un proceso de oxidación y a la formación de una capa pasivante de óxidos que inhiben la corrosión. Aunque este efecto es más evidente cuando observamos que los electrodos de POSAI-316 elaborados a 40°C, 70°C y 90°C no presentan intensidad de corrosión. De aquí podemos deducir que la formación de películas de óxido (capas pasivantes) pueden inhibir e incluso detener por completo la corrosión.

Por otro lado observamos que para el electrodo de POSAI-316 (24°C) no fue inhibida totalmente la corrosión: retomando lo discutido para la etapa (a) decimos que a mayor temperatura mayor velocidad de reacción, de aquí que el electrodo que aún presenta intensidad de corrosión es el elaborado a 24°C, ya que su velocidad de oxidación en la celda es la menor y por tanto no fueron suficientes 17 minutos para que la magnitud de la capa pasivante fuera tal que detuviera la corrosión.



- 1.- POTENCIOSTATO-GALVANOSTATO.
- 2.- SOLUCION 0.1 M DE H3PO4.
- 3.- TAPON DE BELLO.
- 4.- ELECTRODO INDICADOR DE POSAI-316 A LA TEMPERATURA DE ELABORACION.
- 5.- ELECTRODO DE REFERENCIA.
- 6.- ELECTRODO AUXILIAR DE GRAFITO.
- 7.- TERMOMETRO DE MERCURIO.

FIGURA 9. REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA REALIZACION DE LAS CORRIDAS POTENCIODINAMICAS.

## **CAPITULO 7. ELABORACIÓN A 70°C Y PRUEBA DE UN ELECTRODO DE ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE ACERO INOXIDABLE 316.**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Se elabora un electrodo de POSAI-316 siguiendo exactamente la metodología de la etapa (a) a 70°C, para proceder a probarlo. La prueba del electrodo de POSAI-316 se realiza de la siguiente forma:

Se verifica que dos potenciómetros funcionen correctamente. Se calibran los sistemas electrodo-potenciómetro acopiando a uno de los potenciómetros un electrodo combinado (pH-referencia). Con una solución buffer estandarizada de pH = 10.00 se hace una primera medición hasta lograr una lectura estable de 10.00. El otro sistema se calibra en corto circuito y se acopla al potenciómetro un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y el electrodo de POSAI-316.

En un vaso de precipitados de 100 ml se agregan aproximadamente 80 ml de  $\text{KNO}_3$  0.1 M y se introduce el electrodo de referencia de plata/cloruro de plata de uno de los potenciómetros.

En otro vaso de precipitados se colocan 40 ml de una solución de ácido fosfórico de concentración aproximada 0.1 M y se introducen los electrodos combinado y de POSAI-316 respectivamente. Se colocan los vasos de precipitados sobre un agitador magnético y se conectan entre sí mediante un puente de agar-agar. Se introduce una barra magnética, en la solución a valorar de ácido fosfórico, para tener agitación continua.

Se procede a valorar el ácido fosfórico 0.1 M con una solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0.3 M (la titulación se realiza a 25°C). La adición de valorante se hace en mililitros de uno en uno. Después de cada adición se mide el pH de la solución con el electrodo combinado, y con el electrodo de POSAI-316 se mide el potencial de la solución. El montaje experimental se muestra en la figura no. 10. Se realizaron seis valoraciones de ácido fosfórico 0.1 M con hidróxido de sodio 0.3 M.

### **RESULTADOS**

Se reportan los resultados obtenidos en el anexo III. Los resultados condensados de esta etapa se muestran a continuación en la tabla 5.

Valoración	Ordenada	m (mV)	r	r-	% error
1	459.2493	-59.94301	-0.99914	0.99828	0.17193
2	509.8438	-58.03320	-0.99977	0.99954	0.04599
3	499.2136	-60.87500	-0.99979	0.99958	0.04200
4	522.9259	-59.12520	-0.99973	0.99946	0.05399
5	522.7018	-60.58248	-0.99979	0.99958	0.04200
6	514.4114	-61.62428	-0.99940	0.99880	0.11996
Promedio	504.7243	-60.03053	-0.99960	0.99921	0.07931

Tabla 5. Comparación del comportamiento del electrodo de POSAI-316 para las seis valoraciones de ácido fosfórico con hidróxido de sodio.

Estos datos se cumplieron para las condiciones experimentales definidas en la metodología y se obtuvo como resultado que el intervalo de pH de trabajo fuera de 2.14-10.99.

#### ANÁLISIS DE RESULTADOS

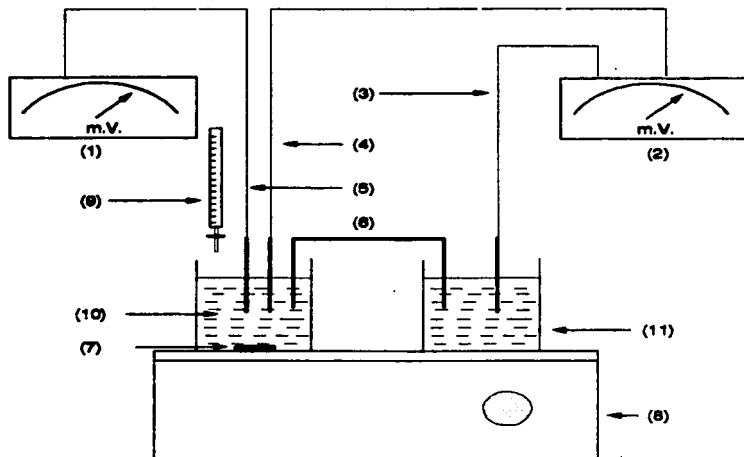
Para el análisis de resultados de esta etapa se utilizó el mismo procedimiento que en los incisos (a) y (c) para el electrodo de POSAI-316 a 70°C, solo que en este inciso se hace un análisis estadístico adicional que es el intervalo de confianza al 95%. Este electrodo se elaboró nuevamente ya que las pruebas potenciodinámicas son destructivas, y por lo tanto el utilizar un electrodo atacado no nos entregaría un resultado del todo confiable. Retomando lo descrito en el inciso (c) decimos que el electrodo de POSAI-316 (70°C) presenta un comportamiento lineal del tipo nemstiano, y la ecuación que describe la linealidad, es la siguiente:

$$E = k - (60.03053 \pm 1.2941)(mV/pH)pH$$

con un intervalo de confianza al 95% de significancia ( prueba de t student ) de:

$$58.6724 \leq m \leq 61.3886$$

De acuerdo al análisis y tratamiento de datos efectuados en este punto para la etapa (e) del desarrollo experimental, se puede afirmar que la respuesta del electrodo es indicativa de iones hidronio en el intervalo de pH de 2.14 a 10.99. Las correlaciones son mayores del 99% ( ver tabla 5).



- 1.- POTENCIOMETRO, MEDIDOR DE pH.
- 2.- POTENCIOMETRO, MEDIDOR DE POTENCIAL.
- 3.- ELECTRODO DE REFERENCIA (PLATA/CLORURO DE PLATA).
- 4.- ELECTRODO INDICADOR DE  $PO_4AI-318$ .
- 5.- ELECTRODO COMBINADO (INDICADOR/REFERENCIA).
- 6.- PUENTE SALINO DE AGAR-A 2AR.
- 7.- BARRA MAGNETICA.
- 8.- AGITADOR MAGNETICO.
- 9.- BURETA CON SOLUCION VALORANTE. ( $NaOH$ ).
- 10.- SOLUCION A VALORAR. ( $H_3PO_4$ ).
- 11.- SOLUCION SALINA DE NITRATO DE POTASIO.

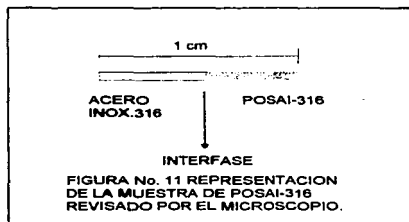
FIGURA 10. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA VALORAR  $H_3PO_4$  CON  $NaOH$ .  
UTILIZANDO EL ELECTRODO DE  $PO_4AI-318$  A  $70^\circ C$ .



## **CAPITULO 8. REVISIÓN DE LA POSAI-316 POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

Se corta un electrodo de POSAI-316 (70°C) de la siguiente forma:



El tamaño de la probeta fue de un centímetro para ser revisado por el Microscopio Electrónico.

Se analizó la POSAI-316, el acero inoxidable 316 y la interfase (POSAI-316-AC. INOX.) y se tomaron fotografías a diferentes aumentos de cada una de las partes antes mencionadas.

Las fotografías se muestran en resultados.

### **RESULTADOS**

Se presentan las figuras 12 a 15 que se obtuvieron.

Los resultados que se pueden observar en estas figuras se enlistan en la tabla número 6.

Sección del electrodo	Aumentos	Observaciones
Parte no expuesta a tratamiento.	1000 300 45	Se observó que los cristales del metal se encontraban en distribución longitudinal. El metal presenta rayaduras debido al proceso de extrusión por el cual se elabora. Presenta cavidades que asemejan grietas.
Primera interfase	1000 300 100	Se mantiene la distribución longitudinal. Aumentó el tamaño de los cristales. Disminuyó la magnitud de las grietas.
Segunda interfase	1000 300 100	Se mantiene la distribución longitudinal. Se han disminuido las grietas casi en su totalidad.
Película de Oxido	2000 1000 700 100	Se mantiene la distribución longitudinal. No presenta grietas de ningún tipo.

Tabla 6 Resultados de la revisión microscópica a el electrodo de POSAI-316.

#### ANÁLISIS DE RESULTADOS

De los resultados mostrados en la tabla 6 y de las figuras 12 a 15 se observó que el proceso de oxidación minimiza las irregularidades de la superficie del metal, ya que cuando observamos la parte no tratada del metal notamos la existencia de cavidades y que tales cavidades disminuyeron paulatinamente a través de las dos interfases, ya que tales interfases no mantuvieron el suficiente contacto con la superficie del metal para cubrir las grietas; en la parte que sufrió totalmente el tratamiento químico no se observaba ya la presencia de las cavidades antes mencionadas debido a que los óxidos se depositan en principio en las partes estancadas tales como grietas y una vez cubiertas estas grietas se depositan uniformemente sobre la superficie del metal.

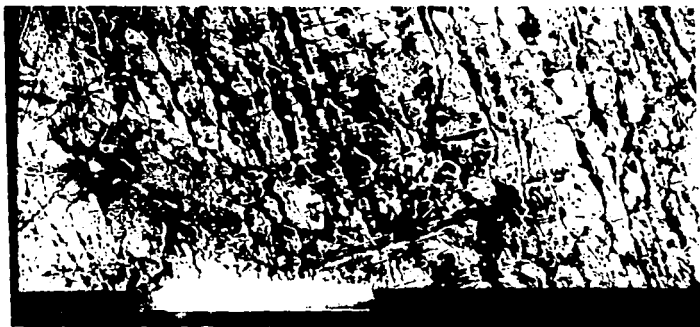


FIGURA 12. Parte no expuesta a tratamiento del acero inoxidable 316, 300 aumentos.

