



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES DE  
CUAUTITLÁN

ELABORACIÓN Y EVALUACIÓN DEL ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE 316  
ELECTROPULIDO COMO ELECTRODO INDICADOR EN TITULACIONES REDOX  
DE SOLUCIONES QUE INVOLUCRAN AL HIERRO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

MARTHA KLINGEMAN SILVA

ASESORES: M. en C. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA  
Q. SONIA RINCÓN ARCE



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

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



Departamento de  
Exámenes Profesionales

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:

Elaboración y Evaluación del Electrodo de Acero Inoxidable 316

Electropulido como Electrodo Indicador en Titulaciones Redox de

Soluciones que Involucran al Hierro.

que presenta la pasante: Martha Klingeman Silva

con número de cuenta: 40000344-3 para obtener el título de :

Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido 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 Izcalli, Méx. a 11 de Mayo de 2004

PRESIDENTE M. en C. José de Jesús Pérez Saavedra

VOCAL Ing. Antonio Trejo Lugo

SECRETARIO Q. Sonia Rincón Arce

PRIMER SUPLENTE QFB. Héctor Coss Garduño

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Ofelia Vega Vázquez

## DEDICADA A:

*MIS PADRES, Martha Monroy S. y Germán Klingeman M.:* Por ser los que me trajeron al mundo abrigando grandes esperanzas; quienes me han enseñado y provisto de lo mejor de sus vidas, dedicándome su tiempo viéndome crecer y cuidando mis pasos. Por ser quienes me han enseñado a tener valor y saber que siempre se puede lograr más y ser más grande. Por ser las personas que me aman incondicionalmente.

*MIS CUATRO HERMANOS:* Porque hemos estado juntos en todo, viviendo lado a lado. Gracias a ser una de las hermanas más pequeñas ustedes han contribuido con mi formación. He aprendido mucho de ustedes, de sus formas de ser, de pensar y vivir. Porque me han regalado un gran conocimiento y, además, los siento parte de mí.

*A MI NOVIO Y MEJOR AMIGO, Miguel A. Domínguez D.:* Por mostrarme horizontes desconocidos y emocionantes que jamás había vislumbrado antes y por crear ilusiones y sueños que puedo ver cómo es que los construimos. Por abrir tantas puertas en mí. Por escucharme con la mente y el corazón y brindarme tu confianza como nunca la sentí antes. Por darme fuerza de espíritu y hacerme sentir que estamos creciendo día a día. Por sembrar la semilla del amor en mí y cuidarla, como lo haces a diario, para hacerla crecer.

## GRACIAS A:

*MIS ASESORES, J. de Jesús Pérez S. y Sonia Rincón A.:* Por permitirme conocerlos como las grandes personas que son. Por regalarme de su sabiduría, tiempo, paciencia, conocimiento, trabajo y ofrecerme su amistad. Por facilitarme todo cuanto necesité durante este tiempo, sin escatimar. Gracias por ayudarme a lograr esto. También es suyo.

*DES CUATRO AÑOS y a todos los Profesores:* Por darme de las lecciones más importantes de mi vida y el conocimiento que hoy me permite ser una profesionalista.

# ÍNDICE

<u>RESUMEN</u> .....	1
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	2
1.1 Electrodo Indicador de Platino .....	3
1.2 Películas de Óxido .....	5
1.2.1 Corrosión Electroquímica .....	8
1.2.2 Condiciones que Favorecen las Películas de Pasivación .....	10
1.2.3 Diagramas de pH-Potencial .....	11
1.2.4 Proceso de Electropulido .....	16
1.2.5 Aplicación de las Películas de Óxido .....	21
<i>Películas de Óxido como Sensores de pH (Electrodos Metal – Óxido de Metal)</i> .....	24
<i>Una Nueva Propuesta para Obtener Películas Cristalinas Delgadas de Óxido</i> .....	26
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	29
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	30
3.1 Metodología Experimental .....	30
3.1.1 Elaboración del Electrodo de A.I.E. ....	31
3.1.2 Valoraciones Potenciométricas en donde Interviene el Fe(II) y Fe(III) Utilizando el Electrodo de A.I.E. como Electrodo Indicador Redox. ....	33
<b>IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	36
4.1 Resultados .....	36
4.2 Análisis de Resultados .....	45
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	46
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	48

**ELABORACIÓN Y EVALUACIÓN DEL ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE 316  
ELECTROPULIDO COMO ELECTRODO INDICADOR EN TITULACIONES REDOX DE  
SOLUCIONES QUE INVOLUCRAN AL HIERRO**

**RESUMEN**

En este trabajo se elaboró un electrodo indicador redox llamado Electrodo de “Acero Inoxidable 316 con Electropulido” (A.I.E.), para usarlo en las siguientes valoraciones de soluciones que involucran al hierro:

1. Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) con dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).
2. Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) con permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ).
3. Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) con sulfato cérico de amonio dihidratado.
4. Sulfato férrico en presencia de sulfato ferroso con EDTA.
5. Sulfato férrico ( $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$ ) con EDTA.

