



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRODOS POSAI-316 EN PRESENCIA DE CLORUROS

203939

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTA: JOSE DE JESUS BUCIO GARCIA

ASESOR: M. EN C. JOSE DE JESUS PEREZ SAAVEDRA.



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.

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



ASUNTO VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

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

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

la tesis: Comportamiento de los Electrodo POSAI-316 en Presencia
de Cloruros

que presenta el pasante: José de Jesús Rucio García
con número de cuenta: 9650868-6 para obtener el título de
Ingeniero Químico

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

A T E N D I E M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 21 de septiembre de 2000

PRESIDENTE	<u>I.O. Gloria Borjón Anan</u>	
VOCAL	<u>I.O.M. Rafael Samperó Morales</u>	
SECRETAR O	<u>M. en C. José de Jesús Pérez Saavedra</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dra. Adriana Morales Pérez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>M. en C. Ines Nicolas Vázquez</u>	

Dedicatorias

A mis padres José de Jesús Bucio Ramírez y Leticia García García por la educación, ayuda e inspiración que me han brindado durante toda mi vida.

Gracias, Mamá y Papá

A mi madre Estela Bucio Ramírez por tratarme como su hijo, así como por todo su cariño y cuidados que nunca han faltado.

Gracias, Mamá

A Isabel Pérez Gavilán Paz, por ser para mi un apoyo invaluable, así como el motivo e inspiración para sobrellevar todos los momentos difíciles que hasta ahora se han presentado.

Te amo Isabel, Gracias

A mis Hermanas Imelda y Leticia, por todo su apoyo y comprensión en todo momento.

Gracias Imelda y Lety

Al M. en C. José de Jesús Pérez Saavedra, en reconocimiento a su paciencia y dedicación como asesor del presente trabajo.

Gracias Chucho

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme dado la oportunidad de realizar dentro de ella mis estudios, así como por brindarme la oportunidad de conocer a algunas de las personas más importantes en mi vida.

A la Cátedra de Métodos Analíticos, por todo el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

A Fundación UNAM, por el apoyo económico brindado por medio del Programa de Becas para Tesis de Licenciatura.

A todos mis Maestros por todas sus invaluable enseñanzas, tanto académicas como personales.

A todos mis amigos, por todo el apoyo, alegría y comprensión que me han dado.

A mis sinodales, por su tiempo y dedicación en sus apreciables correcciones al presente trabajo.

ÍNDICE

Resumen	1
---------------	---

Capítulo 1. Introducción

1.1.0 Análisis Instrumental	2
1.2.0 Celdas electroquímicas.....	2
1.3.0 Equilibrio Electroquímico.....	3
1.4.0 Electrodos.....	6
1.4.1 Electrodos de Referencia.....	6
1.4.2 Electrodos Indicadores.....	8
1.4.3 Electrodo de Vidrio.....	9
1.4.4 Electrodos de Estado Sólido.....	13
1.4.5 Electrodos de Película de Óxido Sobre Acero Inoxidable 316.....	16
1.4.6 Electrodos POSAI como electrodos indicadores de Óxido Reducción.....	19
1.4.7 Electrodos POSAI-316 elaborados por electropulido.....	20

Capítulo 2. Objetivos

2.1.0 Corrosión de los Aceros Inoxidables.....	22
2.2.0 Objetivos planteados.....	24

Capítulo 3. Metodología Experimental.

3.1.0 Materiales y Reactivos Utilizados.....	25
3.2.0 Elaboración de los Electrodos POSAI-316.....	26
3.2.1 Elaboración del electrodo de estado sólido a partir de acero inoxidable 316.....	26
3.2.2 Elaboración de dos electrodos EPOSAI-316 a partir de acero inoxidable 316, por electropulido.....	27
3.3.0 Determinación de la interferencia de los iones cloruro en los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316.....	28
3.3.1 Determinación de la interferencia de los iones cloruro en los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como indicadores de pH.....	28
3.3.2 Determinación de la interferencia de los iones cloruro en los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como electrodos indicadores de óxido reducción.....	31

Capítulo 4. Resultados

4.1.0 Respuesta de los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como indicadores de pH en presencia de iones cloruro.....	33
--	----

4.1.1 Respuesta del electrodo POSAI-316 como indicador de pH en presencia de iones cloruro.....	34
4.1.2 Resultados del electrodo EPOSAI-316-10 como indicador de pH en presencia de iones cloruro.....	39
4.1.3 Respuesta del electrodo EPOSAI-316-05 como indicador de pH en presencia de iones cloruro.....	44
4.2.0 Respuesta de los Electrodo POSAI-316 y EPOSAI-316 como indicadores de óxido/reducción en presencia de iones cloruro.....	49
4.2.1. Respuesta del electrodo POSAI-316 como indicador de óxido reducción en presencia de iones cloruro.....	49
4.2.2 Respuesta del electrodo EPOSAI-316-10 como indicador de óxido reducción en presencia de iones cloruro.....	52
4.2.3 Respuesta del electrodo EPOSAI-316-05 como indicador de óxido reducción en presencia de iones cloruro.....	55

Capítulo 5. Análisis de Resultados

5.1.0 Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad de los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como electrodos indicadores de pH.....	58
5.1.1 Efecto de los Iones Cloruro en la funcionalidad del electrodo POSAI-316 como electrodo indicador de pH.....	59
5.1.2 Efecto de los Iones Cloruro en la funcionalidad del electrodo EPOSAI-316-10 como electrodo indicador de pH.....	60
5.1.3 Efecto de los Iones Cloruro en la funcionalidad del electrodo EPOSAI-316-05 como electrodo indicador de pH.....	61
5.2.0 Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad de los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como electrodos indicadores de Óxido Reducción	62
5.2.1 Efecto de los Iones Cloruro en la funcionalidad del electrodo POSAI-316 como electrodo indicador de Óxido Reducción.....	62
5.2.2 Efecto de los Iones Cloruro en la funcionalidad del electrodo EPOSAI-316-10 como electrodo indicador de Óxido Reducción.....	62
5.2.3 Efecto de los Iones Cloruro en la funcionalidad del electrodo EPOSAI-316-05 como electrodo indicador de Óxido Reducción.....	63

Capítulo 6. Conclusiones.....64

Anexo.....66

Bibliografía.....67

Resumen

El presente trabajo pretende ser un estudio sobre el comportamiento de los electrodos de Película de Óxido Sobre Acero Inoxidable 316 (POSAI-316) en presencia de iones cloruro, utilizando dichos electrodos como indicadores de óxido-reducción y de pH.

Dentro de dicho estudio se analizó el funcionamiento de tres electrodos, el primero elaborado por tratamiento químico convencional, el segundo por electropulido de 10 minutos y el tercero por electropulido de 5 minutos.

Para evaluar el comportamiento de los electrodos como indicadores de pH se realizaron varias valoraciones de ácido fosfórico con hidróxido de sodio, en las cuales se variaba la concentración de NaCl en un intervalo de 10^{-4} M a 0.5 M.

Posteriormente se evaluó el funcionamiento de los electrodos como indicadores de óxido reducción, realizando varias valoraciones de sulfato ferroso amoniacal con sulfato cérico amoniacal, usando una concentración de iones cloruro en el medio 10^{-3} y 0.5 M.

De acuerdo con las valoraciones realizadas se concluyó que, tanto para óxido reducción como para pH, el comportamiento de los electrodos deja de ser Nernstiano a una concentración de 0.5 M de NaCl. El efecto de los iones cloruro se observa en un intervalo de pH (4.5 a 8 aproximadamente) en que el potencial medido por los electrodos de acero se mantiene constante en valores entre 0.05 y 0.1 V. Cabe mencionar que para el caso específico de las valoraciones realizadas en el presente estudio los puntos de equivalencia no se vieron modificados.

De esta forma se comprueba que los electrodos POSAI-316 pueden ser utilizados de manera confiable en un intervalo de concentraciones de iones cloruro entre 0.0 y 0.4 M.

Capítulo 1. Introducción

1.1.0 Análisis Instrumental.

A medida de que se pueden comprender mejor los procesos químicos o bioquímicos, se hace evidente la importancia de controlar de una manera más confiable las variables que controlan dichos procesos, una de las variables más importantes es el pH de las soluciones. Las mediciones de pH son indispensables en una gran variedad de procesos industriales, clínicos, ambientales y alimenticios.

Debido a su importancia es necesario contar con métodos precisos, confiables y flexibles que permitan determinar el pH en una gran variedad de condiciones, hasta la fecha se han realizado innumerables estudios acerca de métodos óptimos para determinar esta variable. [46]

Aunque en hasta la fecha se han desarrollado métodos alternativos para la determinación de pH, los métodos más usados para este fin son los potenciométricos, los cuales están basados en las diferencias de potencial registradas en celdas electroquímicas.

1.2.0 Celdas Electroquímicas

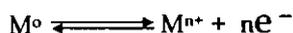
El paso de una corriente eléctrica directa constante entre un conductor metálico y una solución electrolítica, se registra mediante el intercambio de electrones. En una celda galvánica, el intercambio es espontáneo y se origina en reacciones químicas que se registran en la superficie del conductor.

Para lograr un circuito eléctrico completo a través de una solución, se requieren dos conductores para que los electrones se reúnan en uno y sean liberados en el otro, además de una solución electrolítica, ya que la conducción de tipo electrolítico no ocurrirá a menos de que los iones del electrolito se puedan mover libremente. Por consiguiente, la conducción electrolítica es exhibida principalmente por sales fundidas y por soluciones acuosas de electrolitos.

El arreglo anterior recibe el nombre de celda galvánica en el caso de que las reacciones ocurridas en ella sean espontáneas o celdas de electrólisis en caso de que sean inducidas externamente.

1.3.0 Equilibrio Electroquímico.

Un sistema en el cual un metal M^0 está en contacto con una solución que contiene sus iones M^{n+} , se denomina *Electrodo*, es decir un sistema con un conductor electrónico (Metal) y un conductor iónico (solución), en este sistema se establece un equilibrio dinámico de transferencia de masa y carga, del electrodo a la solución y del ion en solución al metal, de acuerdo al siguiente equilibrio [17].



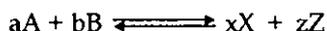
En el equilibrio anterior M^0 es el reductor, es decir el metal en el electrodo que es capaz de perder uno o varios electrones para integrarse a la solución electrolítica en forma iónica; M^{n+} es la especie oxidante que se encuentra en la solución que puede integrarse al metal aceptando un número "n" de electrones.

La dirección de la transferencia neta de masa en un electrodo, se debe a la fase con la energía libre más grande a la más pequeña, dicha reacción prosigue hasta que se alcanza el equilibrio. [20]

En 1889 Walther Nernst (1864-1941) desarrolló la ecuación que define teóricamente el potencial de un electrodo en equilibrio, basándose en el cambio de energía libre estándar para una reacción química, expresado como sigue [20]:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303RT \log (K_{eq}) \quad (1-1)$$

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



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

$$K_{eq} = \frac{(a_x)^x(a_z)^z}{(a_A)^a(a_B)^b} \quad (1-2)$$

En donde a es la actividad de cada una de las especies involucradas en la reacción, para efectos del presente estudio el numerador de la constante de equilibrio debe comprender las especies de la parte oxidante de la reacción. La actividad de cada sustancia está elevada a una potencia igual al coeficiente estequiométrico de esa sustancia en la ecuación química balanceada. El término de actividad será sustituido, en este caso por el de concentración molar, cambio válido para concentraciones analíticas de las especies.

Tomando otra definición de la energía libre de Gibbs (Ec. 1-3)

$$\Delta G = -n FE \quad (1-3)$$

Sustituyendo la ecuación 1-3 en la ecuación 1-1, obtenemos

$$-nFE = -nFE^\circ + 2.303 RT \log (K_{eq}) \quad (1-4)$$

dividiendo la ecuación 1-4 entre $-nF$ obtenemos:

$$E = E^\circ + \frac{2.303 RT}{nF} \log (K_{eq}) \quad (1-5)$$

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

$$E = E^\circ + \frac{0.05916}{n} \log \frac{(a_{ox})^a}{(a_{RED})^b} \quad (1-6)$$

La ecuación anterior es la base del funcionamiento de la mayor parte de los dispositivos potenciométricos utilizados en la actualidad, como es el caso de los electrodos utilizados en el presente estudio.

1.4.0 Electrodo

Cuando se mide la fuerza electromotriz (fem) en una celda galvánica, el interés no se centra en la celda misma, sino en sus partes; un electrodo de referencia o media celda y un electrodo indicador o media celda, como ya se mencionó el término electrodo se utiliza para el conductor y la solución que lo rodea, con la que el conductor está en equilibrio.

Existe una clasificación general de los electrodos de acuerdo al mecanismo por el cual proporcionan una medida del potencial en una celda, la cual comprende las siguientes tres categorías:

- *Electrodos de Primer Tipo:* Son utilizados para determinar la actividad del catión derivado del metal del electrodo.
- *Electrodos de Segundo tipo:* Se utilizan para determinar la actividad de un anión con el que el catión del metal forma un precipitado o un ion complejo estable
- *Electrodos de Tercer Tipo:* Dan respuesta a un catión diferente del catión del metal.

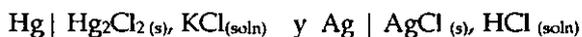
1.4.1 Electrodo de Referencia.

La media celda de referencia implica el potencial contra el cual se va a medir el potencial de interés . Deben tenerse en cuenta varios requisitos para seleccionar una media celda de referencia. Los siguientes son algunos de ellos:

- Reproducibilidad de respuesta sin una preparación o ensamblaje complicados
- Un coeficiente de temperatura reducido de la fem
- Posibilidad de uso con un puente saturado de KCl
- Consistencia de la medida del potencial con el tiempo.

Los electrodos de segundo tipo son los que generalmente satisfacen estos requisitos. Estos electrodos están integrados por un núcleo metálico cubierto con una capa de una de sus sales ligeramente solubles. Rodeando esta parte se encuentra comúnmente, una solución de una sal o ácido solubles que tengan el mismo anión [17].

En la práctica, los electrodos de referencia que se usan con más frecuencia son el de calomel y el de plata/cloruro de plata . Estos se representan, respectivamente mediante el simbolismo:



En la figura 1-1 se ilustra la construcción de un electrodo de calomel. Las concentraciones de solución de KCl en el electrodo de calomel, varían en saturación de (0.1 M a 3.5 M) y los potenciales de los electrodos complementarios varían entre + 0.3337 V y + 0.2415 a 25° C. En la mayor parte de los casos estos electrodos son usados con puentes salinos de KCl [41].

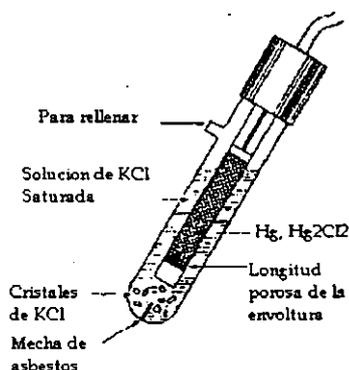


Figura 1-1, Electrodo típico de calomel.

1.4.2 Electrodo Indicadores

La concentración de muchos iones de metales puede determinarse o seguirse, durante una reacción, mediante el uso de un electrodo diseñado con un pequeño trozo del mismo metal. Los metales nobles son los electrodos indicadores más versátiles. Los pares de óxido/reducción en los que tanto los miembros oxidados como los reducidos son fácilmente solubles, proporcionan fuerzas electromotrices reproducibles con platino u oro. Por ejemplo, el platino es el metal que generalmente se emplea para formar un electrodo de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o H_2/H^+ .^[39]

La mayoría de los otros electrodos indicadores importantes se clasifican ya sea en la categoría de membrana o en electrodos de segundo tipo. El electrodo de vidrio es el representativo principal de los primeros y su uso es de tal importancia para determinaciones de iones de hidrógeno, que se estudiará por separado en la siguiente sección. Mientras que algunos electrodos de segundo tipo tienen una aplicación considerable en la determinación de cationes, la mayoría son de interés debido a que permiten hacer mediciones del anión de la sal ligeramente soluble. En la tabla 1-1 se proporcionan varios tipos de electrodos indicadores así como sus aplicaciones ^[41].

Tabla 1-1, Varios tipos de Electrodo Indicadores ^[41].