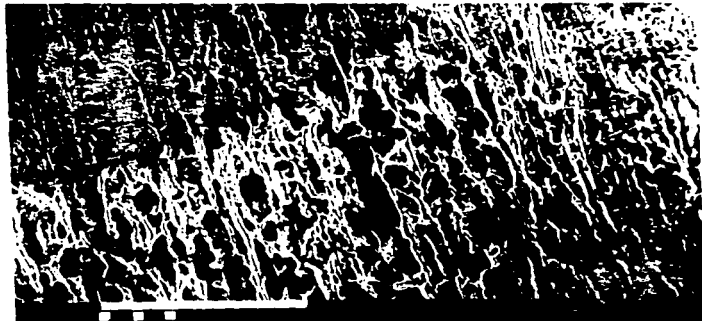


FIGURA 13. Primera interfase acero inoxidable - película de oxidos, 300 aumentos.

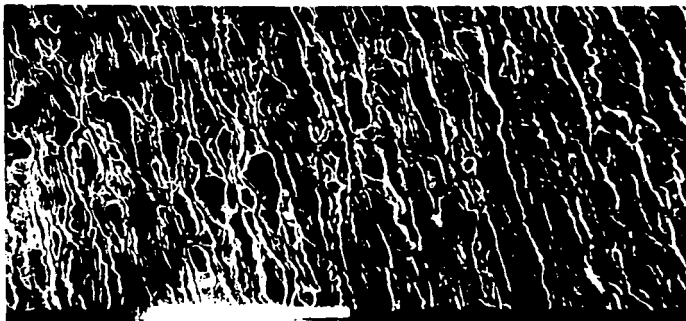


FIGURA 14. Segunda interfase acero inoxidable - película de óxidos, 300 aumentos.



FIGURA 15. Película de óxidos sobre acero inoxidable 316 (POSAI-316), 700 aumentos.

## **CAPITULO 9. CONCLUSIONES.**

Los valores de la correlación  $r^2$  (0.98 y 0.99), obtenidos del tratamiento estadístico de los capítulos 5 y 7 del trabajo experimental, comprueban que se elaboraron 4 electrodos de estado sólido (24°C, 40°C, 70°C y 90°C) indicadores de iones hidrónico, cuya respuesta es lineal en un amplio intervalo de pH's y que para el electrodo elaborado a 70°C tal respuesta es nemstiana en intervalo aproximado de pH's de 2 a 11. Esto da pauta para que el electrodo de POSAI-316 elaborado a 70°C sea el electrodo seleccionado para las pruebas voltamperométricas y de microscopia electrónica.

De los capítulos 3, 4 y 6 de la experimentación podemos concluir que el tratamiento químico al acero forma una capa pasivante en la superficie del metal que puede inhibir e incluso detener la corrosión. La deposición de los óxidos se ve favorecida con la temperatura y la deposición de óxidos provoca la pasivación. Además decimos que esta capa es muy uniforme y ofrece respuestas estables. Lo descrito anteriormente se complementa con un estudio efectuado\* y el cual nos dice que la película de óxidos tiene un espesor uniforme del orden de 35-40 nm.

▲ Comentario personal de Francisco Cervantes Toledo, Químico de procesos de anodizado de metales.

El estudio consiste en preparar una película POSAI-316 sobre una lámina, posteriormente por penetración de una aguja en la lámina se determina el espesor de la película.