Se efectuó la elaboración del electrodo de acero inoxidable 316 con acabado espejo, sometiéndolo a electropulido<sup>2</sup>. Con el electrodo elaborado se llevaron a cabo cinco repeticiones de cada una de las valoraciones arriba numeradas, encontrándose que muestra un comportamiento semejante a los electrodos de platino en la determinación del volumen de punto de equivalencia y lecturas de potencial en las titulaciones de tipo redox en las que esté involucrado el hierro.

## I. INTRODUCCIÓN

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en las medidas del potencial de las celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables; estos comprenden dos tipos fundamentales de análisis. Uno implica la medición directa de un potencial de electrodo a partir del cual se puede determinar la actividad (o concentración) de un ion activo. Otro tipo comprende la medición de los cambios de la fuerza electromotriz (FEM) o potencial originados por la adición de un titulante a la muestra<sup>7</sup>. Al primer método se le llama *potenciometría directa* y se ha utilizado principalmente para medir el pH de soluciones acuosas. Actualmente también se emplea mucho para determinar otros iones. Al segundo método se le llama *titulación potenciométrica* y utiliza la medición de un potencial para detectar el punto de equivalencia de una titulación<sup>6</sup>. Desde el principio del siglo XIX, las técnicas potenciométricas se han utilizado para la detección de puntos finales en métodos volumétricos de análisis.

El equipo requerido para los métodos potenciométricos es simple y relativamente barato e incluye un potenciómetro de alta impedancia, electrodos indicadores de platino, pH, plata (de referencia). Como se mencionó, este equipo es relativamente barato, pero aún se pueden buscar formas de hacerlo más económico. Este es el caso que aquí se presenta, el electrodo indicador de platino se puede sustituir por un Electrodo de Acero Inoxidable 316 Electropulido, para las valoraciones redox que involucran al hierro.

En la UNAM, específicamente FES-Cuautitlán Campo 1, en la Sección de Química Analítica se han llevado a cabo proyectos<sup>1,2,3 y 4</sup> en los cuales se han estudiado algunos electrodos de acero inoxidable como POSAI-304, POSAI-316 y los Electrodos de Acero Inoxidable 316 Electropulidos con películas de óxido.

En esta tesis se presenta un trabajo con los Electrodos de Acero Inoxidable 316 Electropulido, así como la respuesta de estos a las lecturas de potencial.

## 1.1 ELECTRODO INDICADOR DE PLATINO

Un electrodo indicador puede detectar cambio de actividad o concentración de cuando menos uno de los iones en solución en una celda electroquímica<sup>1</sup>.

Actualmente se hallan varios tipos de electrodos indicadores, dentro de estos existe una clasificación ampliamente conocida para los electrodos indicadores metálicos. Estos pueden encontrarse entre los electrodos de *primera clase*, de *segunda clase*, de *tercera clase* o los *electrodos inertes*, que aquí llamaremos *relativamente-inertes*<sup>+</sup>. Entre estos últimos se encuentra el electrodo de platino. Seguidamente se hace una breve mención de cada uno.

El caso más sencillo es un trozo de metal en contacto con una solución de sus iones; a estos se les denomina electrodo de *primera clase*. El metal debe ser estable con respecto a la oxidación con el aire, especialmente a bajas actividades del ion. Algunos de estos electrodos son el de mercurio(I)/mercurio(0) y plata(I)/plata(0)<sup>7</sup>.

Los electrodos de *segunda clase* implican dos interfases, como un metal recubierto con una capa de una de sus sales solubles. El electrodo subyacente debe ser un electrodo reversible de primera clase. Un ejemplo de esta clase de electrodo es el de plata-cloruro de plata<sup>7</sup>.

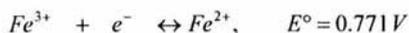
Los electrodos de *tercera clase* implican un equilibrio electroquímico y dos equilibrios químicos. Un electrodo de la tercera clase que es muy utilizado es el electrodo de mercurio-EDTA<sup>7</sup>.