Designación	Composición	Sensibilidad	Ejemplo de Reacción Ecuación
Metal Noble	Pt o Au	Cualquier ion del par iónico de óxido reducción	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
Metal	Metal no Noble	Ion del metal	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$
Vidrio	Hg, Hg_2Cl_2 , HCl 0.1 M o Ag, AgCl, HCl 0.1 M Membrana de Vidrio	H^+	Adsorción H^+ ($\text{AgCl} \downarrow + 1e^- \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$)
Gas	Pt, gas, solución de sal o ácido con iones del gas	Ion del gas (anión o catión)	$\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + e^-$
Segundo tipo	Metal M, sal insoluble del metal MX, solución de HX o sal soluble QX en concentración C	X^- , M^{n+} , H^+ ó Q^{m+}	$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

1.4.3 Electrodo de Vidrio

Los electrodos indicadores que responden directamente a la actividad iónica del hidrógeno, son importantes para la determinación de ácidos y bases, puesto que por definición el $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, en donde a_{H^+} es la actividad de los iones hidrógeno en la solución, un electrodo sensible a los iones de hidrógeno dará una fem que está relacionada con el pH de la manera siguiente:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3026 RT}{F} \text{pH} \quad (1-7)$$

Aunque el electrodo normal de hidrógeno es, en realidad, el estándar primario para determinaciones de pH, raramente se usa en trabajos rutinarios. El platino finamente dividido de su superficie platinizada, tiende a adsorber sustancias orgánicas y con frecuencia cataliza reacciones indeseables. Además de que existe la posibilidad de depósito de material electroactivo en la superficie [38].

Puede construirse un electrodo indicador versátil de pH para soluciones acuosas, encerrando un electrodo de referencia dentro de una membrana delgada de vidrio de composición apropiada que contiene además una solución ácida, lo que recibe el nombre de electrodo de vidrio. Simbólicamente puede representarse como [38,41]:

Electrodo interior de Referencia en Sol. Ácida | Vidrio | Solución de Prueba

en donde las dobles líneas verticales indican las superficies de las membranas. En la figura 1-2 se describe un diseño común. En general los tipos de vidrio que tienen una respuesta adecuada son higroscópicos y pertenecen a la variedad de vidrio suave.

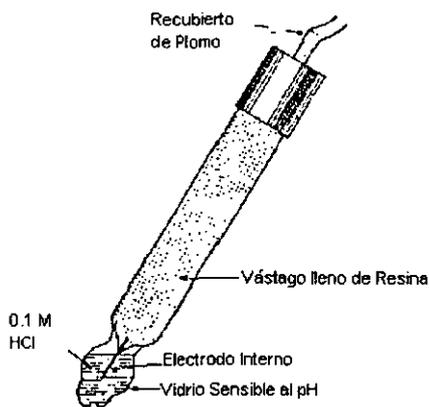


Figura 1-2. Electrodo de vidrio convencional^[46]

Se ha demostrado que la presencia de agua es esencial para el funcionamiento de este electrodo. Una vez que éste ha sido humedecido debidamente, puede utilizarse brevemente en un medio no acuoso. En este medio responde también a los iones de H^+ ; pero esta medida no es necesariamente el pH.^[46]

Se han formulado vidrios que respondan a otros iones que no sean los de H^+ (como a los metales alcalinos) y algunos están siendo producidos comercialmente. El elemento más importante en la respuesta de este tipo de electrodos es la membrana que parece actuar como un dispositivo de intercambio de iones. Cuando el electrodo se sumerge en una solución, el vidrio absorbe agua hacia su red de silicato. Después de la hidratación de los iones del metal alcalino y algunos de los lugares iónicos de la red de silicato, puede registrarse un intercambio de iones en una escala limitada con la solución externa. Algunos de los iones de hidrógeno de la solución penetran en la capa de la superficie y se liberan iones de sodio. No participan otros cationes externos; excepto en concentraciones muy reducidas de iones de H^+ , los protones atraviesan la doble capa limítrofe de iones,

con mayor facilidad que cualquier otro ion positivo. De esta manera, se desarrolla una diferencia de potencial que depende de la actividad de los iones de hidrógeno en la interfase exterior vidrio-solución. El total de potencial del electrodo es la suma algebraica de la fem de la referencia interior, la diferencia de potencial constante en la superficie interior de la membrana y la diferencia de potencial variable en la superficie externa. El potencial de asimetría inferior, puede considerarse como parte de los potenciales en la superficie interior y exterior de la membrana. Se ha demostrado que los aniones no tienen ningún efecto en la respuesta. De la misma manera la presencia de materiales orgánicos, oxidantes o reductores fuertes, coloides o un medio viscoso, así como la operación de una variedad de otras fuentes comunes de perturbaciones de los electrodos, carecen de efecto [7, 38, 41].

Las membranas delgadas y húmedas que se usan en los electrodos de vidrio, tienen una resistencia tan elevada (de 100 a 1000 M Ω a 25° C), que se introducen problemas especiales de medición. La corriente obtenida de una celda con un electrodo de vidrio debe obtenerse en niveles por debajo de 10⁻¹¹ y 10⁻¹² A, si se desea evitar errores en la fem determinada, cuando éstas sean superiores a 1 mV. Debe hacerse notar también que la resistencia de un vidrio aumenta conforme disminuye la temperatura. Por esta razón es peligroso el uso del electrodo a temperaturas inferiores para las cuales se ha diseñado ya que la observación de pH tendrá un valor incierto [41] para el caso de temperaturas altas, el electrodo de vidrio falla a temperaturas alrededor de los 100° C [12].

Generalmente son necesarias varias horas de humedecimiento, a fin de asegurarse de que el electrodo de vidrio seco haya adsorbido una cantidad equilibrada de agua. Las mediciones que se hacen después de este tratamiento no deben mostrar más que una pequeña fluctuación en la respuesta, sobre un periodo de varias horas. Este tipo de preparación debe contrastar con el uso de electrodos

diseñados para dar resultados de precisión moderada, después de una inmersión de sólo un minuto [38].

Es fácil que existan desviaciones de la respuesta ideal. Si existe una gran concentración de iones de un metal alcalino con un pH elevado, la actividad del agua es reducida, la temperatura de la solución es demasiado alta o si la exposición a la solución se prolonga indefinidamente, puede obtenerse una respuesta no ideal.

La fuente principal de desviación del electrodo de vidrio es el error alcalino, este consiste en la detección de otros cationes en la solución, generalmente Sodio, La presencia de estos cationes provoca que el electrodo de vidrio registre valores de pH menores a los reales. Dicho error se ve incrementado de manera directa con la concentración del catión interferente. [46]

Los vidrios de óxido de litio (Li_2O) son mucho menos sensibles a los iones de Na^+ y en la actualidad tienen una aplicación muy generalizada en los electrodos de vidrio para soluciones alcalinas. Hasta un pH de 11 o 12, su respuesta bastante precisa a ± 0.01 de unidad de pH, dependiendo también de la precisión del potenciómetro utilizado[41].

A valores de pH inferiores a 1 en donde la actividad del agua desciende bastante de la unidad, el electrodo de vidrio indica un pH superior al valor real. Puesto que este tipo de medios tienden a deshidratar el vidrio y alterar más aún la respuesta a los iones H^+ . Las temperaturas elevadas, la exposición prolongada y las soluciones de pH elevado, producen un deterioro gradual en la superficie sensible del electrodo y puede por tanto dar repuestas erróneas.

El electrodo de vidrio es el más ampliamente usado en las determinaciones tradicionales de pH, sin embargo, además de los errores ya mencionados, su

resistencia mecánica, su elevado costo y su poca flexibilidad para realizar mediciones en tamaños y posiciones distintas a las convencionales, son desventajas considerables de este dispositivo. [13,30]

1.4.4 Electrodo de Estado Sólido

Debido a las desventajas ya mencionadas del electrodo de vidrio, en los últimos 20 años se han desarrollado nuevos dispositivos electroquímicos para sustituir el electrodo de vidrio para realizar las mediciones de pH, estos dispositivos están basados en electrodos formados por un metal en contacto con su óxido, para ello el metal debe tener un comportamiento adecuado para resistir el ataque de las soluciones usadas sobre un rango útil de pH, su óxido debe ser conductor eléctrico y capaz de alcanzar el equilibrio sin presentar una disolución apreciable [17].

Hasta la fecha se han usado gran cantidad de metales con los mismos fines, entre ellos TiO_2 [37,30], RuO_2 [23,30], SnO_2 [18,37,30], TaO_2 [18], OsO_2 [18], PdO_2 [30], PtO_2 [18], CoO_2 [30], IrO_2 [10,12,24,23,30,42] etc. además del acero inoxidable 316 [1, 2, 6, 16, 17, 22, 25, 27, 28, 32, 33, 35].

El electrodo más exitosamente usado en las investigaciones realizadas hasta la fecha es el electrodo basado en óxido de iridio (IrO_2) este electrodo ha mostrado ser estable en soluciones acuosas hasta 200°C mientras que el electrodo de vidrio deja de ser útil en las cercanías de 100°C . Los electrodos de IrO_2 pueden ser preparados por oxidación electroquímica de un alambre de iridio, por dispersión de O_2 en plasma reactivo, por descomposición térmica de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o por oxidación térmica de una película de Iridio/Carbón [12, 23] .

En la literatura se encuentran referencias de la respuesta nernstiana de los electrodos de estado sólido fabricados hasta ahora. El IrO_2 en un sustrato de titanio exhiben una sensibilidad de tipo nernstiano del orden de 0.059 V por cada unidad de pH con potenciales estándar entre 0.63 V y 0.82 V contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl . Algunos electrodos de iridio preparados por ciclos de voltaje presentan respuestas supernernstianas con sensibilidades entre 0.062 V y 0.077 V por cada unidad de pH con potenciales estándar de 0.70 V. En la tabla 2 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para algunos electrodos de estado sólido. Una de las maneras de apreciar más fácilmente la respuesta nernstiana de un electrodo de este tipo es haciendo una gráfica del potencial registrado por el electrodo contra el valor del pH de la misma solución indicado por un electrodo de vidrio. La Figura 1-3 muestra una gráfica de este tipo para varios electrodos basados en IrO_2 .

Tabla 1-2. Evaluación de la Respuesta Nernstiana para distintos electrodos de estado sólido.

Electrodo	Método	Pendiente (V/pH)	Potencial de Referencia (V)	Coefficiente de Determinación (R ²)
$\text{IrO}_2/\text{Ti}^{[12]}$	Térmico	0.0597	0.5980 vs ECS	0.9991
Nafion/ $\text{IrO}_2/\text{Ti}^{[12]}$	Térmico	0.0566	0.6082 vs ECS	0.9849
$\text{IrO}_2/\text{Ti}^{[12]}$	Dispersión	0.0584	0.6227 vs ECS	0.9999
Nafion/ $\text{IrO}_2/\text{Ti}^{[12]}$	Dispersión	0.0551	0.6465 vs ECS	0.9972
$\text{IrO}_2/\text{Au}^{[12]}$	Dispersión	0.0602	0.6408 vs Ag/AgCl	0.9997
Nafion/ $\text{IrO}_2/\text{Au}/\text{Ti}$ / Cerámica ^[12]	Dispersión	0.0601	0.6860 vs Ag/AgCl	0.9983
$\text{Co}/\text{CoO}_2^{[30]}$	Químico-Térmico	0.0538	0.750 vs ECS	0.9900
$\text{RuO}_2/\text{Ru}^{[13]}$	Impresión	0.0513	0.605	0.990
$\text{RuO}_2/\text{Au}^{[23]}$	Electroquímico	0.0593	0.521.5 vs ENH	0.9986

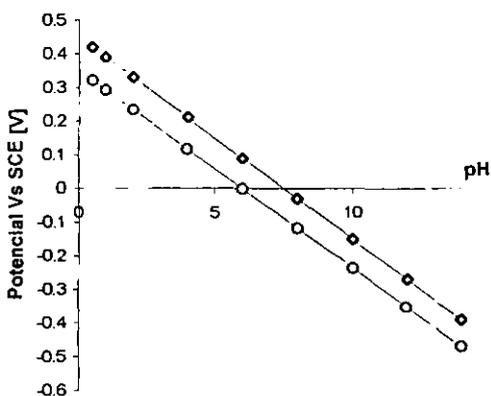


Figura 1-3. Gráfica de Respuesta de dos electrodos de estado sólido contra el pH registrado por un electrodo de vidrio [23].

Los electrodos de estado sólido muestran una variación en la respuesta nernstiana la cual ha sido asociada con el grado de hidratación del óxido del metal, este grado de hidratación depende de la forma en la que se formó el óxido. [12]

La desventaja principal de los electrodos antes mencionados, es que se forman con óxidos de metales nobles como el Ir, Pd, o Pt los cuales son muy inestables, por ejemplo una película de IrO_2 sobre un alambre de oro, aún después de haber sido reforzada por un tratamiento térmico a 100°C por 1 hr es extremadamente débil y puede removerse fácilmente por soluciones de acidez moderada.[24]

1.4.5 Electrodo de Películas de Óxido sobre Acero Inoxidable 316

En 1988 Nomura y Ujihira [22] encontraron que como alternativa al electrodo de vidrio y a los electrodos de estado sólido basados en óxidos de metales nobles, se podía obtener una respuesta nernstiana a partir de películas de óxido sobre aceros inoxidable austeníticos, ya que sus óxidos son conductores y sumamente estables.

Los materiales usados para la elaboración de estos electrodos son el AISI-304 y el AISI-316 cuyas composiciones se muestran en la tabla 1-3.

Tabla 1-3 Composición de los Acero Inoxidables 316 y 304

Tipo	Composición, [%]								
	Cr	Ni	Mo	C	Cu	Si	S	Mn	Fe
304	18-20	8-10.5	—	0.08	0.14	1.0	0.024	2.0	65-72
316	16-18	10-14	2.0-3.0	0.08	0.20	1.0	0.027	2.0	62-69

La justificación teórica del funcionamiento de los electrodos de película de óxido sobre acero inoxidable (POSAI) se encuentra relacionando el equilibrio electroquímico mediante el cual se forma la película y la ley de nernst (Ec. 1-6). Suponiendo por un momento que el acero está formado únicamente por Hierro el equilibrio de formación del óxido férrico es el siguiente:



De acuerdo con la ley de Nernst el potencial del equilibrio anterior se expresa como sigue:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.05916}{6} \log \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3][\text{H}^+]^6}{[\text{Fe}^{\circ}]^2[\text{H}_2\text{O}]^3} \quad (1-8)$$

En donde la actividad del agua al igual que las del Fe° y el Fe_2O_3 se consideran la unidad debido a que se presentan en fase sólida o como disolvente, tal y como se mencionó en la sección 1.3.0.

Haciendo las consideraciones mencionadas y aplicando leyes de logaritmos en la ecuación 1-8 se obtiene la siguiente relación ^[1]:

$$E = E^{\circ} - 0.05916 \text{ pH} \quad (1-8)$$

En donde E es el potencial del electrodo de acero, mientras que E° es potencial estándar de los óxidos de los metales presentes en la película y dichos metales (Cr, Mo, Ni, Fe, etc.) el cual es constante. El potencial observado en un electrodo POSAI depende del pH de la solución en la cual esté inmerso. Esta relación puede representarse como una línea recta con pendiente 0.05916 en la cual la variable independiente será el pH y la dependiente será el potencial expresado en volts, tal es el caso de la figura 1-3.

Existen dos formas principales para formar una película de óxidos sobre el acero, la primera se lleva a cabo por un tratamiento térmico llevado a cabo en una mufla a temperaturas entre 400 y 700° C por una hora. El segundo método es un tratamiento químico en un medio fuertemente oxidante, el cual será descrito con detalle en la sección 3.2.1

Se ha demostrado que el POSAI-316, elaborado por tratamiento químico es un mejor sensor de pH que el POSAI-304 elaborado por tratamiento térmico debido a que este último muestra una desviación de su respuesta nernstiana en presencia de iones cloruro a una concentración 0.1 M^[22].

De acuerdo a estudios realizados, el espesor de la capa obtenida sobre el acero inoxidable 316 es de aproximadamente 70 a 100 nm, estas películas no muestran las propiedades semiconductoras de los óxidos simples sino que tienden a tener un comportamiento metálico debido a los defectos estructurales de la red que permiten cierta conducción iónica. El tiempo de respuesta mostrado por estos electrodos es de aproximadamente 3 segundos. Además, toleran la presencia de cationes como Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , en un intervalo de pH de 1 a 13. ^[22].

Se han realizado varios estudios de los POSAI-316 como electrodos indicadores de pH obteniendo resultados favorables en medios acuoso ^[1, 9,17, 22] y no acuoso ^[6], además de haber sido exitosamente probados como biosensores de glucosa ^[2] y como electrodos de referencia ^[32]. Los electrodos POSAI-316 presentan una alternativa viable de sustitución del electrodo de vidrio, siendo considerablemente menor su costo, presentando una mayor resistencia mecánica así como una gran flexibilidad de medición.