## CAPITULO 10 BIBLIOGRAFIA

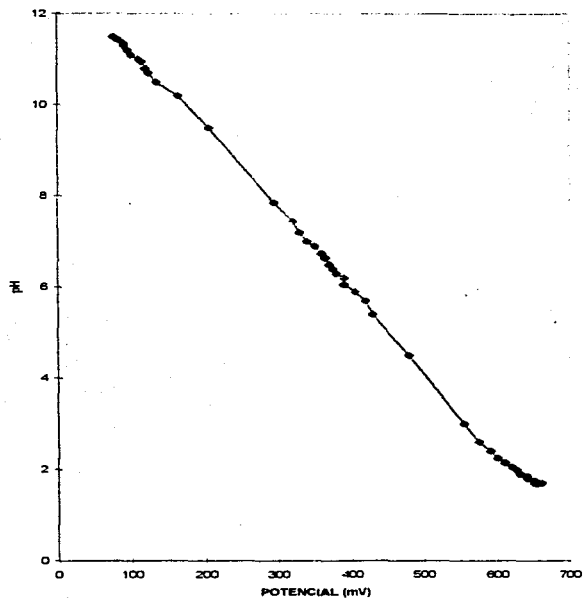
1. Nomura K., and Ujihira Y. Response of Oxide Films on Stainless Steel as a pH Sensor. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2564-2567.
2. Carrasco Suárez, Miguel Angel. *Tratamiento Químico de un Acero Inoxidable para la Construcción de un Electrodo de Estado Sólido Selectivo de Protones*. Tesis de Licenciatura, I.Q. FESC-UNAM, 1991.
3. Maldonado Martínez, Adrián Alfonso. *Tratamiento Térmico de Acero Inoxidable tipo 304 y Acero Inoxidable tipo 316 para la Elaboración de un Electrodo de Estado Sólido Selectivo de protones*. Tesis de Licenciatura, I.Q. FESC-UNAM, 1992.
4. Samano Osuna, Rosalba Eurídice. *Aplicación de las Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable 316 para la Elaboración de Ocho Curvas de Valoración Acido-Base*. Tesis de Licenciatura, I.Q. FESC-UNAM, 1992.
5. Pineda Gaona, Esperanza. *Elaboración de dos Electrodo de Estado Sólido, uno Selectivo para Cloruros y otro a Yoduros*. Tesis de Licenciatura, I.Q. FESC-UNAM, 1991.
6. Reyes Colín, Miguel Angel. *Aplicaciones de las POSAI-316...*Tesis de Licenciatura, I.Q. FESC-UNAM, 1994.
7. Fedotiev, N.P. et. al.. Electropolido y Anodización de Metales. *Editorial Gustavo Gili*, 1987, Capitulo 1, 31-63.
8. West, John M. Corrosión y Oxidación. Fundamentos. *Editorial Limusa*, Capitulo 9, 125-135.
9. Woias, P., Koch, S. & Müller, E. An ISFET-FIA system for high precision pH recording. *Sensor and Actuators B*, 15-16, 1993, 68-74.
10. Paredón Delgado, Juan. Aplicación de los Métodos Electroquímicos a los Estudios de Corrosión. *TECNOLAB*, 1986, 23-37.
11. Willard, Howard H. et. al.. Métodos Instrumentales de Análisis. *Cia. Editorial Continental, S.A. de C. V.*, 1984, Capítulos 20-21, 613-667.
12. Harris, Daniel C. Análisis Químico Cuantitativo. *Grupo Editorial Iberoamericana, S.A. de C.V.*, 1992, Capitulo 15, 343-379.
13. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. Annual Book of ASTM STANDARDS 1989. Section 3 Metal test methods and Analytical Procedures. Volumen 3.2 Wear and Erosion, Metal Corrosion. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL 1988, U.S.A.
14. VanHoudt, Paulus et. al.. Iridium Oxide pH Microelectrode. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 40, 1992, Pp. 601-608

15. Kinoshita, E. et. al.. Polycrystalline and Monocrystalline Antimony, Iridium and Palladium as Electrode Material for pH-Sensing Electrodes. *Talanta*, Vol. 33, No. 2, pp 125-134, 1986.
16. Hitchman, Michael L. and Ramanathan, Subramaniam. Evaluation of Iridium Oxide Electrodes Formed by Potential Cycling as pH Probes. *Analyst*, January, 1988, Vol. 113.

**ANEXO I**



POTENCIAL VS. pH



Segunda valoración de  $H_3PO_4$  con NaOH seguida con un electrodo de POSAI-316 elaborado a 70°C.

VOLUMEN DE VAL.	E (mV)	pH
0 0	320	1 70
1 0	310	1 70
2 0	300	1 70
3 0	280	1 80
4 0	270	1 85
5 0	260	1 90
6 0	250	1 95
7 0	240	2 00
8 0	220	2 10
9 0	210	2 15
10 0	180	2 20
11 0	150	2 50
11 5	130	2 75
12 0	40	4 20
12 5	10	4 65
13 0	-20	4 90
13 5	-30	5 00
14 0	-40	5 05
15 0	-60	5 20
16 0	-70	5 25
17 0	-85	5 30
18 0	-95	5 40
19 0	-105	5 45
20 0	-120	5 50
21 0	-130	5 60
22 0	-150	5 90
23 0	-175	6 40
23 5	-200	6 75
24 0	-260	7 80
24 5	-305	8 75
25 0	-320	9 90
26 0	-330	8 95
27 05	-350	9 00
28 0	-350	8 95
29 0	-350	8 90
30 0	-360	8 85
31 0	-370	9 60
32 0	-380	9 90
33 0	-380	9 55
34 0	-390	9 65
35 0	-390	9 65
36 0	-395	9 70
37 0	-400	9 90
38 0	-400	10 00
39 0	-400	10 00
40 0	-410	10 50

Tabla no.1 Valoración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con  $\text{NaOH}$  seguida con un electrodo de POSAI-316 elaborado a 24°C.

$a = 385.5884 \text{ mV}$   
 $b = -81.2450 \text{ mV/pH}$   
 $r = -0.9913$

VOLUMEN DE VAL.	E (mV)	pH
0.0	550	4.50
1.0	540	4.70
2.0	535	4.90
3.1	530	5.10
4.0	520	5.30
5.0	520	5.20
6.0	510	4.70
7.0	500	5.00
8.0	495	5.20
9.0	490	5.40
10.0	480	5.55
11.0	470	5.75
12.0	460	6.00
13.0	450	6.20
14.0	430	6.60
15.0	380	7.40
16.0	290	9.10
17.0	270	9.50
18.1	250	9.80
19.0	240	10.00
20.0	230	10.20
21.0	225	10.40
22.0	220	10.55
23.0	210	10.70
24.0	205	10.80
25.0	195	11.00
26.0	180	11.15
27.0	180	11.30
28.0	170	11.50
29.0	150	11.85
30.0	120	12.40

Tabla no. 2 Primera valoración de  $H_3PO_4$  con NaOH seguida con un electrodo de POSAI-316 elaborado a 40°C.