Un electrodo *relativamente-inerte* como oro o platino, sumergido en una solución que contiene los estados oxidado y reducido de un sistema redox homogéneo y reversible, es capaz de seguir los dos estados de oxidación<sup>7</sup>. Un ejemplo lo constituye un alambre de platino en contacto con una solución de iones hierro(II) y hierro (III). Se utiliza este

---

<sup>+</sup> Algunos autores manejan al electrodo de platino como un electrodo relativamente inerte, pues experimenta muy pocas reacciones químicas; es decir, sí puede ser atacable. El electrodo de oro es menos atacable que el de platino.

material porque no es atacado con facilidad por la mayoría de las soluciones. Para la semirreacción.



la expresión del electrodo es

$$E = 0.771 - 0.05916 \log \left[ \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right]$$

El potencial que se genera es función de la proporción de las concentraciones de las formas reducida y oxidada del par redox, como se muestra en la ecuación de Nernst anterior. La función que tiene el metal es sencillamente transferir electrones en un sentido u otro con las especies reactivas en la solución; es decir actuar como un conductor.

Se debe tener cuidado cuando se utiliza platino en presencia de agentes oxidantes fuertes, en especial cuando las soluciones contiene una concentración elevada de iones cloruro. El platino se oxida con más facilidad en presencia de iones cloruro debido a la formación del complejo estable  $PtCl_4^{2-}$ . También es riesgoso utilizar platino en presencia de agentes oxidantes muy fuertes como el ion cromo(II). Este ion puede reducir el ion hidrógeno en solución ácida y la reacción, que en condiciones normales es lenta, la cataliza el platino<sup>6</sup>. En estos casos en los cuales el platino reacciona con la solución electrolítica, generalmente puede utilizarse un electrodo de oro. 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<sup>11</sup>.

En muchos sistemas oxidación/reducción, el electrodo relativamente-inerte no es reversible para una de las semirreacciones, como es el caso del tiosulfato en las titulaciones (o valoraciones) yodométricas. Sin embargo, si el sistema no reversible alcanza un equilibrio químico rápidamente con un sistema reversible (por ejemplo, yodo/yoduro), éste último podrá usarse como la semirreacción determinante del potencial<sup>7</sup>.

Los electrodos indicadores relativamente-inertes se pueden utilizar ya que son menos atacables que otros metales, pues sus potenciales son muy altos, entonces, si se utilizara un material de acero 316, por ejemplo, directamente como electrodo, efectivamente conduciría la corriente, sin embargo, sería fácilmente atacable por cualquier oxidante puesto que el potencial normal del hierro ( $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$ ) es muy bajo (de  $-0.44 \text{ V}$ )<sup>6</sup>, entonces, el tratamiento que se puede llevar a cabo para convertir este material en un electrodo, es el proceso de electropulido. Este procedimiento además de dejar un acabado espejo a los metales, crea una película de óxido no visible la cual da propiedades de semiconductor y modifica el potencial del material incrementándolo y, por consiguiente, haciéndolo relativamente-inerte, a causa de que ya no se podría oxidar al óxido.

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 éste sea inerte en el intervalo de potenciales a los que se va a llevar a cabo la reacción electroquímica.

## 1.2 PELÍCULAS DE ÓXIDO

Oxidación se puede definir como el resultado de la reacción de los metales con el oxígeno a temperaturas elevadas en ausencia de humedad<sup>8</sup>.

Muchos metales formarán una película de óxido en sus superficies cuando están en contacto con aire y/o agua<sup>28</sup>, lo cual lleva a la formación de una película pasiva de óxido sobre la superficie metálica. Por ejemplo, la herrumbre es una película de óxido de hierro sobre el hierro o materiales que contienen hierro; por ejemplo, el acero.



La formación de las películas de óxido por oxidación atmosférica puede ser considerada lenta y puede acelerarse utilizando agentes tales como el  $\text{CrO}_3$  en solución acuosa<sup>11</sup>.

La formación de una película de óxido sobre un acero “inoxidable”, el cual contiene un porcentaje de cromo, en una solución de  $\text{CrO}_3$  (trióxido de cromo) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acuoso, se puede asemejar el proceso a un electropulido (proceso que se describe más adelante). En una reacción electroquímica se da un flujo electrónico entre el oxidante y 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 al contrario de la reacción electroquímica, en la cual 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 naturaleza del óxido formado es un factor importante debido a:

1. Puede ser muy inestable, como en el caso del oro, por lo cual no se forma en condiciones ambientales normales.
2. Puede ser volátil, como lo es el óxido de molibdeno. Se produce entonces a una velocidad constante y relativamente alta.
3. Uno o más óxidos pueden formar una capa o capas sobre la superficie metálica.