Hasta la fecha se han llevado a cabo gran cantidad de estudios sobre las películas de óxidos formadas sobre acero inoxidable en cuanto a su composición química^[34,31,14,19], resistencia a la corrosión ^[3, 9, 11, 26, 36, 45] y efectos superficiales que se llevan a cabo en ellas ^[18, 37]. En estudios recientes se ha caracterizado la película formada sobre acero inoxidable 316 por tratamiento químico, siendo ésta rica en cromo, níquel y silicio ^[40]. En la figura 1-4 se muestra una imagen SEM de la película obtenida por tratamiento químico en acero inoxidable 316.^[40]

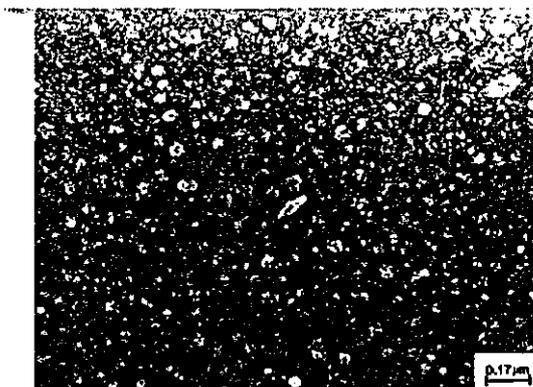


Fig 1-4 Película de Óxidos sobre Acero Inoxidable 316^[40]

1.4.6 Electrodo POSAI-316 como electrodo de equilibrios de óxido reducción

En los electrodos POSAI-316 están presentes distintos estados de oxidación del hierro, la matriz metálica se compone principalmente de Fe^0 , mientras que la película está formada por óxidos de Fe^{2+} y Fe^{3+} .

En base a lo anterior los Electrodo POSAI-316 presentan una variación nernstiana en el potencial medido, con respecto a la variación de los iones Fe^{2+} en la solución en la que se encuentre inmersa, por lo cual han sido probados como una alternativa viable para sustituir el electrodo de platino en determinaciones de iones Fe^{2+} ^[17,32].

1.4.7 Electrodo POSAI-316 Elaborados por Electropulido.

El electropulido en los metales es un procedimiento que permite dar una apariencia pulida a la superficie de los metales y recubrimientos galvánicos. Este se realiza por medio de una pieza de metal a pulir que actúa como ánodo en la solución y una pieza que actúa como cátodo. Alrededor de la pieza a pulir se forma una película anódica, cuando la corriente fluye del ánodo, permite a los iones metálicos difundirse hacia el cátodo. [8]

Las microproyecciones que no están protegidas o lo están en una menor extensión por esta película anódica permanecen activas y presentan una intensidad de corriente mucho mayor que en las regiones cubiertas. Lo anterior provoca un micromordentado electrolítico de la superficie del metal y la disolución de sus elementos más activos en relación con la estructura cristalina. [9]

En la actualidad se sabe que el proceso de electropulido, además de dar un acabado brillante al metal, provoca película de óxidos extremadamente delgada, formada debido al contacto del metal con las soluciones fuertemente oxidantes utilizadas para electropulir. [43,48,24]

Existen varios métodos para llevar a cabo el electropulido del aceros inoxidables, en la tabla 1-4 se enumeran algunas de ellos

Tabla 1-4 Soluciones para Electropulir Aceros Inoxidables

Nombre	Solución	Temperatura	Densidad de corriente
H. Uhling [8]	Ácido Fosfórico 40% Glicerina 50%	>200° F	10 A /dm ²
J. Ostrofsky [9]	Ácido Cítrico 55% Ácido Sulfúrico 15%	200° F	20 A/dm ²
I. Ciligan [9]	Ácido Fosfórico 56% Ácido Sulfúrico 27% Dietilenglicolmonobutieter 7%	125-165° F	19 A/dm ²
Weisberg y Levin [9]	Ácido Láctico 33% Ácido Fosfórico 40% Ácido Sulfúrico 13.5%	160-200° F	30-40 A/dm ²
C. Faust [9]	Ácido Sulfúrico 15% Ácido Fosfórico 63%	80-175° F	15 A /dm ²

En el presente estudio el electropulido se realizó en una solución altamente oxidante, que contiene trióxido de cromo. Durante el tratamiento disminuye la concentración del CrO_3 al reducirse el ion cromo hexavalente a un ion trivalente. La temperatura a la que se efectúa el electropulido es de 70° C y a una densidad de corriente de 40 A/dm² [5].

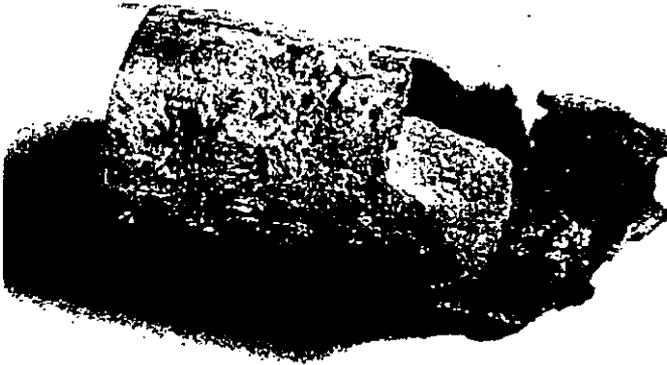
Capítulo 2. Objetivos

2.1.0 Corrosión de los aceros Inoxidables

La corrosión es el deterioro de un metal o aleación como el resultado de una exposición y reacción con su medio, es un proceso electroquímico en donde el metal sufre una reacción anódica oxidándose y disolviéndose en el medio, causando una merma en el material utilizado.

Los aceros inoxidables tienen una resistencia a la corrosión, a la contaminación por iones de metales o a ambos. Esta resistencia es mayor que la de los aceros al carbón y se debe principalmente al contenido de cromo aunque en algunas ocasiones se les dota de mayor resistencia con diversos componentes como el molibdeno o el cobalto [21].

Aunque el acero inoxidable 316 presenta una resistencia alta a gran variedad de medios de poder oxidante moderado, es fuertemente atacado por los iones Cl^- [11, 21, 29, 43], aunque aun en la actualidad no se conoce con exactitud el mecanismo de ataque de estos iones [11, 14, 45]. En la figura 2-1 se aprecian las condiciones finales de una sección de tubería de acero inoxidable 316, ubicada en un sistema de recolección de condensado de vapor de agua que contiene iones cloruro. El tiempo de servicio fue de dos años [29].



22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39

Figura 2-1. Efecto de los cloruros en el acero inoxidable 316

Como ya se mencionó en la sección 1.4.5, en estudios anteriores [22] el electrodo POSAI-304 presentó una considerable desviación de su repuesta en presencia de cloruros, mostrando una disminución del potencial esperado a valores de pH ácidos.

2.2.0 Objetivos Planteados

En base a la importancia observada de la presencia de cloruros en una solución para la funcionalidad de los electrodos POSAI-316 se plantearon los siguientes objetivos:

- Elaboración de un electrodo de película de óxido sobre acero inoxidable 316 por tratamiento químico convencional (POSAI-316).
- Elaboración de dos electrodos de película de óxido sobre acero inoxidable 316 por electropulido (EPOSAI-316), el primero por un tratamiento de 10 minutos y el segundo por un tratamiento de 5 minutos .
- Evaluación del comportamiento de los electrodos elaborados como indicadores de pH en relación a la concentración de cloruros presentes en el medio.
- Evaluación del comportamiento de los electrodos elaborados como indicadores de óxido reducción en relación a la concentración de cloruros presentes en el medio.
- Determinación de la concentración límite de iones cloruro a la cual la respuesta de los electrodos elaborados sigue siendo nernstiana tanto como indicador de pH como de óxido reducción.

3.0.0 Metodología Experimental.

3.1.0. Materiales y Reactivos Utilizados.

Se utilizaron los siguientes reactivos tanto para la elaboración de los electrodos como en la prueba de su comportamiento en presencia de iones cloruro.

Reactivos:

- Ácido Fosfórico (H_3PO_4), Marca Merck.
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), Marca Productos Químicos Monterrey.
- Agua Destilada
- Cloruro de Potasio (KCl), Marca Baker
- Cloruro de Sodio, Marca Baker
- Hidróxido de Sodio (NaOH), Grado Industrial
- Nitrato de Potasio (KNO_3), Marca Merck
- Sulfato Cérico de Amonio Dihidratado, Marca Baker
- Sulfato Ferroso Amoniacal $Fe \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$, Marca Baker
- Trióxido de Cromo (CrO_3)

Equipo Utilizado:

- Dos potenciómetros, Marca Corning, modelo 7
- Electrodo de referencia Ag/AgCl, Marca Ultra Ion
- Electrodo de vidrio, Marca Corning
- Agitador Magnético, Marca Corning
- Barra Magnética
- Puente Salino Agar-Agar
- Bureta
- Soporte Universal
- Caimanes

3.2.0 Elaboración de Electrodos POSAI-316

3.2.1 Elaboración del electrodo de estado sólido a partir del acero inoxidable 316 por tratamiento químico.

Se cortaron varillas de acero inoxidable 316 de 0.635 cm de diámetro y una longitud aproximada de 7 cm, éstas se lavaron para eliminar la grasa y suciedad de la superficie.

En una solución de CrO_3 2.5 M en H_2SO_4 5 M, se sumergieron parcialmente las varillas a una temperatura de 70°C en agitación constante durante un tiempo de 17 minutos como se observa en la figura 3-1.

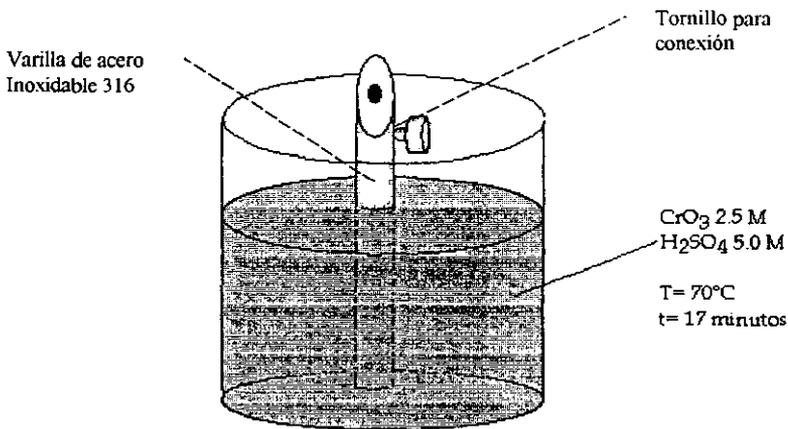


Figura 3-1. Elaboración de un electrodo POSAI-316 por tratamiento químico.

Después de este tratamiento se obtiene una coloración rojiza en la parte del acero que se encontraba sumergida en la solución. a este electrodo se le denominó POSAI-316.

3.2.2 Elaboración de dos electrodos EPOSAI-316 a partir de acero inoxidable 316, por electropulido.

Se usaron varillas de las mismas dimensiones que las de la sección anterior, para realizar el electropulido se utilizó una solución de la misma composición que la utilizada para el tratamiento químico, la cual se mantuvo a 70° C.

Posteriormente se sumergieron dos varillas de acero inoxidable conectadas como ánodo y cátodo de una fuente de poder la cual se ajustó a 6 A. Como se ilustra en la figura 3-2. Este procedimiento se realizó dos veces, la primera durante un tiempo de 10 minutos y la segunda durante 5 minutos, obteniendo los electrodos denominados EPOSAI-10 y EPOSAI-05 respectivamente.

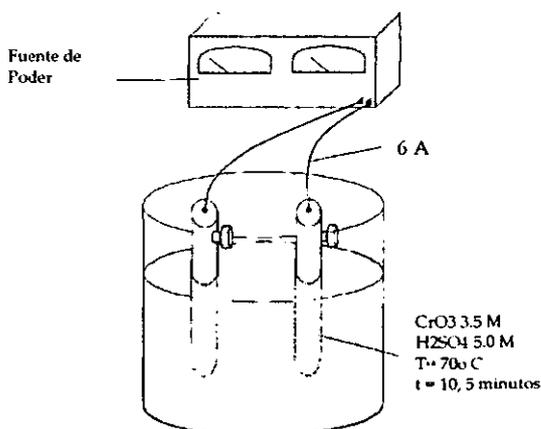


Figura 3-2. elaboración de electrodos EPOSAI-316-10 y EPOSAI-316-05 por electropulido

3.3.0 Determinación de la Interferencia de los Iones Cloruro en los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316

3.3.1 Determinación de la Interferencia de los Iones Cloruro en los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como indicadores de pH.

Como ya se mencionó anteriormente la relación entre el potencial medido por un electrodo de estado sólido, en este caso el POSAI-316 o EPOSAI-316 viene dado por la ley de Nernst mencionada en la ecuación (1-8) como sigue:

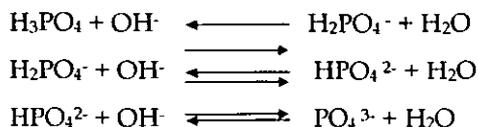
$$E = E^{\circ} - 0.05916 \text{ pH}$$

La ecuación anterior representa una línea recta cuando se asume el valor del potencial en las abcisas y el valor de pH en las ordenadas, un ejemplo de este tipo de gráficas se da en la figura 1-3.

El método para obtener este tipo de gráficas consiste en obtener valores simultáneos de pH y potencial en una solución, el método comúnmente usado comprende una valoración ácido base con dos dispositivos de medición, uno encargado de medir potencial y otro encargado de medir el pH de la solución al mismo tiempo. La forma de evaluar la respuesta consiste en comparar la pendiente obtenida de una regresión lineal de los datos de la valoración, con el valor de la pendiente esperada según la ley de Nernst, asimismo se debe evaluar la correlación de datos obtenida.

La valoración seleccionada para determinar la interferencia de los iones cloruro, fue la valoración de H_3PO_4 (0.01 M) con NaOH (0.2 M), esta valoración ha sido usada en variadas ocasiones para estudios en electrodos de estado sólido, especialmente en investigaciones sobre el POSAI-316 y EPOSAI-316 ^{11, 17, 22, 271}.

Ya que el NaOH es un electrolito fuerte la reacción se lleva a cabo solamente con el grupo OH⁻ de esta especie siendo divas reacciones las siguientes:



Para evaluar la respuesta de los electrodos, tanto POSAI-316 como EPOSAI-316, se utilizó como diluyente de todas las soluciones una solución acuosa de varias concentraciones de NaCl, las concentraciones utilizadas fueron 10⁻⁴ M, 10⁻³ M, 10⁻² M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M y 0.5 M, con cada concentración de cloruros se realizaron tres valoraciones, obteniendo las gráficas antes mencionadas.

El montaje experimental comprendió una solución de H₃PO₄ de concentración aproximada a 0.01 M, dicha solución se colocó en un vaso de precipitados sobre un agitador magnético, dentro del vaso se introdujo una barra magnética, así como los electrodos indicadores de pH (Electrodo Convencional de Vidrio) y el electrodo de acero (POSAI-316 o EPOSAI-316, según fuera el caso). Como referencia se utilizaron dos electrodos de Ag/AgCl inmersos en una solución de nitrato de potasio conectada a la solución valorada por un puente de Agar. Posteriormente se agregaban volúmenes de NaOH contenido en la bureta, registrando los cambios en el pH y potencial de la solución en dos potenciómetros. La figura 3-3 esquematiza el montaje utilizado.

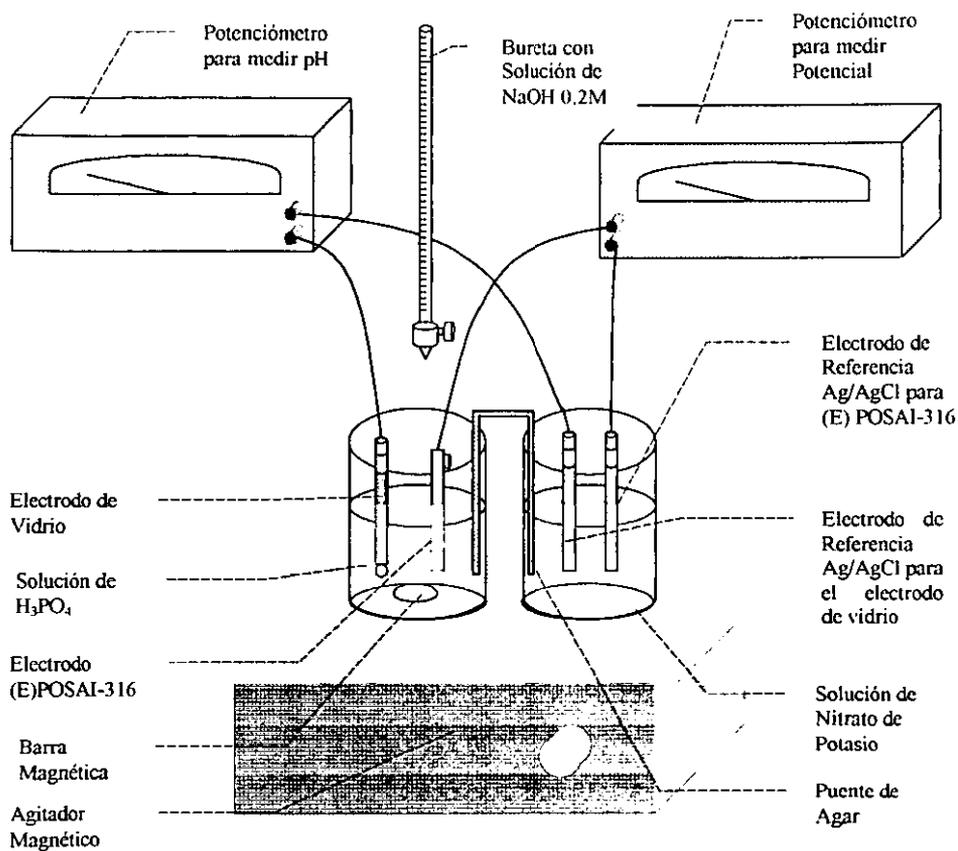


Figura 3-3. Montaje Experimental para la evaluación de (E)POSAI-316 como electrodo indicador de pH

3.3.2 Determinación de la Interferencia de los Iones Cloruro en los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como electrodos indicadores de Óxido Reducción.