a = 785.8333 mV  
b = -53.9085 mV/pH  
r = -0.9980

VOLUMEN DE VAL	E (mV)	pH
0.0	440	4.30
1.0	440	4.50
2.0	430	4.55
3.0	430	4.65
4.0	425	4.80
5.0	420	4.85
6.0	415	5.00
7.0	410	5.10
8.0	405	5.20
9.0	400	5.35
10.0	395	5.50
11.0	390	5.70
12.0	380	5.90
13.0	365	6.10
14.0	350	6.50
15.0	270	7.90
16.0	210	9.00
17.0	190	9.40
18.0	180	9.60
19.0	170	9.80
20.0	165	10.00
21.0	160	10.05
22.0	150	10.30
23.0	140	10.40
24.0	130	10.60
25.0	125	10.70
26.0	120	10.90
27.0	110	11.05
28.0	100	11.30
29.0	80	11.60
30.0	40	12.50

Tabla no. 3 Segunda valoración de  $H_3PO_4$  con NaOH seguida con un electrodo de POSAI-316 elaborado a  $40^\circ C$ .

a = 668.0276 mV  
b = -50.4889 mV/pH  
r = -0.9994

VOLUMEN DE VAL.	E (mV)	pH
3.0	690	1.90
4.0	685	1.95
5.0	680	2.00
6.0	680	2.10
7.0	670	2.20
8.0	670	2.25
9.0	660	2.35
10.1	660	2.45
11.0	650	2.55
12.0	640	2.70
13.0	630	2.80
14.0	620	3.00
15.0	605	3.35
16.0	550	4.40
17.0	470	5.90
18.0	450	6.20
19.1	440	6.40
20.0	430	6.60
21.0	420	6.70
22.0	420	6.85
23.0	410	7.00
24.0	400	7.10
25.0	400	7.20
26.0	390	7.30
27.0	390	7.45
28.0	375	7.60
29.0	365	7.90
30.0	350	8.10
31.0	330	8.40
32.0	295	8.95
33.0	240	10.10
34.0	150	11.10
35.0	130	11.40
36.0	115	11.60
37.0	105	11.70
38.0	100	11.80
39.0	90	11.90
40.0	85	12.00
41.0	80	12.10
42.0	70	12.20
43.0	70	12.30
44.0	60	12.35
45.0	60	12.40

Tabla no. 4 Primera valoración de  $H_3PO_4$  con NaOH seguida con un electrodo de POSAI-316 elaborado a 90°C.

a = 810.3499 mV  
b = -59.5044 mV/pH  
r = -0.9984

VOLUMEN DE VAL. (ml)	E (mV)	pH
0.0	540	1.80
1.2	540	1.90
2.0	535	1.90
3.0	530	2.00
4.0	530	2.05
5.0	252	2.15
6.0	520	2.20
7.0	510	2.30
8.0	505	2.40
9.0	500	2.50
10.0	495	2.60
11.0	485	2.70
12.0	475	2.85
13.0	460	3.05
14.0	440	3.35
15.1	400	4.15
16.0	310	5.85
17.0	295	6.30
18.0	285	6.50
19.0	275	6.70
20.0	270	6.90
21.0	260	7.00
22.0	255	7.15
23.0	250	7.30
24.0	240	7.40
25.0	235	7.50
26.0	230	7.65
27.1	215	7.70
28.0	205	8.00
29.0	190	8.30
30.0	170	8.70
31.0	70	10.50
32.0	40	11.10
33.0	25	11.40
34.0	10	11.60
35.0	0	11.70
36.0	-5	11.85
37.0	-10	11.85
38.0	-15	12.00
39.0	-25	12.10
40.0	-30	12.20
41.0	-35	12.25
42.0	-40	12.30
43.0	-40	12.40
44.0	-45	12.45
45.0	-50	12.50

Tabla no.5 Segunda valoración de  $H_3PO_4$  con NaOH seguida con electrodo de POSAI-316 elaborado a 90°C.

a = 635.7229 mV  
b = -54.3000 mV/pH  
r = -0.9996

VOLUMEN DE VAL (ml)	E (mV)	pH
0.0	470	2.50
1.0	480	2.50
2.0	485	2.55
3.0	475	2.60
4.0	470	2.60
5.0	470	2.65
6.0	465	2.70
7.0	465	2.75
8.0	420	2.80
9.0	435	2.90
10.0	430	3.00
11.0	425	3.10
12.0	425	3.20
13.0	420	3.35
14.0	410	3.55
15.0	400	3.90
16.0	335	5.25
17.0	280	6.35
18.0	265	6.70
19.0	255	6.90
20.0	250	7.05
21.0	240	7.20
22.0	235	7.35
23.0	230	7.45
24.0	230	7.55
25.0	225	7.70
26.0	220	7.80
27.0	215	7.90
28.0	205	8.10
29.0	200	8.25
30.0	190	8.45
31.0	170	8.70
32.0	100	9.95
33.0	30	11.15
34.0	10	11.50
35.0	-10	11.75
36.0	-15	11.90
37.0	-20	12.00
38.0	-30	12.15
39.0	-35	12.25
40.0	-40	12.30
41.0	-45	12.40
42.0	-50	12.50
43.0	-50	12.50
44.0	-50	12.50
45.0	-55	12.60

Tabla no. 6 Tercera valoración de  $H_2PO_4$  con NaOH seguida con un electrodo de POSAI-316 elaborado a 90°C.