El punto 3 es el más común y, para este caso, el de más interés por lo que se amplía a continuación los diferentes comportamientos que presenta este óxido(s):

Películas de óxido y cascarillas<sup>8</sup>. Se llama películas de óxido a las capas superficiales cuyo espesor es menor a 3000 Å, y cascarillas cuando el espesor es mayor. Las cascarillas pueden ser protectoras, siempre y cuando su volumen sea, por lo menos,

igual al del metal en que se forma, y no protectoras si su formación es discontinua e incapaz de evitar el paso de oxígeno a la superficie metálica.

La oxidación del hierro es un ejemplo de la formación simultánea de dos o más capas de óxido. Cuando se tienen temperaturas elevadas, la cascarilla se compone principalmente de una capa interna de  $\text{FeO}$ , una capa intermedia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y una capa superficial de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la cual está en contacto directo con el oxígeno. Esta cascarilla es muy adherente y difícil de eliminar por medio del decapado en ácido.

En las aleaciones puede presentarse una oxidación selectiva; es decir, se oxida sólo alguno de los componentes. También se da el caso de una cascarilla polifásica, esto es, los óxidos separados forman una solución sólida.

Si la cascarilla de óxido se compone de una sola fase, las características de la oxidación, normalmente se controlan a través de las propiedades de la fase de óxido que sea continua.

Oxidación interna. Consiste en la oxidación de un elemento aleante localizado debajo de la superficie del metal base; puede desarrollarse en ausencia de una formación considerable de película o cascarilla superficial. Básicamente requiere de las siguientes condiciones:

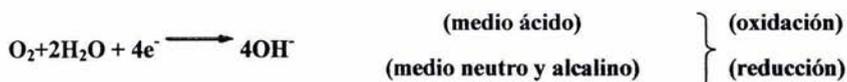
1. El elemento de aleación debe ser más afín al oxígeno que al metal base.
2. El oxígeno debe difundirse con mayor rapidez que el elemento de aleación, en el metal base.
3. La producción de la oxidación interna en la zona superficial no debe destruirse por una formación rápida de la cascarilla sobre el metal base.

### 1.2.1 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA<sup>42</sup>

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar. La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación sobre la superficie metálica de multitud de zonas anódicas y catódicas; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado el metal, el agua condensada de la atmósfera, para lo que la humedad relativa deberá ser del 70%.

El proceso de disolución de un metal en un ácido es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica revela la existencia de infinitos cátodos, mientras que en los ánodos se va disolviendo el metal. A simple vista es imposible distinguir entre una zona anódica y una catódica, dada la naturaleza microscópica de las mismas (micropilas galvánicas). Al cambiar continuamente de posición las zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve totalmente.

Las reacciones que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas son las siguientes:



Ya que la corrosión de los metales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica, una aproximación lógica para intentar parar la corrosión sería mediante métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos para la protección contra la corrosión requieren de un cambio en el potencial del metal para prevenir o al menos disminuir su disolución.

La protección catódica, en este sentido, es un tipo de protección (electroquímica) contra la corrosión, en el cual el potencial del electrodo del metal en cuestión se desplaza en la dirección negativa. Los principios de la protección catódica pueden ilustrarse mediante un diagrama termodinámico potencial - pH, como se muestra en la Figura 1, en el caso del hierro (Fe).