De la misma forma que las determinaciones de pH, el funcionamiento del electrodo (E)POSAI- 316 se evalúa comparando la respuesta de éste con la respuesta de un electrodo de platino inmerso en la misma solución.

Para evaluar la respuesta del electrodo (E)POSAI-316 como electrodo indicador de óxido/reducción se realizó una valoración de Sulfato Ferroso Amoniacal hexahidratado (0.01 M) con Sulfato de Cérico Amoniacal dihidratado (0.04 M). En la valoración se presenta una oxidación del ión Fe^{2+} a Fe^{3+} por lo cual se registra un cambio en el potencial de la celda, dicho cambio se observa con un electrodo de platino y un electrodo de (E)POSAI-316.

Para evaluar el comportamiento de los electrodos como indicadores de óxido/reducción en presencia de cloruros se realizó la valoración en dos medios distintos el primero con una concentración de cloruros 10^{-3} M y el segundo con una concentración 0.5 M.

Al realizar la valoración se registraron los potenciales medidos tanto por el electrodo de platino como por el (E)POSAI-316, al ser graficadas dichas lecturas, representan una línea recta, la cual tendrá una pendiente igual a 1 en caso de presentar una respuesta equivalente a la presentada por el electrodo de platino.

El montaje experimental comprendió una solución de Sulfato Ferroso Amoniacal de concentración aproximada a 0.01 M, dicha solución se colocó en un vaso de precipitados sobre un agitador magnético, dentro del vaso se introdujo una barra magnética, así como los electrodos indicadores de platino y POSAI-316 o EPOSAI-316, según fuera el caso. Como referencia se utilizaron dos electrodos de

Ag/AgCl inmersos en una solución de nitrato de potasio conectada a la solución valorada por un puente de Agar-Agar. Posteriormente se agregaban volúmenes de Sulfato Cérico Amoniacal Dihidratado (0.04 M) contenido en una bureta, registrando los cambios en el potencial de cada uno de los electrodos indicadores en dos potenciómetros. La figura 3-4 esquematiza el montaje utilizado.

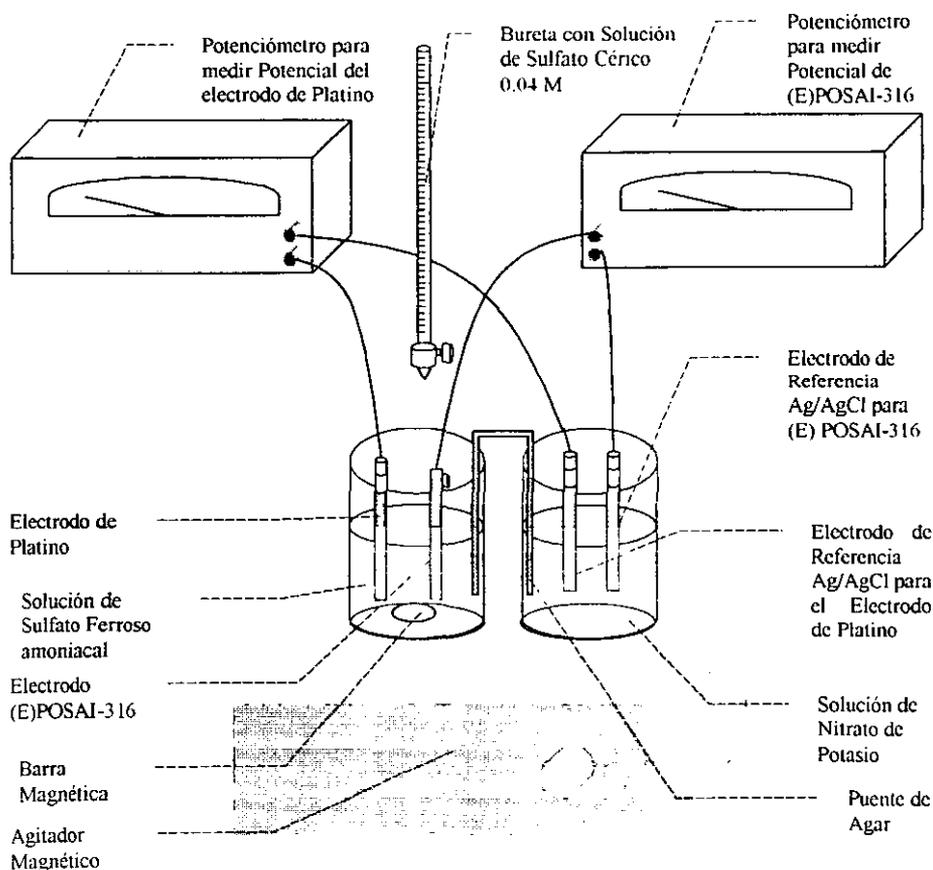


Figura 3-4. Montaje Experimental para la evaluación de (E)POSAI-316 como electrodo indicador de Óxido/Reducción

Capítulo 4. Resultados.

4.1.0 Respuesta de los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como indicadores de pH en presencia de iones cloruro

Los datos obtenidos a partir de las valoraciones realizadas se presentan tabulados para cada electrodo, por medio de los resultados obtenidos se obtuvieron las siguientes gráficas:

- Volumen de Valorante agregado contra pH
- Volumen de Valorante agregado contra Potencial medido.
- Primera derivada del Potencial y pH con respecto al volumen agregado
- Potencial medido por el electrodo POSAI-316 contra pH medido por el electrodo de vidrio.

En el presente trabajo solamente se muestran las gráficas obtenidas a concentraciones de iones cloruro 10^{-3} , 0.3 M y 0.5 M

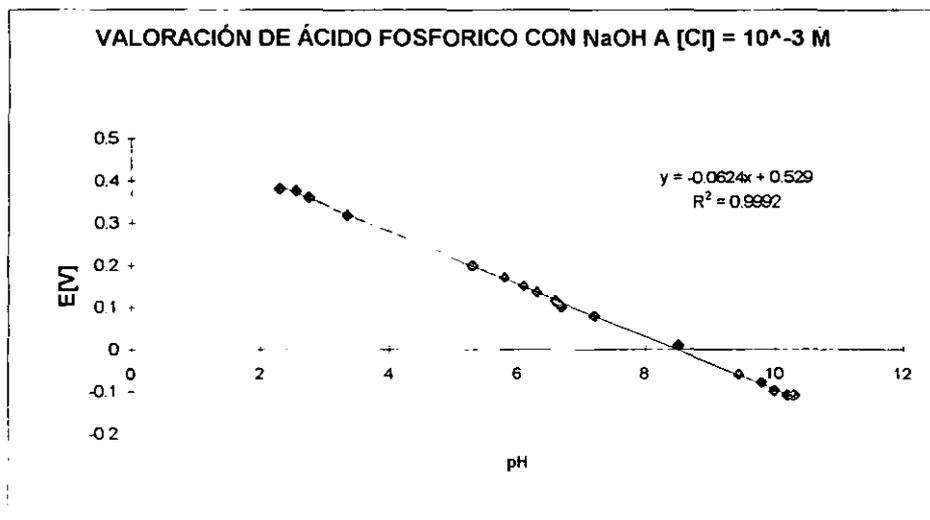
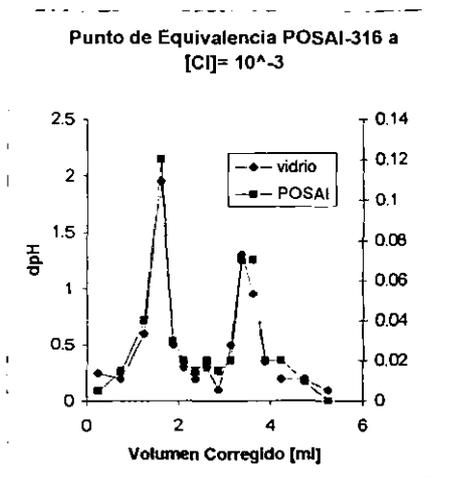
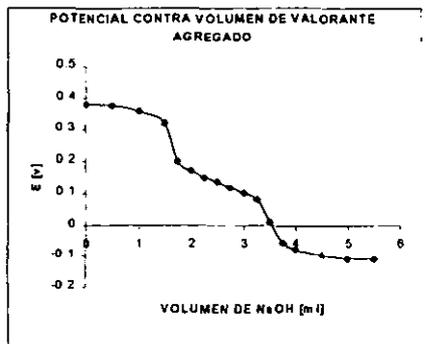
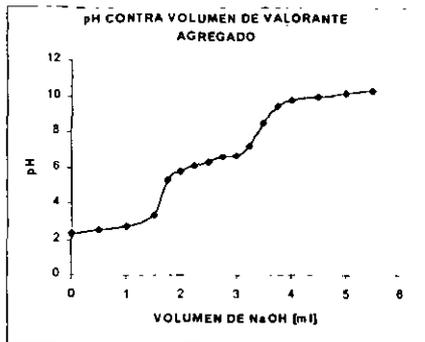
4.1.1 Respuesta del electrodo POSAI-316 como indicador de pH en presencia de iones cloruro.

Los resultados obtenidos para el electrodo elaborado por tratamiento químico se muestran en la siguiente tabla:

POSAI-316				
[Cl ⁻]	Valoración	Resultados		
[Cl ⁻] = 10 ⁻⁴		m	b	r²
	1 ^a	0.0707	0.8148	0.9922
	2 ^a	0.0604	0.4786	0.9963
	3 ^a	0.0642	0.7466	0.9908
	Promedio	0.0651	0.6800	0.9931
[Cl ⁻] = 10 ⁻³		m	b	r²
	1 ^a	0.0781	0.8523	0.9898
	2 ^a	0.0682	0.7811	0.9948
	3 ^a	0.0624	0.5290	0.9992
	Promedio	0.0696	0.7208	0.9946
[Cl ⁻] = 10 ⁻²		m	b	r²
	1 ^a	0.0619	0.6604	0.9974
	2 ^a	0.0588	0.6480	0.9986
	3 ^a	0.0612	0.6532	0.9970
	Promedio	0.0606	0.6539	0.9977
[Cl ⁻] = 0.1		m	b	r²
	1a	0.0604	0.5768	0.9984
	2a	0.0597	0.5350	0.9988
	3a	0.0647	0.5441	0.9986
	Promedio	0.0616	0.5520	0.9986

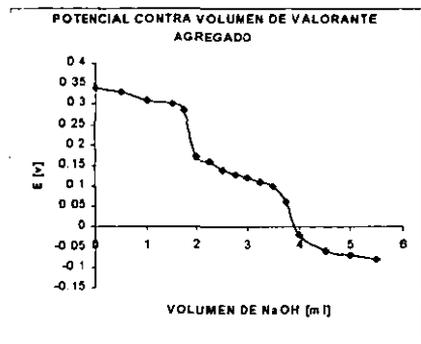
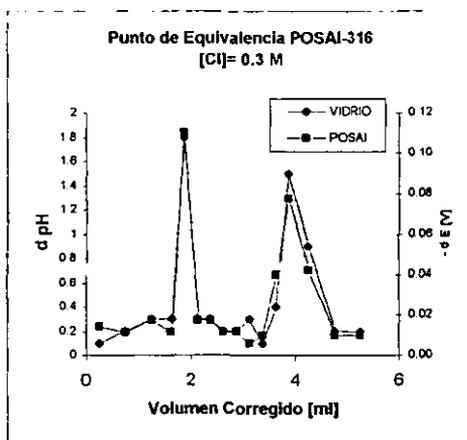
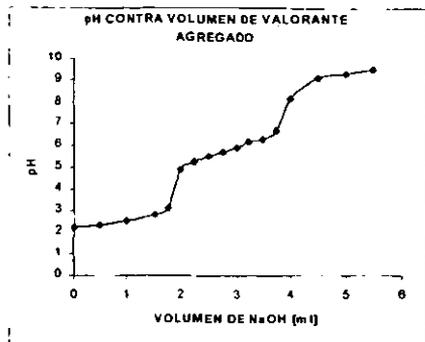
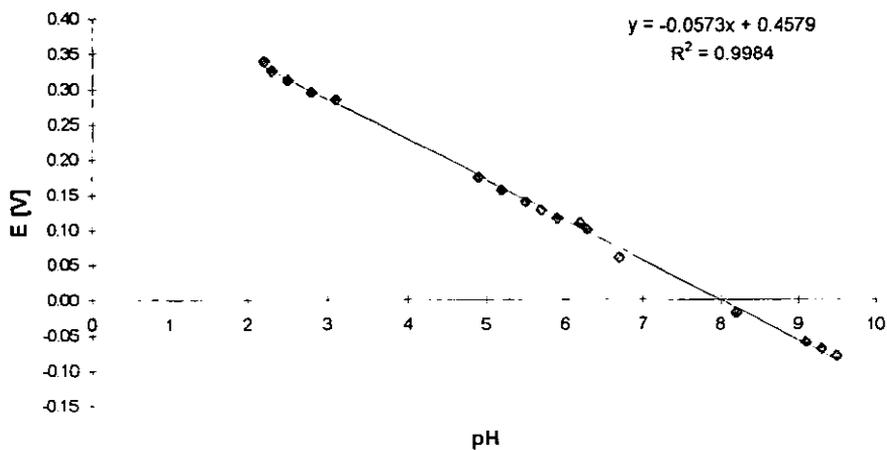
POSAI-316 (Continuación)				
[Cl ⁻] = 0.2		m	b	r²
	1a	0.0612	0.5199	0.9966
	2a	0.0608	0.5184	0.9984
	3a	0.0619	0.5277	0.9990
	Promedio	0.0613	0.5220	0.9980
[Cl ⁻] = 0.3		m	b	r²
	1a	0.0573	0.4579	0.9984
	2a	0.0636	0.4017	0.9981
	3a	0.0638	0.4593	0.9983
	Promedio	0.0616	0.4396	0.9983
[Cl ⁻] = 0.4		m	b	r²
	1a	0.0529	0.4012	0.9877
	2a	0.0550	0.3964	0.9872
	3a	0.0548	0.3967	0.9915
	Promedio	0.0542	0.3981	0.9888
[Cl ⁻] = 0.5		m	b	r²
	1a	0.0337	0.3046	0.9608
	2a	0.0436	0.1597	0.9657
	3a	0.0340	0.3267	0.9626
	Promedio	0.0371	0.2637	0.9630

POSAI-316
Concentración de iones cloruro: 10^{-3} M



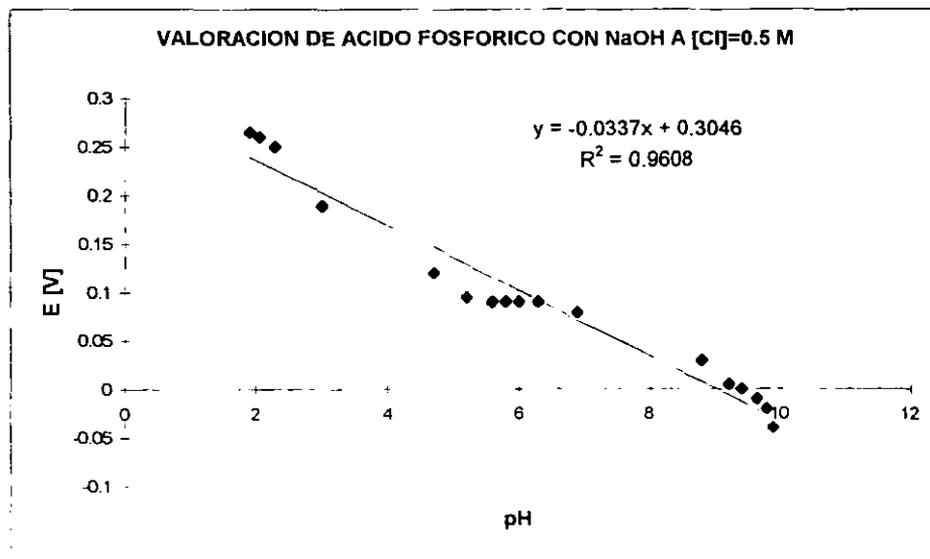
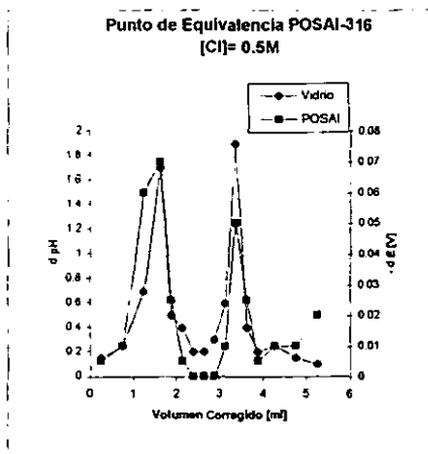
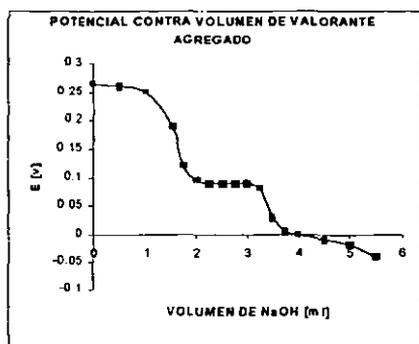
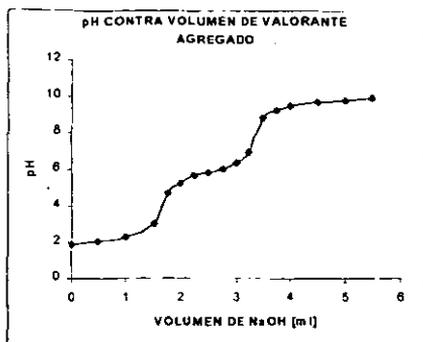
POSAI-316