a = 602.3479 mV  
b = -51.3007 mV/pH  
r = -0.9976

VOLUMEN DE VAL	E (mV)	pH
0.0	700	1.70
1.0	700	1.70
2.0	700	1.70
3.0	700	1.70
4.0	700	1.70
5.0	695	1.75
6.0	690	1.80
7.0	690	1.85
8.0	680	1.90
9.0	675	2.00
10.0	670	2.05
11.0	665	2.15
12.0	660	2.30
13.0	650	2.40
14.0	635	2.65
15.0	610	3.05
16.0	520	4.80
17.0	480	5.45
18.0	460	5.75
19.0	445	5.95
20.0	430	6.10
21.0	425	6.20
22.0	420	6.35
23.0	410	6.50
24.0	405	6.60
25.0	400	6.70
26.0	390	6.80
27.0	390	6.90
28.0	370	7.10
29.0	360	7.30
30.0	340	7.50
31.0	310	8.10
32.0	185	9.80
33.0	160	10.30
34.0	140	10.60
35.0	135	10.75
36.0	125	10.80
37.0	115	11.00
38.0	110	11.10
39.1	100	11.20
40.0	90	11.25
41.0	90	11.30
42.1	85	11.40
43.0	80	11.40
44.0	75	11.50
45.0	70	11.50

Tabla no 7 Primera valoración de  $H_2PO_4^-$  con  $NaOH$  seguida de un electrodo de POSA1-316 elaborado a  $70^\circ C$ .

a = 808.8223 mV  
b = -62.8878 mV/pH  
r = -0.9993



VOLUMEN DE VAL.	E (mV)	pH
0 0	660	1.70
1 0	660	1.70
2 0	660	1.70
3 0	655	1.70
4 0	650	1.70
5 0	650	1.75
6 0	640	1.80
7 0	640	1.85
8 0	630	1.90
9 0	625	2.00
10 0	620	2.05
11 0	610	2.15
12 0	600	2.25
13 0	590	2.40
14 0	575	2.60
15 0	555	3.00
16 0	480	4.50
17 0	430	5.40
18 0	420	5.70
19 0	405	5.90
20 0	390	6.05
21 0	390	6.20
22 0	380	6.30
23 0	375	6.40
24 0	370	6.50
25 0	365	6.65
26 0	360	6.75
27 0	350	6.90
28 0	340	7.00
29 0	330	7.20
30 0	320	7.45
31 0	295	7.85
32 0	205	9.50
33 0	165	10.20
34 0	135	10.50
35 0	125	10.70
36 0	120	10.80
37 0	115	10.95
38 0	110	11.00
39 0	100	11.10
40 0	95	11.20
41 0	90	11.30
42 0	90	11.35
43 0	85	11.40
44 0	80	11.45
45 0	75	11.50

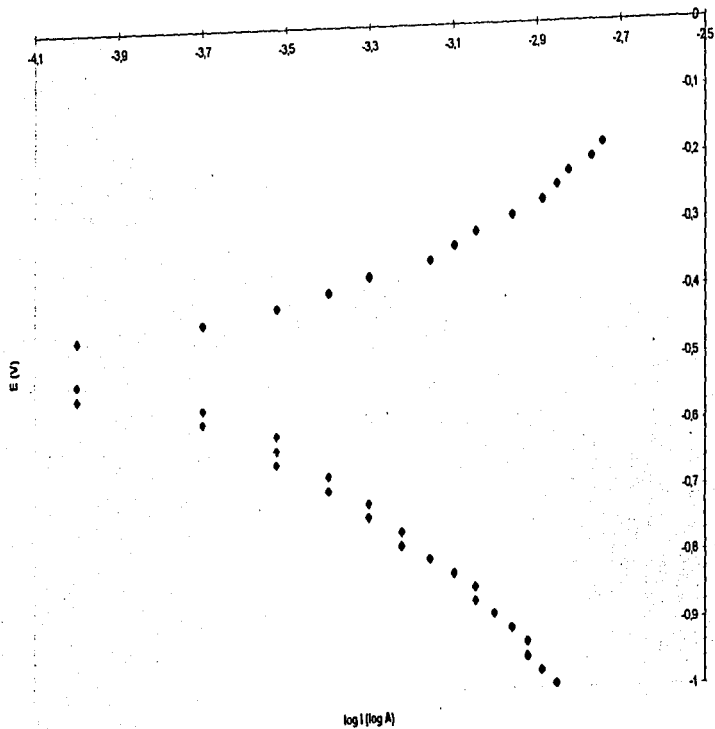
Tabla no. 8 Segunda valoración de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  con  $\text{NaOH}$  seguida con un electrodo de POSAI-316 elaborado a  $70^\circ\text{C}$ .