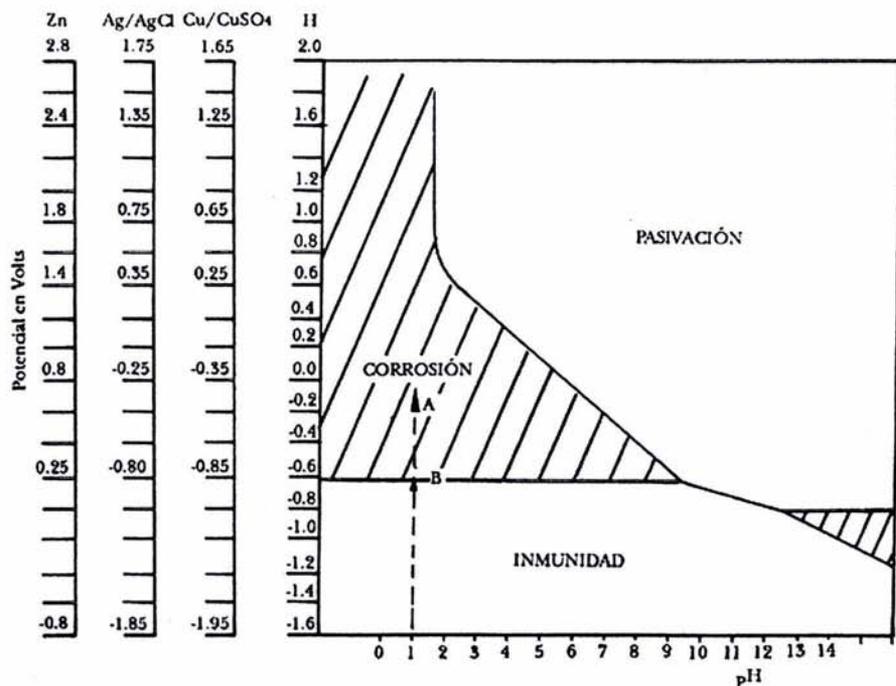


Figura 1. Diagrama potencial -pH para el Hierro (Fe).

Consideremos un espécimen de acero al carbono sumergido en ácido clorhídrico (HCl) de concentración 0.1 M. El acero se disolverá con desprendimiento de hidrógeno (H<sub>2</sub>). El potencial de corrosión del espécimen quedará entre los potenciales de equilibrio correspondientes al electrodo de H<sub>2</sub> y Fe (puntos A y B en la figura 10).

De acuerdo con el diagrama, hay un camino para prevenir la corrosión mediante un cambio de potencial. Aplicando una corriente catódica, el potencial del espécimen de acero se desplazará en la dirección negativa, hacia la zona de inmunidad, en la cual el metal,

termodinámicamente, se encuentra estable (no se puede corroer). Para lograr este desplazamiento del potencial en la dirección negativa, el objeto que se corroe se une eléctricamente a un metal más negativo en la serie electroquímica, un ánodo, formando una celda galvánica en la que actuará como cátodo. Para que el metal esté protegido catódicamente, el valor de su potencial de electrodo tiene que quedar por debajo de su potencial de corrosión en la solución mencionada. Su disolución será así prevenida totalmente (protección catódica completa) o al menos disminuirá (protección catódica incompleta). Como consecuencia de la corriente que circule en la celda galvánica formada, en el metal protegido catódicamente tendrá lugar el desprendimiento de hidrógeno o la reducción de oxígeno.

### 1.2.2 CONDICIONES QUE FAVORECEN LAS PELÍCULAS DE PASIVACIÓN

Cuando las condiciones de pH y potencial son las apropiadas, se desarrollan películas superficiales de óxido o de hidróxido que frenan la corrosión e incluso pueden detenerla por completo<sup>9</sup>. Hay que señalar que tales películas pueden ser discontinuas, heterogéneas y, sobre todo, muy delgadas (2-10 nm).

La película “pasiva” que se forma espontáneamente sobre el hierro consiste de un óxido complejo que se aproxima a  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ , como ya se había mencionado, en sus superficies interior y exterior, respectivamente, y el conjunto es estabilizado debido a una capa absorbida de moléculas de oxígeno.

Es claro que la primera etapa en la formación de tal película compleja es la adsorción de oxígeno, si bien está seguida rápidamente (después de unos cuantos segundos), por reacciones de oxidación hasta que se frena el crecimiento debido a la resistencia eléctrica que ofrece la película.

La película engrosa un poco más a lo largo de un período grande (varios días), pero el período más importante es durante los primeros minutos, que es cuando el espesor alcanza unas cuantas capas atómicas<sup>9</sup>.

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 túnel y mantienen las reacciones catódicas, tales como la reducción del 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<sup>9</sup>. De aquí que, si la película tiene un comportamiento metálico, pueda utilizarse como un electrodo de características semejantes a un electrodo indicador redox.

### 1.2.3 DIAGRAMAS pH-POTENCIAL <sup>43</sup>

#### FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

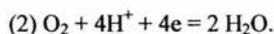
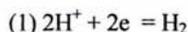
Una herramienta que resulta útil en la interpretación de las reacciones de óxido-reducción, son los diagramas pH-potencial (diagramas de Pourbaix), ya que los datos de potencial estándar comúnmente tabulados en la literatura, sólo se refieren a valores limitados de pH. Estos diagramas, desarrollados y sistematizados por Marcel Pourbaix y otros (Centro Belga de Estudios de la Corrosión), permiten situar las regiones termodinámicamente más probables de potencial, pH y concentración de iones metálicos, que corresponden a diferentes comportamientos electroquímicos de un metal. Cuando se estudia la corrosión, por ejemplo, los metales presentan diversos equilibrios químicos y electroquímicos en agua, de manera que resulta necesario tomar en cuenta el efecto del pH del medio sobre una reacción y es preciso elaborar diagramas pH-potencial para cada metal en particular. Según el tipo de reacción, los diferentes estados de equilibrios y las gráficas que los representan pueden quedar incluidos en tres tipos generales: equilibrio independiente del pH, equilibrio independiente del potencial y equilibrio dependiente del pH y el potencial.