Concentración de iones cloruro: 0.3 M

**VALORACION DE ACIDO FOSFORICO CON NaOH A [Cl⁻] = 0.3 M**

POSAI-316

Concentración de iones cloruro: 0.5 M



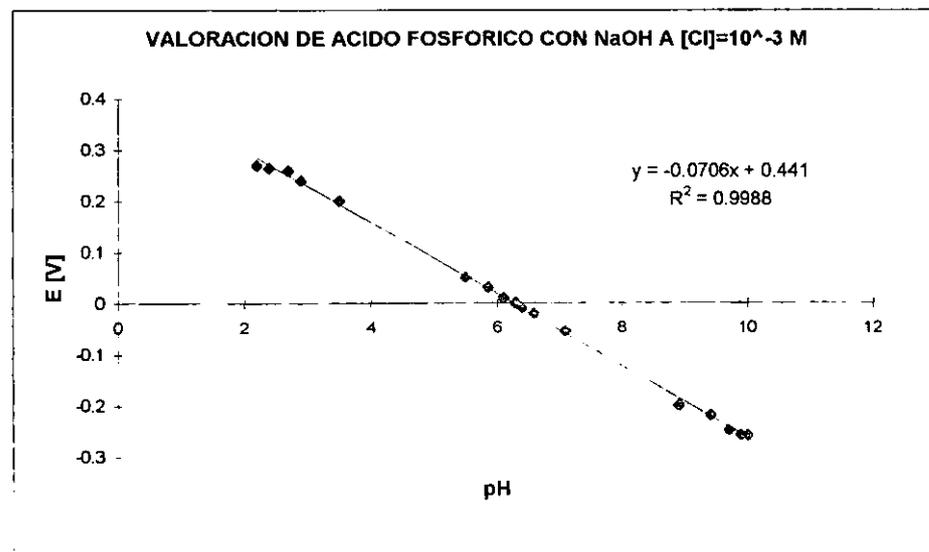
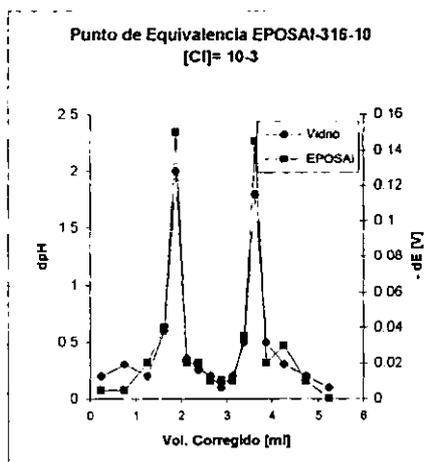
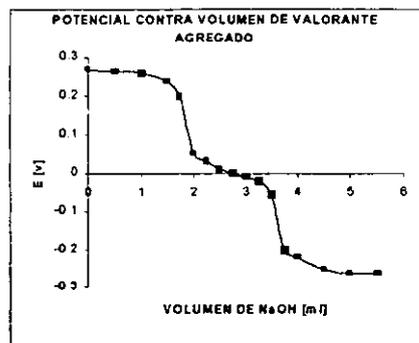
4.1.2 Respuesta del electrodo EPOSAI-316-10 como electrodo indicador de pH en presencia de iones cloruro.

Los resultados obtenidos para el electrodo elaborado por electropulido de 10 minutos se muestran en la siguiente tabla:

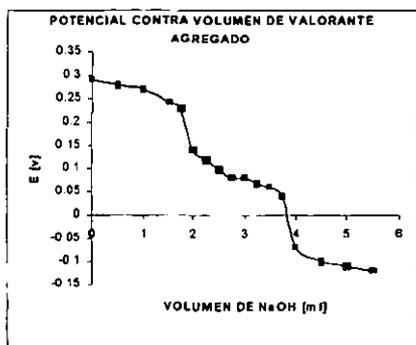
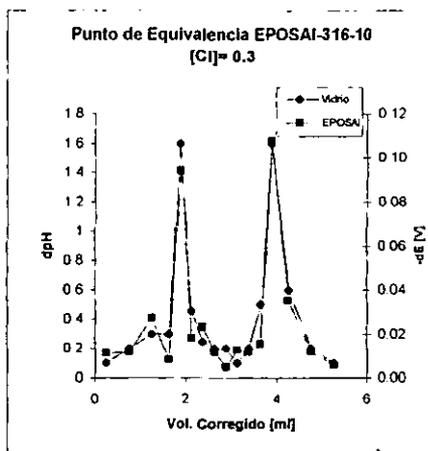
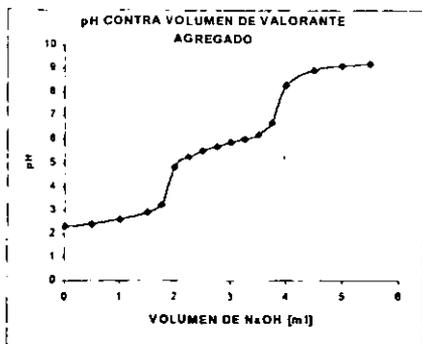
EPOSAI-316-10				
[Cl ⁻]	Valoración	Resultados		
		m	b	r ²
[Cl ⁻] = 10 ⁻⁴	1 ^a	0.0742	0.5042	0.9982
	2 ^a	0.0600	0.3938	0.9901
	3 ^a	0.0738	0.5040	0.9967
	Promedio	0.0693	0.4673	0.9950
[Cl ⁻] = 10 ⁻³		m	b	r ²
	1 ^a	0.0741	0.5603	0.9905
	2 ^a	0.0716	0.4515	0.9875
	3 ^a	0.0706	0.4410	0.9988
	Promedio	0.0721	0.4843	0.9923
[Cl ⁻] = 10 ⁻²		m	b	r ²
	1 ^a	0.0733	0.4867	0.9994
	2 ^a	0.0678	0.4537	0.9971
	3 ^a	0.0740	0.4721	0.9990
	Promedio	0.0717	0.4708	0.9985
[Cl ⁻] = 0.1		m	b	r ²
	1 ^a	0.0595	0.4699	0.9993
	2 ^a	0.0686	0.4515	0.9983
	3 ^a	0.0782	0.4780	0.9891
	Promedio	0.0688	0.4665	0.9956

EPOSAI-10 (Continuación)				
[Cl ⁻] = 0.2		m	b	r²
	1 ^a	0.0661	0.4080	0.9924
	2 ^a	0.0700	0.4869	0.9978
	3 ^a	0.0663	0.4096	0.9934
	Promedio	0.0675	0.4348	0.9945
[Cl ⁻] = 0.3		m	b	r²
	1 ^a	0.0616	0.4271	0.9980
	2 ^a	0.0585	0.4201	0.9987
	3 ^a	0.0614	0.4230	0.9995
	Promedio	0.0605	0.4234	0.9987
[Cl ⁻] = 0.4		m	b	r²
	1a	0.0665	0.4200	0.9969
	2a	0.0617	0.4165	0.9966
	3a	0.0637	0.4351	0.9962
	Promedio	0.0640	0.4239	0.9966
[Cl ⁻] = 0.5		m	b	r²
	1a	0.0566	0.4074	0.9598
	2a	0.0532	0.3514	0.9398
	3a	0.0536	0.3549	0.9459
	Promedio	0.0545	0.3712	0.9485

EPOSAI-316-10
Concentración de iones cloruro: 10^{-3} M

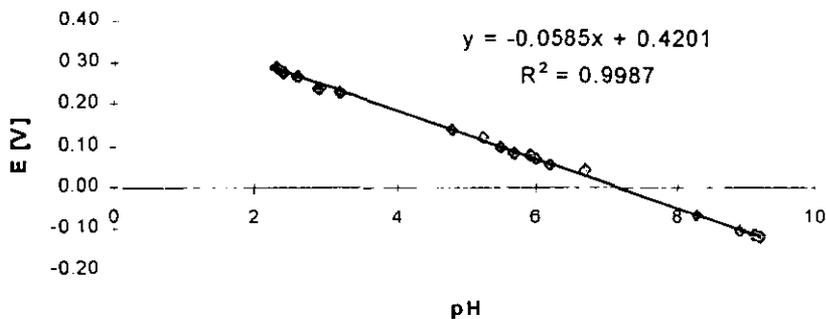


EPOSAI-316-10
 Concentración de Iones Cloruro: 0.3 M

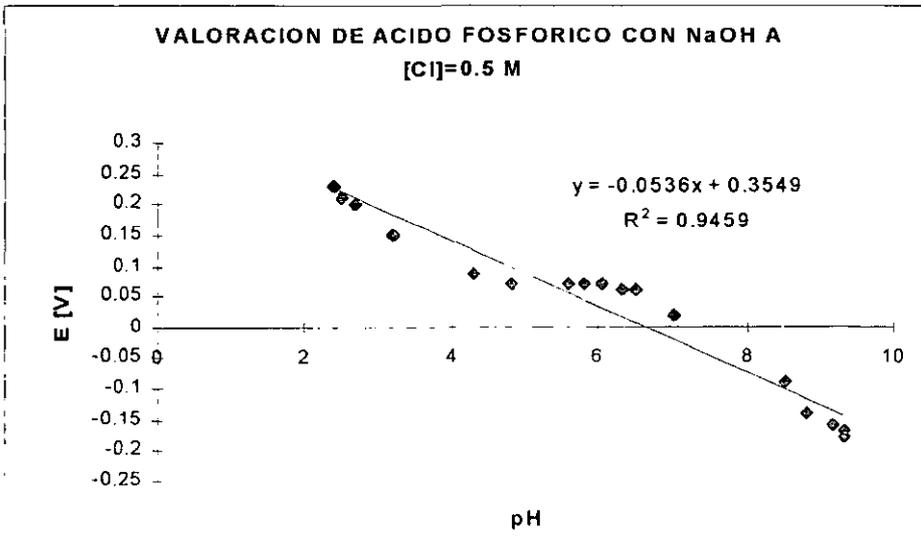
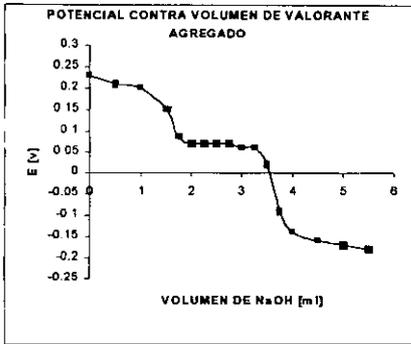
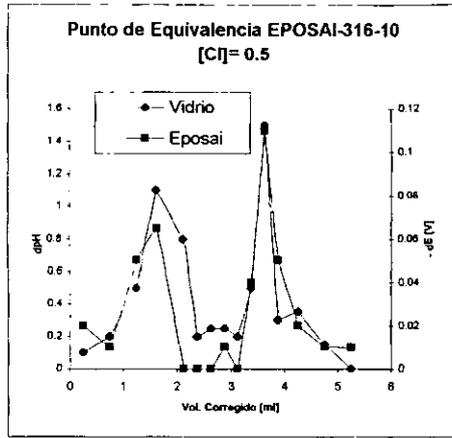
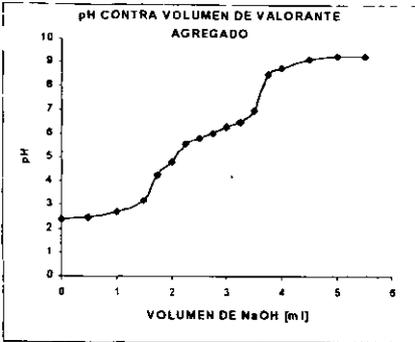


VALORACION DE ACIDO FOSFORICO CON NaOH A [Cl⁻] = 0.3

M



EPOSAI-316-10
Concentración de iones cloruro: 0.5 M



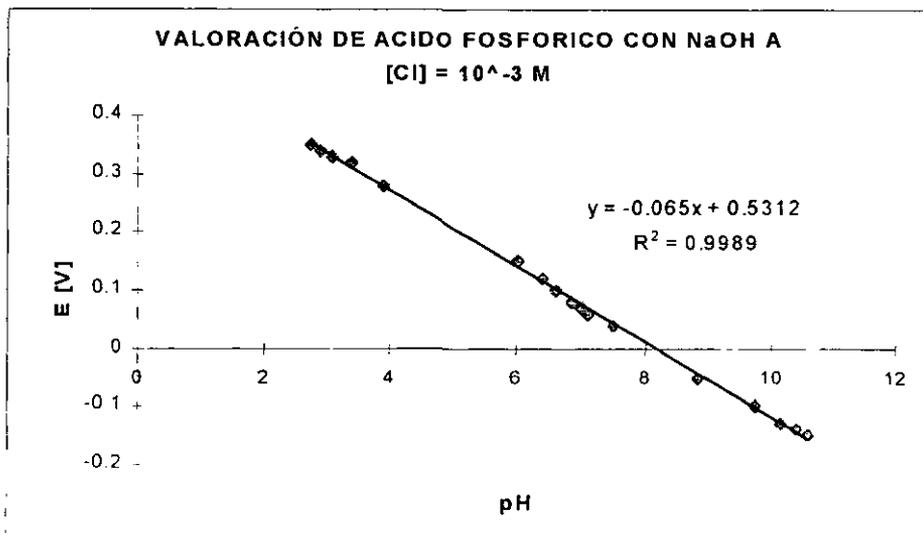
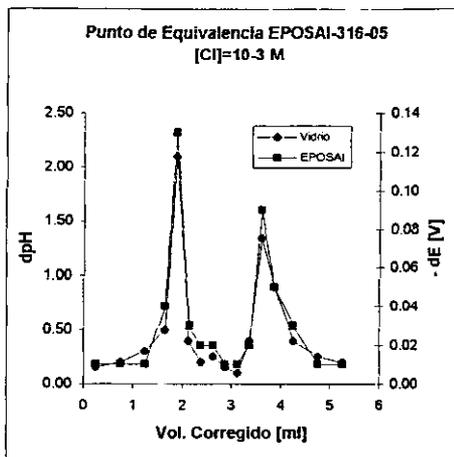
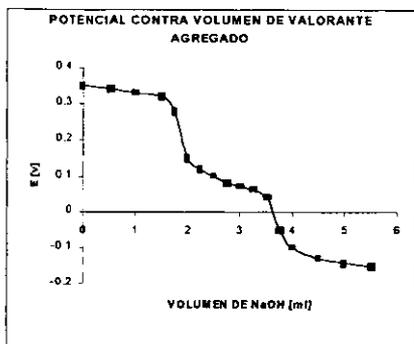
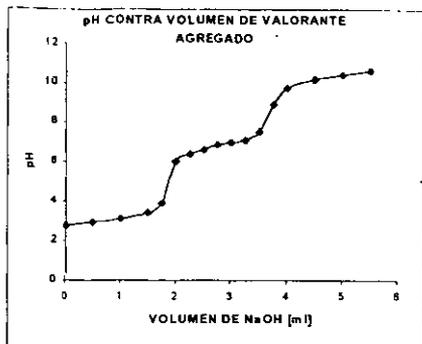
4.1.3 Respuesta del electrodo EPOSAI-316-05 como electrodo indicador de pH en presencia de iones cloruro.