a = 743.5849 mV  
b = -87.6312 mV/pH  
r = -0.9994

**ANEXO II**

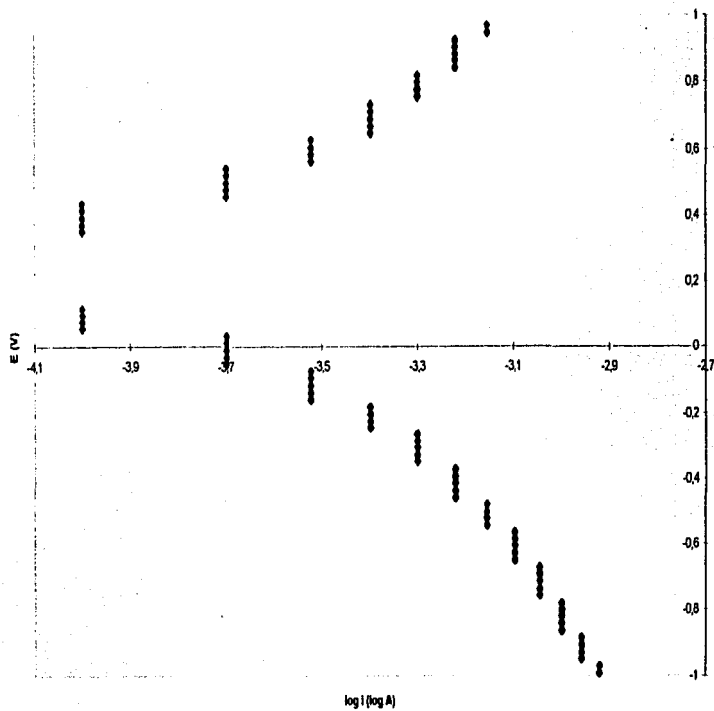
GRAFICA 1

POTENCIODINAMICA No. 1 ACERO 1010



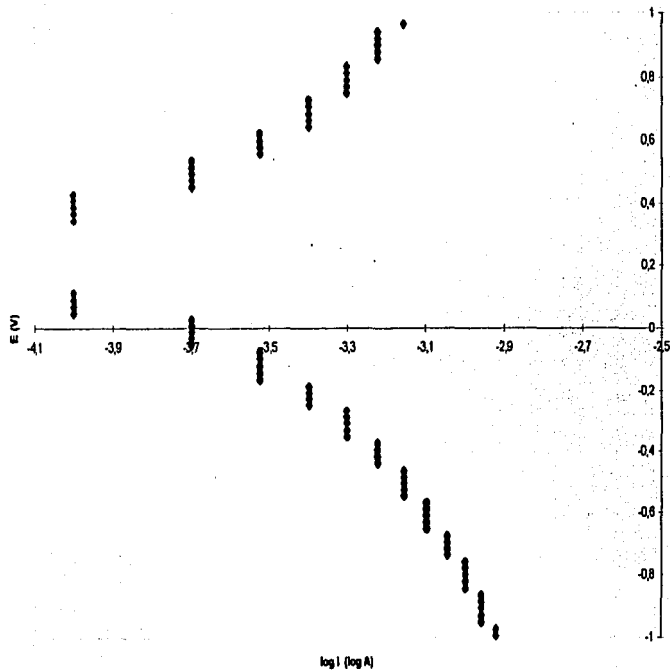
GRAFICA 2

POTENCIODINAMICA No. 1 AC. INOX. 316



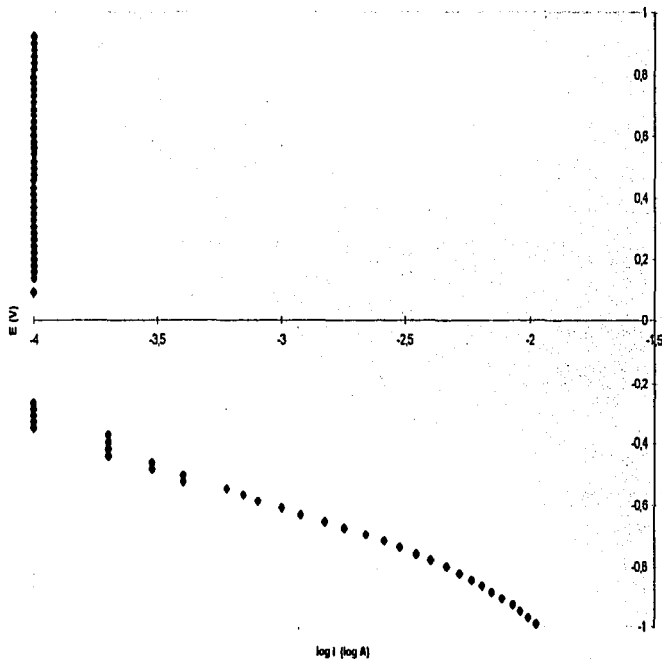
GRAFICA 3

POTENCIODINAMICA No. 1 (24°C)



# GRAFICA 4

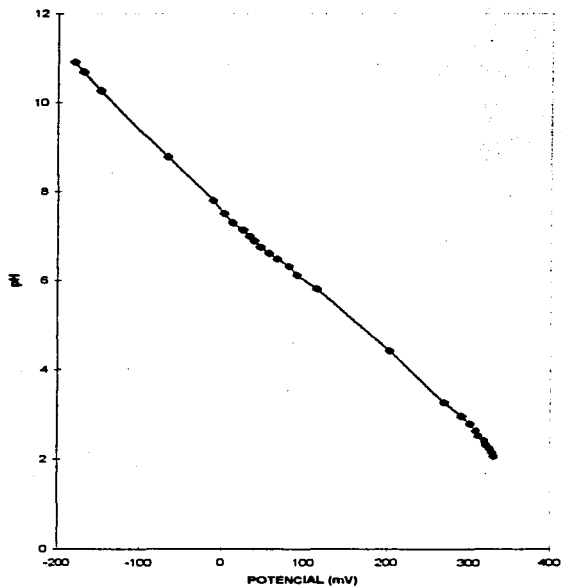
POTENCIODINAMICA No. 1 (40°C)



**ANEXO III**

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

### POTENCIAL VS. pH



Primera valoración de Acido Fosfórico con Hidróxido de Sodio seguida con electrodo de POSAI-316 (70°C)



VOLUMEN DE VAL.	E(mV)	pH
3.0	330	2.06
4.0	328	2.15
5.0	325	2.23
6.0	320	2.32
7.0	318	2.41
8.0	310	2.52
9.0	307	2.64
10.0	300	2.79
11.0	290	2.96
12.0	270	3.27
13.0	202	4.42
14.1	115	5.81
15.0	90	6.12
16.0	80	6.32
17.1	65	6.49
18.0	55	6.61
19.0	45	6.75
20.0	38	6.89
21.0	32	7.00
22.0	25	7.13
23.0	12	7.30
24.0	2	7.50
25.0	-12	7.80
26.1	-67	8.78
27.0	-150	10.27
28.0	-170	10.69
29.0	-180	10.91