## ELABORACIÓN EXPERIMENTAL DE DIAGRAMAS PH-POTENCIAL

No obstante que estos diagramas resultan útiles en muchos casos, su uso adecuado depende, en gran medida, de la confiabilidad de los datos disponibles y de la interpretación misma de los diagramas, ya que, la concordancia entre los datos graficados y los obtenidos experimentalmente en una situación real particular, resulta muy importante. No es conveniente, por ejemplo, trabajar en un diagrama en zonas muy próximas a las líneas de equilibrio, sin embargo, en zonas relativamente alejadas, se puede hacer una estimación aproximada para un equilibrio en particular. De cualquier manera, los diagramas pH-E ofrecen ciertas ventajas en campos diversos como la química analítica, la química orgánica, la electroquímica y particularmente en el área de los estudios de la corrosión.

### Diagrama pH-potencial para el agua

En todo proceso corrosivo en medio acuoso, se hallan involucradas las reacciones de desprendimiento de hidrógeno y reducción de oxígeno, razón por la que estos equilibrios deben estar incluidos en un diagrama de Pourbaix, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Ahora, aplicando la ec. de Nernst para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, se tiene lo siguiente

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

luego,

$$[1] E = -0.0591\text{pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2}$$

En forma similar, para la reacción de reducción del oxígeno, podemos escribir

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{p_{O_2} a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2}$$

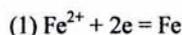
por tanto, si la actividad del agua es considerada unitaria, tenemos

$$[2] E = 1.23 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0148 \log p_{O_2}$$

#### Construcción de un diagrama pH-potencial.

Para ilustrar la forma en que se elabora un diagrama pH-E se construirá el de Fe que, además de ser un diagrama típico, resulta de gran importancia para los estudios de corrosión. En todos los casos de equilibrio se deben emplear las fórmulas termodinámicas (en función de las *energías libres molales parciales*), sin embargo, un camino alternativo es partir de los potenciales estándar tabulados en la literatura y combinar convenientemente las reacciones y ecuaciones disponibles. Para los estados de equilibrio en donde no se presenta cambio en el número de oxidación, se aplicará la fórmula correspondiente.

De acuerdo con la *tabla de potenciales estándar*, se tienen los siguientes datos para el equilibrio  $Fe^{2+}|Fe$



$$[1] E = -0.440 + 0.0295 \log a_{Fe^{2+}}$$

Para el equilibrio  $Fe(OH)_2|Fe^{2+}$  se puede escribir



$$\mu_{Fe^{2+}}^\circ = -20,310 \text{ cal.}$$

$$\mu_{H_2O}^\circ = -56,690 \text{ cal.}$$

$$\mu_{Fe(OH)_2}^\circ = -115,660 \text{ cal.}$$

y, aplicando la ecuación para una reacción sin cambio en el número de oxidación (cuando A es un hidróxido y B el correspondiente ión metálico), se tiene

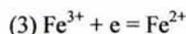
$$\log a_B = \frac{1}{q} \frac{p\mu_A^\circ - q\mu_B^\circ - z\mu_{H_2O}}{1363} - \frac{z}{q} \text{pH}$$

$$\log a_{Fe^{2+}} = \frac{-115,660 + 23,310 + 2 \times 56,690}{1363} - 2\text{pH}$$

$$[2] \log a_{Fe^{2+}} = 13.23 - 2\text{pH}$$

en esta expresión se han simplificado los cálculos, tomando el valor del potencial químico estándar ( $\mu^\circ$ ) del agua, en vez del potencial químico ( $\mu$ ) de la misma, ya que el resultado no se modifica substancialmente.

Para el caso del equilibrio  $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ , se toma el potencial estándar de tablas y se aplica la ec. de Nernst



$$[3] E = 0.771 + 0.0591 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

La ecuación [4] para el equilibrio  $Fe(OH)_3|Fe^{3+}$ , se obtiene aplicando nuevamente la fórmula para una reacción sin cambio en el número de oxidación, utilizando los siguientes datos

$$\mu_{Fe^{3+}}^\circ = -2,530 \text{ cal.}$$

$$\mu_{H_2O}^\circ = -56,690 \text{ cal.}$$

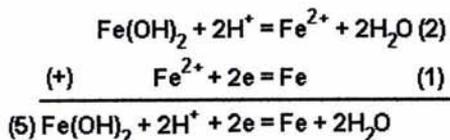
$$\mu_{Fe(OH)_3}^\circ = -166,300 \text{ cal.}$$

luego, podemos escribir

$$\log a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{-166,300 + 2,530 + 3 \times 56,690}{1363} - 3\text{pH}$$

$$[4] \log a_{\text{Fe}^{3+}} = 4.62 - 2\text{pH}$$

Para obtener la reacción (5), se combinan las reacciones (1) y (2); de igual manera se obtiene la ec. [5], combinando las ecuaciones [1] y [2]