Los resultados obtenidos para el electrodo elaborado por electropulido de 5 minutos se muestran en la siguiente tabla:

EPOSAI-316-05				
[Cl ⁻]	Valoración	Resultados		
[Cl ⁻] = 10 ⁻⁴		m	b	r ^2
	1 ^a	0.0615	0.5338	0.9988
	2 ^a	0.0591	0.4855	0.9972
	3 ^a	0.0595	0.5659	0.9988
	Promedio	0.0605	0.5499	0.9988
[Cl ⁻] = 10 ⁻³		m	b	r ^2
	1 ^a	0.0650	0.5312	0.9989
	2 ^a	0.0694	0.5146	0.9962
	3 ^a	0.0714	0.5437	0.9993
	Promedio	0.0686	0.5298	0.9981
[Cl ⁻] = 10 ⁻²		m	b	r ^2
	1 ^a	0.0634	0.4660	0.9983
	2 ^a	0.0679	0.4783	0.9899
	3 ^a	0.0702	0.5093	0.9988
	Promedio	0.0672	0.4845	0.9957
[Cl ⁻] = 0.1		m	b	r ^2
	1a	0.0592	0.4230	0.9948
	2a	0.0719	0.5037	0.9963
	3a	0.0589	0.3891	0.9916
	Promedio	0.0633	0.4386	0.9942

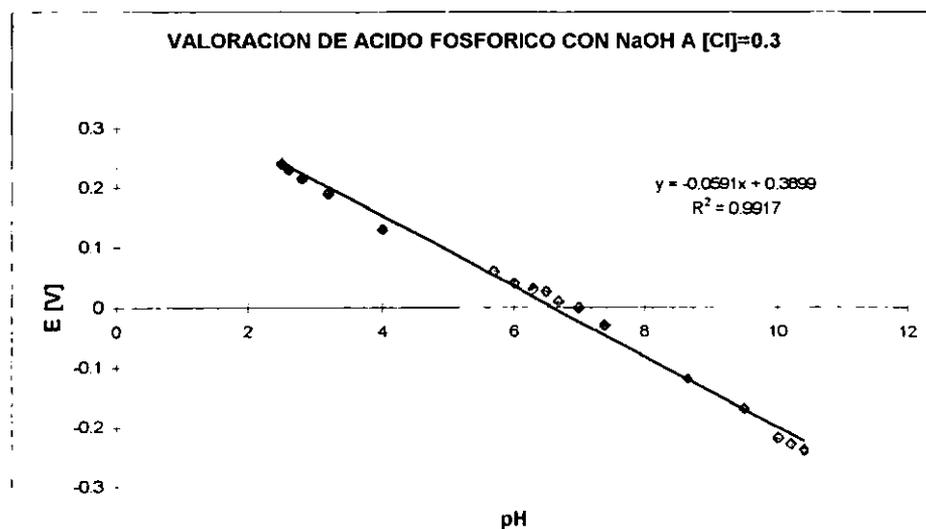
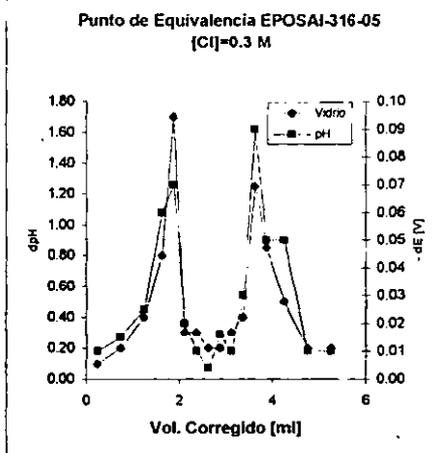
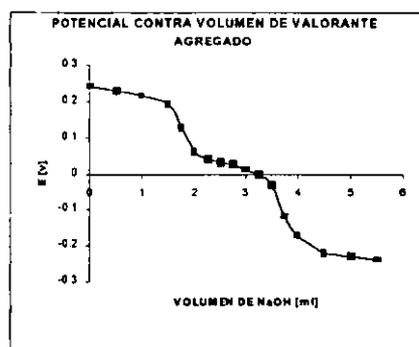
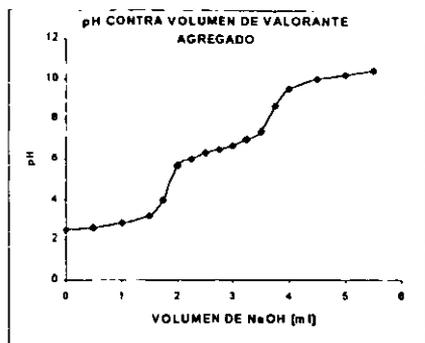
EPOSAI-316-05 (Continuación)				
[Cl ⁻] =0.2		m	b	r²
	1a	0.0689	0.4043	0.9951
	2a	0.0634	0.4307	0.9997
	3a	0.0652	0.4627	0.9964
	Promedio	0.0658	0.4326	0.9971
[Cl ⁻] =0.3		m	b	r²
	1a	0.0591	0.3899	0.9917
	2a	0.0615	0.4155	0.9956
	3a	0.0597	0.3906	0.9965
	Promedio	0.0601	0.3987	0.9946
[Cl ⁻] =0.4		m	b	r²
	1a	0.0594	0.351	0.9961
	2a	0.0653	0.3336	0.9904
	3a	0.0627	0.3313	0.9911
	Promedio	0.06246	0.3386	0.9925
[Cl ⁻] =0.5		m	b	r²
	1a	0.0559	0.3239	0.9816
	2a	0.0553	0.3499	0.9728
	3a	0.0541	0.3326	0.9636
	Promedio	0.0551	0.3355	0.9727

EPOSAI-316-05

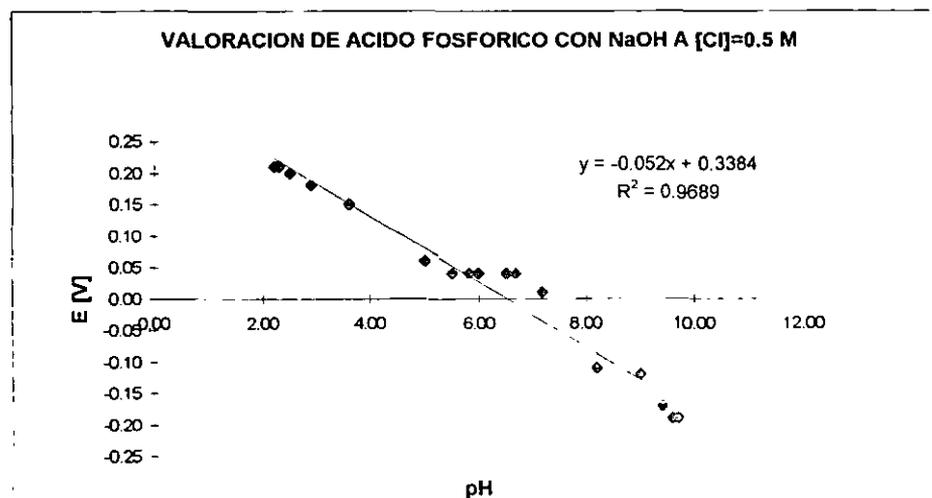
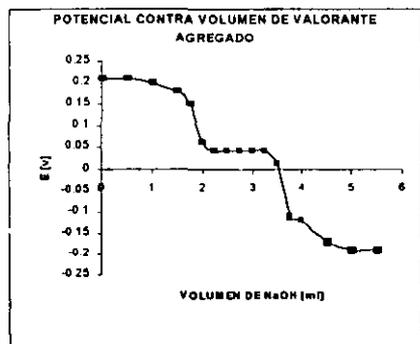
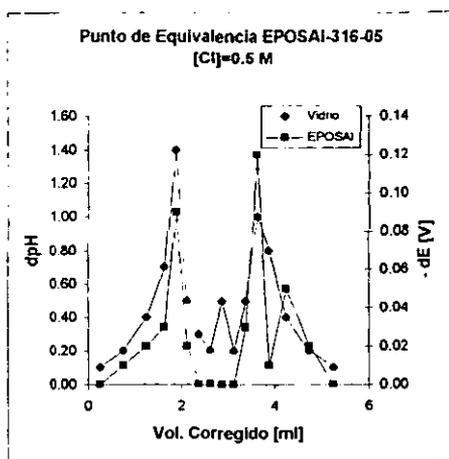
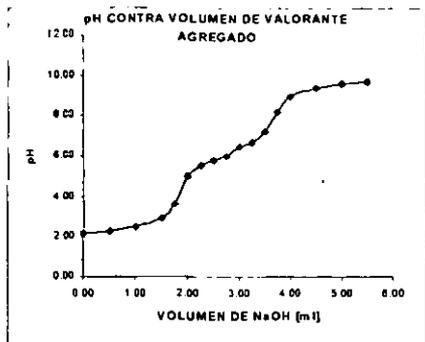
Concentración de iones cloruro: 10^{-3} M

EPOSAI-316-05

Concentración de iones cloruro: 0.3 M



EPOSAI-316-05
 Concentración de iones cloruro: 0.5 M



4.2.0 Respuesta de los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como indicadores de óxido reducción en presencia de iones cloruro.

Los resultados obtenidos de la valoración de sulfato ferroso amoniacal con sulfato cérico amoniacal dihidratado, a distintas concentraciones de iones cloruro se presentan tabulados para cada electrodo. Para analizar los datos obtenidos se elaboraron tres tipos distintos de gráficas:

- Volumen de valorante contra Potencial tanto del electrodo de Platino como del electrodo de acero
- Volumen corregido contra cambio del potencial con respecto al cambio de volumen agregado (Método de Segunda Derivada).
- Potencial de Platino contra Potencial de electrodo de acero.

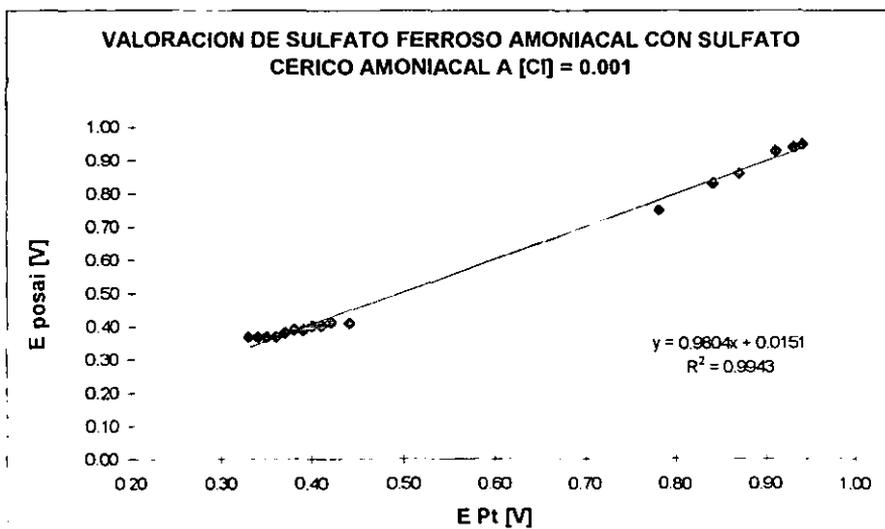
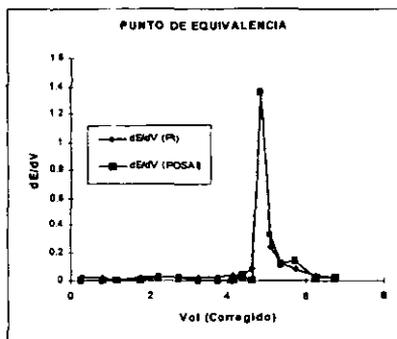
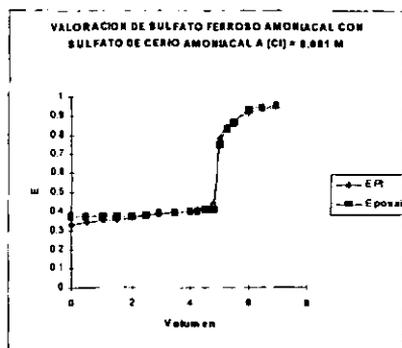
4.2.1 Respuesta del electrodo POSAI-316 como indicador de óxido reducción en presencia de iones cloruro.

Los resultados obtenidos de las valoraciones realizadas se resumen en la siguiente tabla:

POSAI-316				
[Cl ⁻]	Valoración	Resultados		
		m	b	r ²
[Cl ⁻] = 10 ⁻³ M	1 ^a	0.9804	0.0151	0.9943
	2 ^a	0.8565	0.0141	0.9962
	3 ^a	0.9771	0.0250	0.9988
	Promedio	0.9788	0.0201	0.9966
[Cl ⁻] = 0.5 M		m	b	r ²
	1 ^a	0.9293	0.0022	0.9842
	2 ^a	0.9101	0.0178	0.9840
	3 ^a	0.9238	0.0081	0.9836
	Promedio	0.9211	0.0094	0.9839

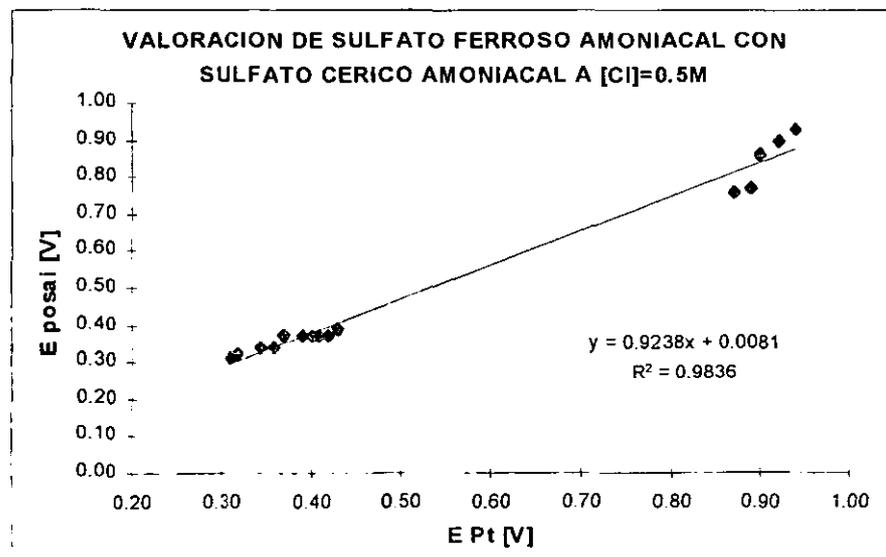
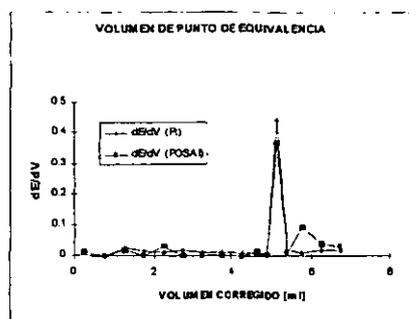
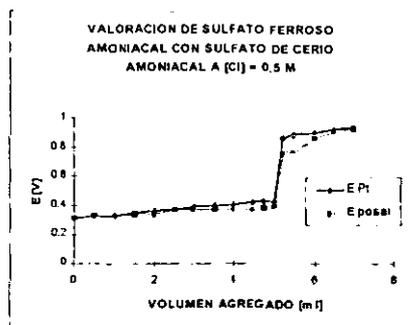
A continuación se muestran las gráficas obtenidas de las valoraciones, para cada concentración de cloruros utilizada:

POSAI-316

Concentración de iones cloruro: $10^{-3}M$ 

POSAI-316

Concentración de iones cloruro: 0.5 M



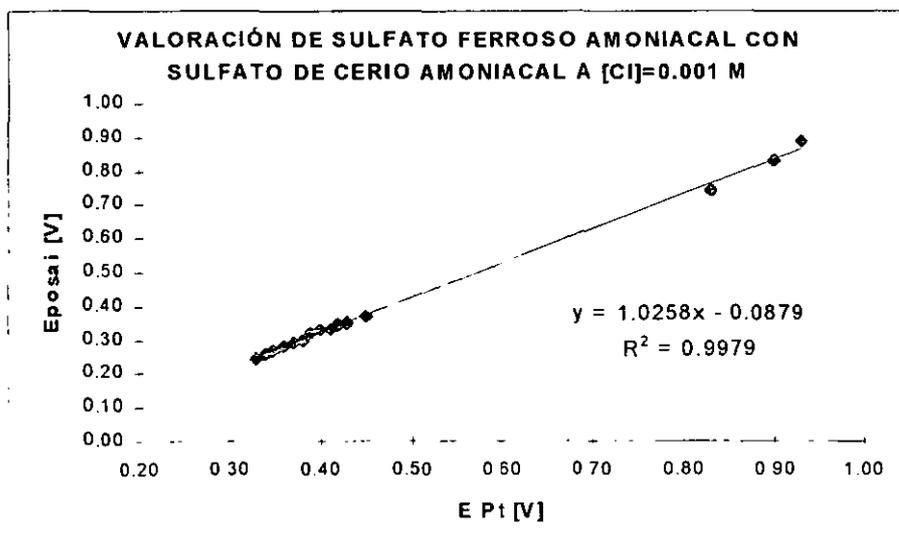
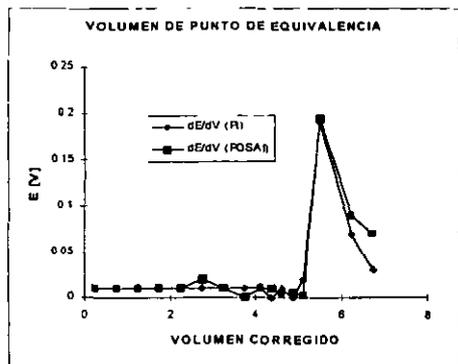
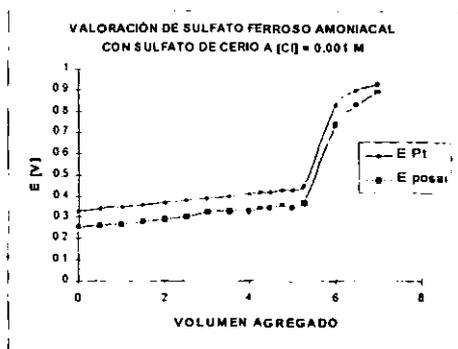
4.2.2 Respuesta del electrodo EPOSAI-316-10 como indicador de óxido reducción en presencia de iones cloruro.