Tabla no. 1 Primera valoración de Acido Fosfórico con Hidróxido de Sodio seguida con electrodo de POSAI-316 (70°C)

a = 459.2493 mV.

b = -59.94301 mV/pH.

r = -0.99914

VOLUMEN DE VAL.	E(mV)	pH
5.0	375	2.23
6.0	370	2.32
7.0	365	2.41
8.0	360	2.53
9.0	357	2.64
10.0	350	2.79
11.0	340	2.97
12.0	320	3.26
13.0	275	4.11
14.0	180	5.75
15.0	157	6.10
16.0	145	6.32
17.0	135	6.47
18.0	128	6.61
19.0	120	6.75
20.0	112	6.86
21.0	108	6.99
22.0	100	7.11
23.0	90	7.28
24.0	80	7.47
25.0	62	7.72
26.0	28	8.32
27.0	-80	10.10
28.0	-110	10.61
29.0	-128	10.87

Tabla no. 2 Segunda valoración de Acido Fosfórico con Hidróxido de Sodio seguida con electrodo de PCSAI-316 (70°C).

a = 509.8436 mV.  
b = -58.03320 mV/pH.  
r = -0.99977.

VOLUMEN DE VAL.	E(mV)	pH
4.0	362	2.13
5.0	360	2.21
6.1	358	2.30
7.0	356	2.40
8.0	350	2.50
9.0	342	2.63
10.0	335	2.76
11.0	322	2.96
12.0	305	3.26
13.0	240	4.35
14.0	150	5.77
15.0	125	6.10
16.0	112	6.30
17.0	102	6.46
18.0	95	6.61
19.0	88	6.74
20.0	80	6.85
21.0	72	6.99
22.1	68	7.11
23.0	58	7.26
24.0	45	7.45
25.0	28	7.73
26.0	-10	8.28
27.0	-115	10.13
28.0	-142	10.66
29.0	-160	10.86

Tabla no. 3 Tercera valoración de Acido Fosfórico con Hidroxido de Sodio seguida con electrodo de POSAI-316 (70°C).

a = 499.2136 mV.  
b = -80.87500 mV/pH.  
r = -0.99979.

VOLUMEN DE VAL.	E(mV)	pH
5.0	390	2.25
6.0	380	2.34
7.0	378	2.45
8.1	375	2.56
9.0	369	2.67
10.0	362	2.82
11.0	348	3.03
12.0	325	3.40
13.0	225	5.07
14.0	172	5.90
15.0	155	6.18
16.0	142	6.39
17.0	132	6.53
18.1	125	6.68
19.0	120	6.80
20.0	110	6.93
21.0	102	7.04
22.0	93	7.20
23.0	85	7.38
24.0	71	7.60
25.0	50	7.99
26.0	-58	9.82
27.0	-100	10.54
28.0	-110	10.82
29.0	-120	11.02

Tabla no. 4 Cuarta valoración de Acido Fosfórico con Hidroxido de Sodio seguida con electrodo de POSAI-318 (70°C).

a = 522.9259 mV.  
b = -59.12520 mV/pH.  
r = -0.99973.

VOLUMEN DE VAL.	E(mV)	pH
3.0	390	2.08
4.0	365	2.16
5.0	382	2.24
6.0	378	2.33
7.0	375	2.43
8.0	370	2.54
9.0	365	2.66
10.0	358	2.81
11.0	343	3.04
12.0	320	3.41
13.0	218	5.15
14.0	170	5.91
15.0	151	6.18
16.0	138	6.39
17.0	128	6.52
18.0	120	6.65
19.0	112	6.79
20.0	103	6.92
21.0	93	7.03
22.0	85	7.18
23.0	75	7.35
24.0	60	7.60
25.0	38	7.97
26.0	-70	9.78
27.0	-118	10.53
28.0	-135	10.81
29.0	-142	11.00
30.0	-150	11.14

Tabla no. 5 Quinta valoración de Acido Fosfórico con Hidroxido de Sodio seguida con electrodo de POSAI-318 (70°C).

a = 522.7018 mV.  
b = -60.58248 mV/pH.  
r = -0.99979.

VOLUMEN DE VAL.	E(mV)	pH
3.0	380	2.07
4.0	385	2.15
5.0	380	2.23
6.0	377	2.31
7.0	371	2.41
8.0	365	2.53
9.0	358	2.65
10.0	347	2.79
11.0	332	3.00
12.0	272	3.37
13.0	188	5.05
14.0	143	5.85
15.0	128	6.16
16.0	115	6.36
17.0	108	6.51
18.0	100	6.65
19.0	91	6.79
20.0	83	6.91
21.0	79	7.03
22.0	70	7.17
23.0	60	7.34
24.0	45	7.57
25.1	22	7.98
26.0	-80	9.65
27.0	-130	10.50
28.0	-143	10.80
29.0	-153	11.00
30.0	-182	11.14

Tabla no. 6 Sexta valoración de Acido Fosfórico con Hidroxido de Sodio seguida con electrodo de POSAI-316 (70°C).

$a = 514.4114 \text{ mV.}$   
 $b = -61.62428 \text{ mV/pH.}$   
 $r = -0.99940.$