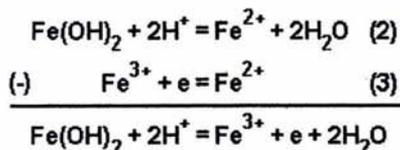


ahora, combinando las ec. [1] y [2]

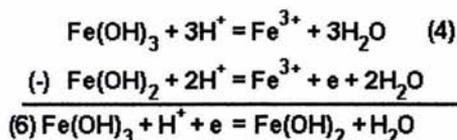
$$E = -0.440 + 0.0295 (13.23 - 2\text{pH})$$

$$[5] E = -0.0497 - 0.0591\text{pH}$$

Similarmente, para el equilibrio  $\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe(OH)}_3$ , se pueden combinar las ecuaciones (2), (3) y (4)



y



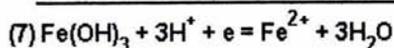
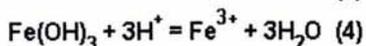
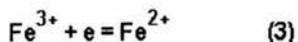
luego, la ec. [6] puede obtenerse combinando las ecuaciones correspondientes

$$E = 0.771 + 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{3+}} - 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$E = 0.771 + 0.0591(4.62 - 3 \text{ pH}) - 0.0591(13.23 - 2 \text{ pH})$$

$$[6] E = 0.262 - 0.0591 \text{ pH}$$

Finalmente, se procede en forma idéntica para obtener la reacción (7) y su correspondiente ecuación



y

$$E = 0.771 + 0.0591 (4.62 - 3 \text{ pH}) - 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$[7] E = 1.044 - 0.177 \text{ pH} - 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

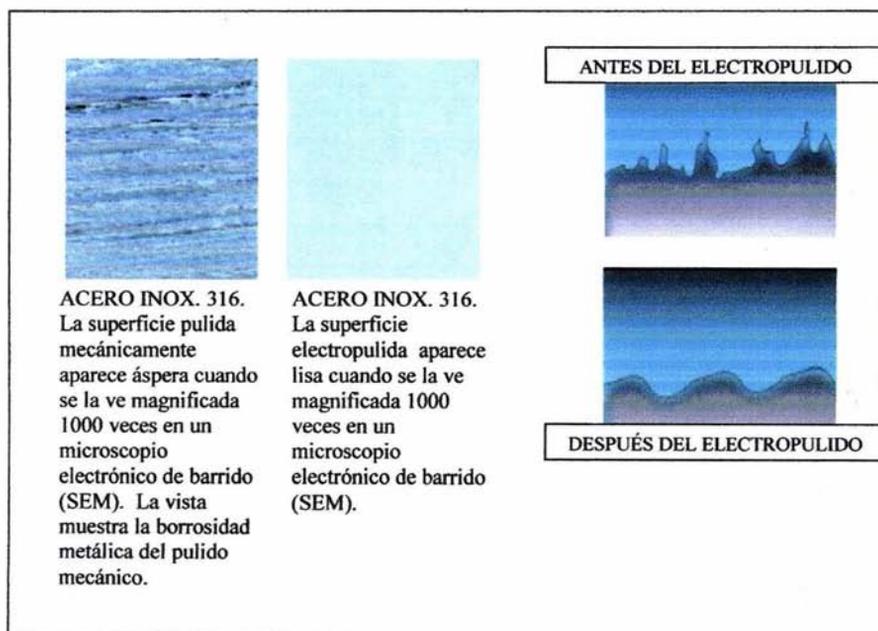
#### 1.2.4 PROCESO DE ELECTROPULIDO

Unas líneas atrás se mencionó que el comportamiento que presenta el óxido más común en forma de películas o capas es el de mayor interés para este trabajo, pues cada día va extendiéndose más el uso de una técnica llamada **electropulido** o pulido electrolítico, el cual deja una película de óxido sobre la superficie del metal tratado<sup>5</sup>.