Los resultados obtenidos de las valoraciones realizadas se resumen en la siguiente tabla:

EPOSAI-316-10				
[Cl ⁻]	Valoración	Resultados		
[Cl ⁻] = 10 ⁻³ M		m	b	r²
	1a	1.1955	-0.1931	0.9969
	2a	1.0282	0.0984	0.9937
	3a	1.0256	-0.0879	0.9980
	Promedio	1.0831	-0.0609	0.9962
[Cl ⁻] = 0.5 M		m	b	r²
	1a	1.0656	-0.0420	0.9878
	2a	1.0764	-0.0517	0.9849
	3a	1.1013	-0.1035	0.9819
	Promedio	1.0811	-0.0657	0.9849

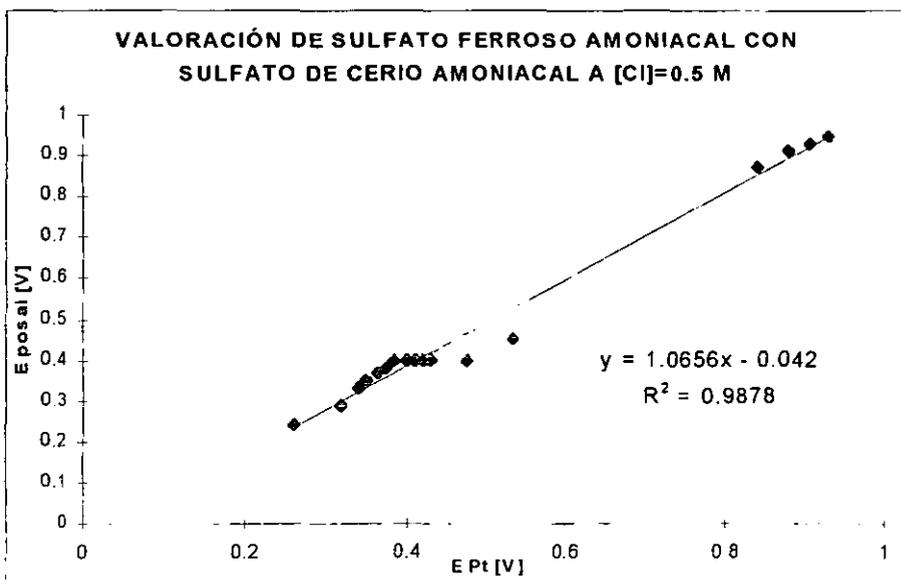
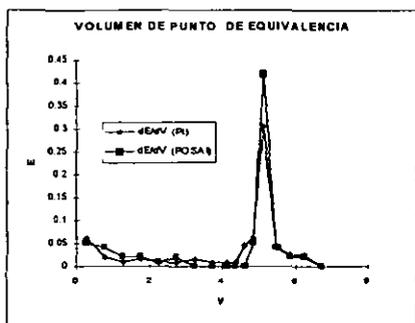
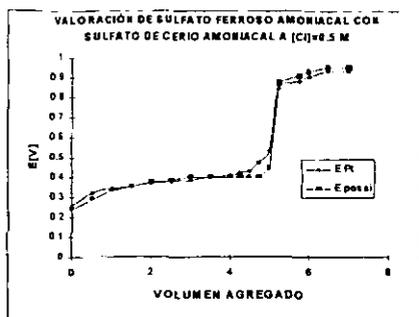
A continuación se muestran las gráficas obtenidas de las valoraciones, para cada concentración de cloruros utilizada:

EPOSAI-316-10

Concentración de iones cloruro: $10^{-3}M$ 

EPOSAI-316-10

Concentración de iones cloruro: 0.5 M



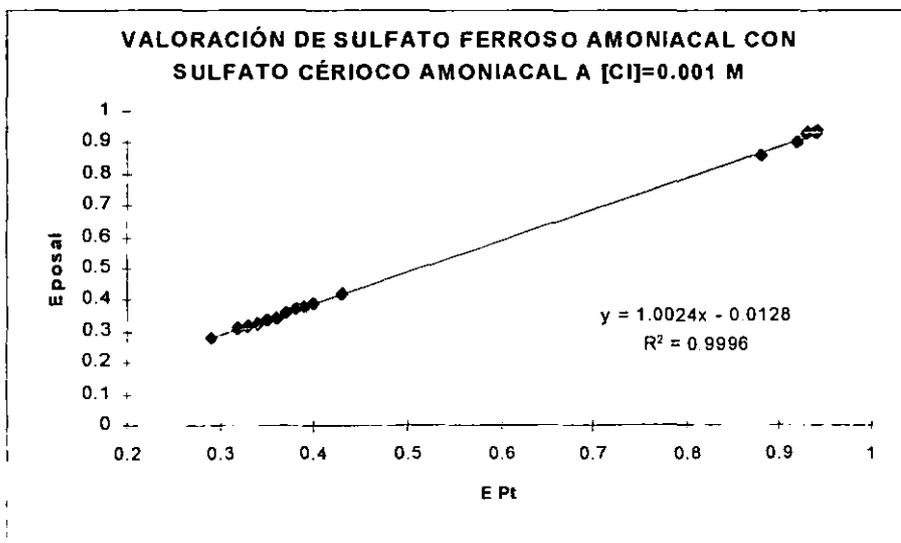
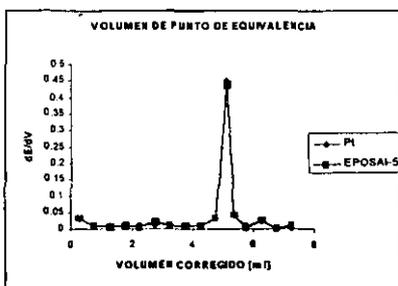
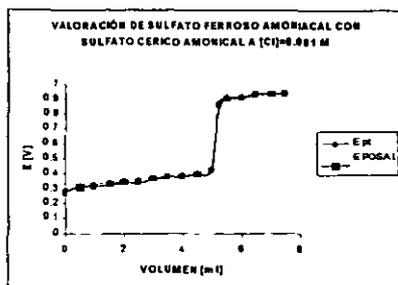
4.2.3 Respuesta del electrodo EPOSAI-316-05 como indicador de óxido reducción en presencia de iones cloruro.

Los resultados obtenidos de las valoraciones realizadas se resumen en la siguiente tabla:

EPOSAI-316-05				
[Cl ⁻]	Valoración	Resultados		
[Cl ⁻] = 10 ⁻³		m	b	r²
	1a	1.0626	-0.0526	0.9989
	2a	1.0024	-0.0128	0.9996
	3a	1.0285	-0.0292	0.9991
	Promedio	1.0312	-0.0315	0.9992
[Cl ⁻] = 0.5		m	b	r²
	1a	1.0620	-0.0278	0.9780
	2a	1.0586	-0.0286	0.9787
	3a	1.0640	-0.0115	0.9767
	Promedio	1.0615	-0.0226	0.9778

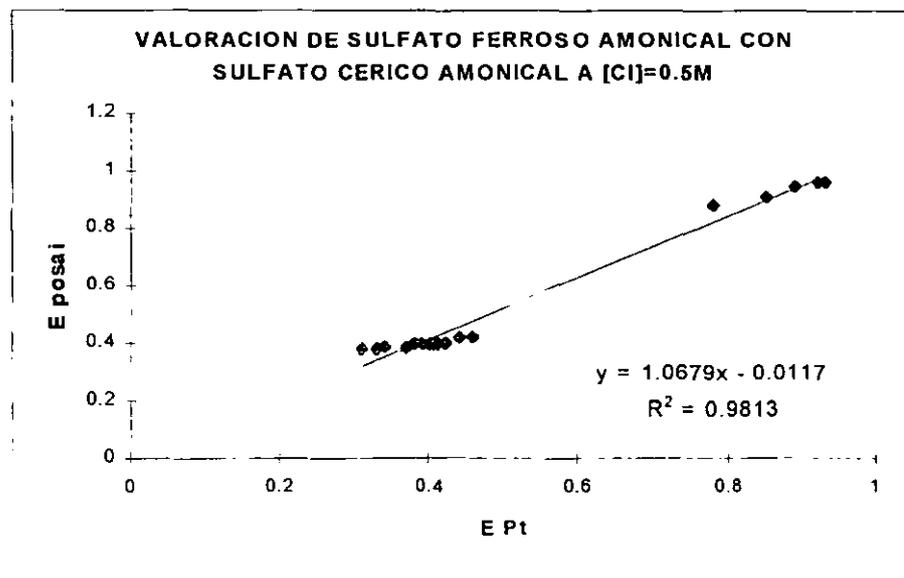
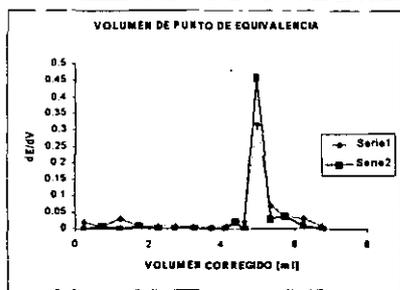
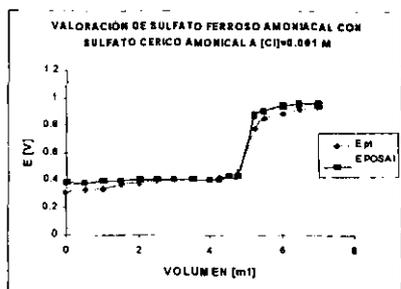
A continuación se muestran las gráficas obtenidas de las valoraciones, para cada concentración de cloruros utilizada:

EPOSAL-316-05

Concentración de iones cloruro: 10^{-3} M

EPOSAI-316-05

Concentración de iones cloruro: 0.5 M



CAPITULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1.0. Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad de los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como electrodos indicadores de pH.

En la tabla 5-1 se presentan los resultados promedio obtenidos para los tres electrodos elaborados, cuando fueron utilizados como electrodos indicadores de pH.

Tabla 5-1 Resumen de Resultados

ELECTRODO	[Cl]=10 ⁻⁴			[Cl]=10 ⁻³			[Cl]=10 ⁻²		
	m	b	r ²	m	b	r ²	m	b	r ²
EPOSAI-5	0.0605	0.5499	0.9988	0.0686	0.5298	0.9981	0.0672	0.4845	0.9957
EPOSAI-10	0.6933	0.4673	0.9950	0.0721	0.4843	0.9923	0.0717	0.4708	0.9985
POSAI	0.0672	0.7205	0.9936	0.0689	0.7306	0.9951	0.0621	0.6242	0.9978
	[Cl]=0.1			[Cl]=0.2			[Cl]=0.3		
	m	b	r ²	m	b	r ²	m	b	r ²
EPOSAI-5	0.0633	0.4386	0.9942	0.0658	0.4326	0.9971	0.0601	0.3987	0.9946
EPOSAI-10	0.0688	0.4665	0.9956	0.0678	0.4348	0.9945	0.0605	0.4234	0.9987
POSAI	0.0616	0.5520	0.9986	0.0613	0.5220	0.9980	0.0616	0.4396	0.9983
	[Cl]=0.4			[Cl]=0.5					
	m	b	r ²	m	b	r ²			
EPOSAI-5	0.0625	0.3386	0.9925	0.0551	0.3355	0.9727			
EPOSAI-10	0.0640	0.4239	0.9966	0.0545	0.3712	0.3485			
POSAI	0.0545	0.3981	0.9888	0.0371	0.2637	0.9630			

5.1.1. Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad del electrodo POSAI-316 como electrodo indicador de pH.

El electrodo elaborado por tratamiento químico convencional presentó una respuesta de tipo nernstiano en el intervalo de concentraciones de iones cloruro de 10^{-4} M a 0.4 M, presentando pendientes cercanas al valor teórico de 0.05916 V/pH.

En una concentración de 0.5 M de iones cloruro el electrodo POSAI-316 presenta un intervalo de pH en el cual no registra cambio de potencial, permaneciendo constante en un valor de aproximadamente 0.1 V en valores de pH entre 4.5 y 6.5.

Los puntos de equivalencia mostrados por el electrodo POSAI-316 permanecieron congruentes con los mostrados por el electrodo de vidrio debido a que dichos puntos se presentaban en condiciones de pH en las cuales el comportamiento del POSAI-316 era normal.

La correlación lineal de los valores obtenidos de las valoraciones en presencia de cloruros hasta 0.4 es mayor al 99%, lo cual indica una respuesta congruente con la ecuación teórica (1-8). En un medio con una concentración de cloruros 0.5 M la correlación disminuye considerablemente debido al intervalo de pH en el cual el electrodo de acero no presenta un cambio de potencial. El cambio en el valor de la correlación su muestra en la figura 5-1.

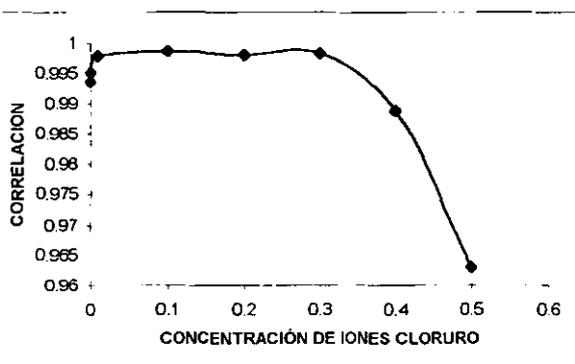


Figura 5-1 Correlación obtenida a distintas concentraciones de cloruros

ESTADÍSTICA NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

5.1.2. Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad del electrodo EPOSAI-316-10 como electrodo indicador de pH.

Los resultados obtenidos para el electrodo elaborado por electropulido de 10 minutos muestran un comportamiento de tipo nernstiano para concentraciones de cloruros entre 10^{-4} y 0.4 M, mostrando un valor de la pendiente cercano al valor teórico de 0.05916 V/pH.

El funcionamiento del electrodo en una concentración 0.5 M se modificó, mostrando un intervalo de pH (4.5-6.5) en el que el POSAI-316 muestra un potencial constante a valores de aproximadamente 0.1 V.

Los puntos de equivalencia mostrados por el electrodo EPOSAI-316-10 permanecieron congruentes con los mostrados por el electrodo de vidrio debido a que dichos puntos se presentaban en condiciones de pH en las cuales el comportamiento del EPOSAI-316-10 era normal.

Las correlaciones obtenidas en concentraciones por debajo de la concentración 0.5 M de cloruros son, en todos los casos, mayores a 0.99, mientras que dicho valor cae a un valor de 0.9485. La figura 5-2 muestra la variación de la correlación a lo largo de la variación de concentraciones de iones cloruro.

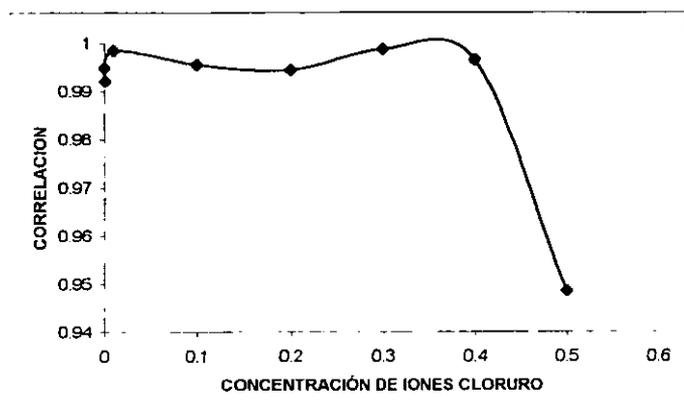


Figura 5-2 Correlación obtenida a distintas concentraciones de cloruros

5.1.3. Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad del electrodo EPOSAI-316-05 como electrodo indicador de pH.

Con los datos obtenidos de las valoraciones se observó que la respuesta nernstiana del electrodo elaborado por 5 minutos de electropulido se mantuvo hasta una concentración de 0.5 M de iones cloruro, mostrando valores de pendiente cercanos al valor teórico esperado de 0.05916 V/pH. Del mismo modo la correlación de datos experimentales obtenida fue mayor al 99% lo cual indica una respuesta congruente con la ley de Nernst (Ec. 8.1) la variación de las correlaciones obtenidas se muestran en la gráfica 5-3.

Los puntos de equivalencia mostrados por el electrodo EPOSAI-316-05 permanecieron congruentes con los mostrados por el electrodo de vidrio debido a que dichos puntos se presentaban en condiciones de pH en las cuales el comportamiento del EPOSAI-316-05 era normal.

La respuesta del electrodo al someterlo a un medio con una concentración de iones cloruro 0.5 M, se vio modificada presentando un intervalo de pH en el cual el potencial registrado por el electrodo de acero permanecía constante en valores cercanos a 0.05 V para valores de pH entre 5 y 6.5 aproximadamente.

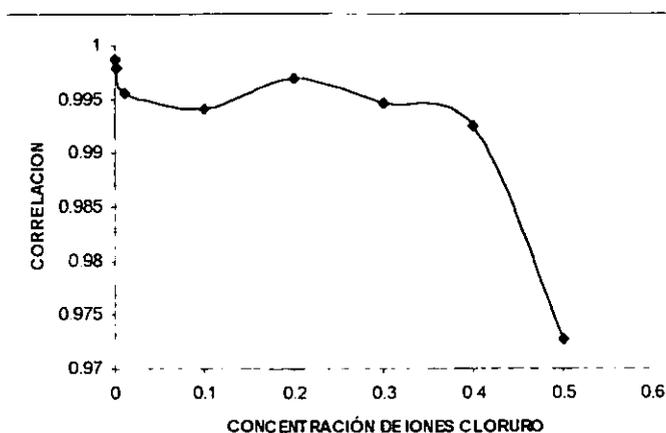


Figura 5-3 Correlación obtenida a distintas concentraciones de cloruros

5.2.0. Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad de los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316 como electrodos indicadores de óxido/reducción.

5.2.1. Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad del electrodo POSAI-316 como electrodo indicador de óxido/reducción.

El electrodo elaborado por tratamiento químico tradicional, presentó una respuesta adecuada como electrodo de óxido/reducción a una concentración de iones cloruro de 10^{-3} , presentando una pendiente promedio de 0.9788, contra un valor esperado de 1.0. Dicha pendiente disminuyó notablemente en un medio con iones cloruro 0.5 M, llegando a un valor promedio de 0.9211, la disminución de dicha pendiente se debe a que, al igual que en el estudio de pH, existe un intervalo en el que el electrodo POSAI-316 no muestra un cambio en su potencial, entre potenciales registrados por el electrodo de platino de 0.35 y 0.45 V aproximadamente.

La pendiente obtenida para cloruros a una concentración 10^{-3} M fue de 0.9966, lo cual muestra una respuesta adecuada como indicador de óxido reducción.

El punto de equivalencia mostrado por el electrodo POSAI-316 permaneció congruente con el mostrado por el electrodo de platino debido a que dicho punto se presentaba en condiciones en las cuales el comportamiento del POSAI-316 era normal.

5.2.2. Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad del electrodo EPOSAI-316-10 como electrodo indicador de óxido/reducción.

Las respuestas obtenidas con el electrodo elaborado por 10 minutos de electropulido, presentó una respuesta adecuada como electrodo de óxido/reducción a una concentración de iones cloruro de 10^{-3} , presentando una pendiente promedio de 1.0831, contra un valor esperado de 1.0. Dicha pendiente no disminuyó en una concentración de iones cloruro 0.5 M, presentando un valor promedio de 1.0811, sin embargo el electrodo presentó un intervalo en el cual su respuesta se mantuvo constante en un valor de

aproximadamente 0.4 V, para un intervalo de potencial en el electrodo de platino entre 0.35 y 0.5 V.

El punto de equivalencia mostrado por el electrodo EPOSAI-316-10 permaneció congruente con el mostrado por el electrodo de platino debido a que dicho punto se presentaba en condiciones en las cuales el comportamiento del EPOSAI-316-10 era normal.

Las correlaciones obtenidas, al igual que la pendiente, no mostraron una variación significativa en su respuesta, siendo para 10^{-3} M de iones cloruro 0.9962, mientras que para 0.5 M es de 0.9849.

5.2.3. Efecto de los Iones cloruro en la funcionalidad del electrodo EPOSAI-316-05 como electrodo indicador de óxido/reducción.

Los datos obtenidos con el electrodo elaborado por 5 minutos de electropulido, presentó una respuesta adecuada como electrodo de óxido/reducción a una concentración de iones cloruro de 10^{-3} , presentando una pendiente promedio de 1.0312, contra un valor esperado de 1.0. Dicha pendiente no disminuyó en una concentración de iones cloruro 0.5 M, presentando un valor promedio de 1.0615, sin embargo el electrodo presentó un intervalo en el cual su respuesta se mantuvo constante en un valor de aproximadamente 0.4 V, para un intervalo de potencial en el electrodo de platino entre 0.3 y 0.5 V.

El punto de equivalencia mostrado por el electrodo EPOSAI-316-05 permaneció congruente con el mostrado por el electrodo de platino debido a que dicho punto se presentaba en condiciones en las cuales el comportamiento del EPOSAI-316-05 era normal.

Las correlaciones obtenidas, al igual que la pendiente, no mostraron una variación significativa en su respuesta, siendo para 10^{-3} M de iones cloruro 0.9992, mientras que para 0.5 M es de 0.9778

Capítulo 6 Conclusiones

De acuerdo al procedimiento experimental planteado se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se elaboró un electrodo POSAI-316 por tratamiento químico tradicional, el cual mostró ser útil como electrodo indicador en valoraciones ácido/base y Óxido/Reducción.
- Se elaboraron dos electrodos EPOSAI-316 por electropulido, los cuales mostraron ser útiles como electrodos indicadores en valoraciones ácido/base y Óxido/Reducción que involucren al hierro, ya que presentan los mismos puntos de equivalencia mostrados por el electrodo de vidrio y el electrodo de platino respectivamente.

Como electrodos indicadores de pH tanto el electrodo POSAI-316 como los electrodos EPOSAI-316-10 y EPOSAI-316-05 presentaron una respuesta cercana a la teórica esperada por la ley de Nernst, así como una correlación mayor al 99% con los resultados del electrodo de vidrio.

Como electrodos indicadores de reacciones de óxido reducción que involucren al hierro, los resultados tuvieron una correlación mayor al 99% con los resultados del electrodo de platino, con pendientes cercanas al valor esperado de 1.0.

- La presencia de cloruros afectó al comportamiento de los electrodos POSAI-316 y EPOSAI-316, provocando un intervalo de pH en el cual la respuesta del electrodo POSAI-316 y EPOSAI-316 permanece constante. Sin embargo el intervalo anterior no modificó el punto de equivalencia para la

valoración realizada tanto como electrodo indicador de Óxido/Reducción como Ácido/Base.

- La concentración límite encontrada para que el comportamiento de los electrodos se considere nernstiana es 0.5 M, comprobándose un comportamiento adecuado en el intervalo de concentraciones entre 0.0 M [1, 9, 17, 22] a 0.4 M.

Anexo

A fin de mostrar la congruencia estadística de los resultados mostrados en el presente trabajo, a continuación se presentan las desviaciones estándar de las pendientes promedio obtenidas por cada electrodo, tanto como indicador de pH como para indicador de óxido reducción.

Electrodo: POSAI-316

Indicador de pH	
[Cl] ⁻	σ
10 ⁻⁴	0.0052
10 ⁻³	0.0079
10 ⁻²	0.0022
0.1	0.0005
0.2	0.0006
0.3	0.0045
0.1	0.0015
0.5	0.0056

Indicador Redox	
[Cl] ⁻	σ
10 ⁻³	0.0706
0.5	0.0990

Electrodo: EPOSAI-316-10

Indicador de pH	
[Cl] ⁻	σ
10 ⁻⁴	0.0017
10 ⁻³	0.0033
10 ⁻²	0.0035
0.1	0.0074
0.2	0.0028
0.3	0.0012
0.1	0.0030
0.5	0.0009

Indicador Redox	
[Cl] ⁻	σ
10 ⁻³	0.0979
0.5	0.0183

Electrodo: EPOSAI-316-05

Indicador de pH	
[Cl] ⁻	σ
10 ⁻⁴	0.0017
10 ⁻³	0.0033
10 ⁻²	0.0035
0.1	0.0074
0.2	0.0028
0.3	0.0012
0.1	0.0030
0.5	0.0009

Indicador Redox	
[Cl] ⁻	σ
10 ⁻³	0.0302
0.5	0.0027

Referencias

1. 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
2. Cerón Aparicio, R, del Rosal Vargas, Pérez Saavedra, Galan Vidal, *Potentiometric Glucose Biosensor based on a pH Stainless Steel Electrode.*, Revista Cubana de Química, No.1 Vol. XIII, 2000.
3. Chaudhary, Mulla, Vijayamohan, *Selective Hydrogen Sensing Properties of Surface Funcionalized Tin Oxide* , Sensors And Actuators B, 55, 1999, 154-160.
4. Datta, Harris, *Electrochemical Micromachining: An Enviromentally Friendly, High Speed Processing Technology*, Electrochimica Acta, 42, 1997, p. 3007-3013.
5. Fedotiev N. P. *Electropulido y Anodización de Metales*. Editorial Gustavo Gill S.a., Barcelona, España.
6. García Gómez, Francisco, José de Jesús Pérez Saavedra, Socorro Marques Vargas. *Películas de Oxidos Sobre acero Inoxidable tipo 316 (POSAI-316) como Electrodo Indicador de pH en Medio no Acuoso*. Revista de la Sociedad Química de México, volumen 41/1997.
7. Harris, Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo*. 3a edición. Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1992 P.p 301.
8. Hensel, Kenneth, *Electropolishing, Surface Traetments*, 41, 1999, 447-455.
9. Heusler, K. E., *FundamentalAspects of the Corrosion of Alloys*, Corrosion Science, 39, 1997, 1177-1191.
10. Hitchman Michael and Subramaniam Ramanathan. *Evaluation of Iridium Oxide Electrodes Formed by Potential Cycling as pH Probes*. Analyst, January 1988. Vol. 113., p. 35-39.
11. Kaneko, Isaacs, *Pitting of Stainless Steel in Bromide, Chloride and Bromide/Chloride Solutions*, Corrosion Science, 42, 2000, p. 67-78.

12. Kinlen, Heider, Hubbard, *A solid, State pH sensor based on a Nafion-Coated Iridium oxide indicator electrode and a polymer based silver chloride reference electrode*, *Sensors and Actuators B*, 22, 1994, 13-25.
13. Koncki, Mascini, *Screen Printed Ruthenium Dioxide Electrodes for pH Measurements*, *Analytica Chimica Acta*, 351, 1997, p. 143-149.
14. Laitinen, Tarja, *Localized Corrosion of Stainless Steel in Chloride, Sulfate, and Thiosulfate Containing Enviroments*, *Corrosion Science*, 42, 2000, 421-441
15. Lin, Liu, *An Optical pH Sensor with a Linear Response Over a Wide Range*, *Analytica Chimica Acta*, 408, 2000, p. 49-55.
16. 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, 1991.
17. Martínez Estrada, Abigail, *Elaboración y prueba de las POSAI-316 como electrodos indicadores en titulaciones Redox que involucran al hierro*. Tesis de Licenciatura, I.Q. FESC-UNAM, 1997.
18. Meixner, H, Lampe, *Metal Oxide Sensors*, *Sensors and Actuators B*, 33, 1996, 198-202.
19. Montemor, Simoes, Ferreira, Cunha, *The Role of Mo in the Chemical Composition and Semiconductive Behaviour of Oxide Films Formed on Stailless Steels*. *Corrosion Science*, 41, 1999, 17-34
20. Mortimer E. Charles, *Química*, Grupo Editorial Iberoamérica, México 1983.
21. Nishimura, Katayama, Noda, Kodama, *Effect of Co and Ni on the Corrosion Behavior of Low alloy Steels in Wet/Dry Enviroments*, *Corrosion Science*, 42, 2000, p. 1611-1621.
22. Nomura K., and Ujihira Y. *Response of Oxide Films Stainless Steel as a pH Sensor*. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2564-2567.
23. Pásztor, Sekiguchi, et al, *Electrochemically-deposited RuO₂ films as pH sensors*, *Sensors and Actuators B*, 13-14, 1993, 561-562

24. Pásztor, Sekiguchi, Shimo, Kitamura, Masuhara, *Iridium oxide-based microelectrochemical transistors for pH sensing*, Sensors and Actuators B, 12, 1993, 225-230.
25. Peng, Chai, *A study of sensing characteristics of Fe₂O₃ gas sensing thin film*, Sensors and Actuators B, 13-14, 1993, 591-593.
26. Pérez Saavedra, José de Jesús, et al, *Diseño Experimental para Evaluar la Corrosión Microbiológica del Acero Estructural*, Revista Cubana de Química, No.1, Vol. XIII, 2000
27. Pérez Saavedra, José de Jesús, et al, *Estudio Potenciométrico del Ácido Fluorhídrico con electrodos POSAI-316*, Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 42, No. 4, 1998
28. Pineda Gaona, Esperanza. *Elaboración de dos Electroodos de Estado Sólido, uno selectivo de Cloruros y otro a Yoduros*. Tesis de Licenciatura, I. Q. FESC-UNAM, 1991.
29. Oh, Cook, Townsend, *Atmospheric Corrosion of Different Stainless Steels in Marine, Rural and Industrial Enviroments*, Corrosion Science, 41, 1999, p. 1687-1702.
30. Qingwen, Li, et al, *Response of Nanosized Cobalt Oxide Electrodes as pH sensors*, Analytica Chimica Acta, 409, 2000, 137-142.
31. Refait, Abdelmoula, Genin, *Mechanisms of Formation and Structute of Green rust one in Aqueous Corrosion of Irin in the Presence of Chloride Ions*. Corrosion Science, 40, 9, pp. 1547-1560, 1998.
32. Reyes Colín, Miguel Angel. *Aplicaciones de las Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable 316 (POSAI-316) como electrodo de referencia, como electrodo indicador en la cuantificación de FeSO₄ en H₂SO₄ con K₂Cr₂O₄ como valorante*. Tesis de Licenciatura. I. Q. FESC-UNAM, 1994.
33. Rosales Valdez Genaro. *Estudio Potenciométrico del ácido Fluorhídrico:solo, en presencia de nitrato de magnesio y en presencia de nitrato de litio*. Tesis de Licenciatura. I. Q. FESC-UNAM, 1996.
34. Saeki, Saito, Furuichi, Konno, Nakamura, Mabuchi, Itoh, *Growth Process of Protective oxides formed on type 304 and 430 Stainless Steels at 1273 K.*, Corrosion Science, 40, 8, 1998, p. 1295-1302.

35. Samano Osuna, Rosalba Euridice. *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, 1991.
36. Sasaki, Ohtsuka, Itoh, *The Influence of Oxide layers on Initial Corrosion Behavior of Koper in Air Containing Water Vapor and Sulfur Dioxide*, *Corrosion Science*, 42, 2000, 1539-1551.
37. Schierbaum Klaus-Dieter, *Engineering of oxide surfaces and metal oxide interfaces for chemical sensors: recent trends*, *Sensors and Actuators B*, 24-25, 1995, 239-247
38. Serjeant. *Potenciometry and Potentiometry Titrations*. Wiley, 1984, New York. P.p 74-132.
39. Skoog, Douglas. *Análisis Instrumental*. 4a edición. Editorial Mc Graw Hill, 1994. P.p. 571-578.
40. Stefanov, Stoychev, Stoycheva, Marinova, *XPS and SEM studies of Chromium Oxide Films Chemically Formed on Stainless Steel 316*, *Materials Chemistry and Physics*, 65, 2000, 212-215
41. Strobel A. Howard, *Instrumentación Química*, Ed. Limusa, México, 1974.
42. Van Houdt, Paulus et al, *Iridium Oxide pH Microelectrode*. *Biotechnology and Bioengineering*. Vo.. 40. P.p. 601-608.
43. Vignal, Olive, Desjardins, *Effect of Molybdenum on Passivity of Stainless Steels in Chloride Media using Ex situ near Field Microscopy Observations*, *Corrosion Science*, 41, 1999, p. 869-884.
44. Walpole E., Ronald. *Probabilidad y Estadística*. Ed Mc Graw Hill, México, 1992. p.514
45. Yan, Niu, Lin, Wu, Liu, *Quantum Chemistry on the Effect of Cl⁻ ion on anodic dissolution of iron in H₂S Containing Sulfuric Acid Solutions*. *Corrosion Science*, 41, 1999, 2303-2315.
46. Yu, Zhang, Shen, *Potentiometric Sensors: Aspects of The Recent Development*, *Sensors and Actuators B*, 65, 2000, 150-153.