Este procedimiento fue introducido para una gran variedad de metales base, por Halut, Faust y Jacquet. El electropulido es un tratamiento superficial que se realiza mediante un proceso electrolítico adecuado por disolución anódica de la superficie metálica a tratar, produciendo una nivelación del material base que permite obtener un acabado brillante y mejorar las propiedades del acero inoxidable<sup>29</sup>; es decir, una integridad superior a la de los acabados mecánicos convencionales disponibles. Las imperfecciones de la superficie son eliminadas de la superficie de acero inoxidable mediante la disolución anódica en una solución electrolítica con una corriente eléctrica impuesta. Durante el proceso de

electropulido, se aplican cargas eléctricas a los puntos altos de la superficie del metal, eliminando rebabas, bordes filosos y otras imperfecciones presentes en la superficie de acero inoxidable, mientras las partes cóncavas, por efecto de la película pasivadora que se forma sobre su superficie, permanecen inatacadas<sup>10</sup>. Los átomos de metal son removidos rápidamente dando como resultado un efecto de nivelado de la superficie del metal. Primero se reducen los puntos altos y por último las muescas microscópicas, junto con cualquier estructura de la superficie de metal modificada mediante el proceso de pulido mecánico, dando como resultado medidas mejoradas de la superficie<sup>30</sup>.

Las soluciones empleadas como electrolito para la mayor parte de los metales, contienen mezclas de ácidos inorgánicos: ácidos sulfúricos, fosfóricos, fluorhídricos, crómicos, etc.; y ácidos orgánicos: ácidos cítricos, propiónicos, etc., que actúan como moderadores del ataque u homogeneizadores del mismo.



El electropulido es el método electroquímico de eliminar irregularidades de la superficie de un metal. Formalmente, se define al electropulido como una disolución anódica en presencia de un electrolito y un potencial de corriente impuesto<sup>31</sup>.

El electropulido no exige un equipo complicado, realizándose en cubas iguales o parecidas a las utilizadas en el tratamiento de galvanizado, no precisando tampoco este tratamiento mucha mano de obra, como ocurre con el pulido mecánico, por cuyo motivo es mucho más barato que éste.

#### **Características del Proceso:**

La aplicación del proceso de electropulido sobre el acero inoxidable, aporta una serie de ventajas al material base y a la funcionalidad de la pieza:

- **Aspecto**

Es una de las principales ventajas del electropulido, ya que se realiza cualquier pieza mecanizada o construida en acero inoxidable, dándole un acabado uniforme y brillante, estéticamente agradable. Puede aplicarse en cualquier pieza, exterior o interior, por complicada que sea su forma.



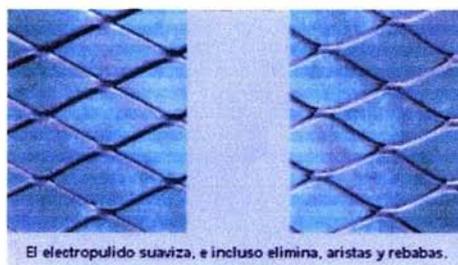


- **Limpieza**

Realza la optimización de la facilidad de limpieza y de la esterilización permitiendo conseguir superficies totalmente asépticas, ya que el pulido electroquímico en medio ácido deja el material base, libre de impurezas. Frecuentemente se utiliza combinado con una primera fase de pulido mecánico tradicional y una segunda fase de electropulido y pasivado.

- **Desbarbado**

Al tratarse de un proceso de disolución del metal base, actúa intensamente en las aristas y rebabas producidas en las fases de manipulación del material en la construcción de piezas (mecanizado, corte, conformación, soldaduras, etc.) incluso en zonas donde el desbarbado mecánico resultaría imposible. La nivelación de la superficie reduce la altura total de esta y alivia gran parte de la tensión de superficie inherente en el pulido mecánico.



- **Rozamiento**

La nivelación de la superficie metálica disminuye el coeficiente de rozamiento, mejorando las propiedades de anti-fricción.



- **Anti-corrosión**

El proceso de electropulido proporciona una capa de óxido continua y tenaz, rica en cromo, en la superficie, lo cual produce una excelente película pasiva que realza la resistencia a la corrosión<sup>29,32 y 33</sup>; es decir, al actuar anódicamente, aporta al acero inoxidable una pasivación química del material, que aumenta sus propiedades anticorrosivas.

Además:

- Proporciona un mecanismo de control de calidad que deja expuestas las picaduras de la superficie y las soldaduras defectuosas.
- Expone y elimina las impurezas dentro de la capa de superficie

### **Campo de Aplicación:**

El proceso puede utilizarse sobre cualquier superficie accesible. Los materiales más indicados son los aceros inoxidables 303, 304, 316 y 420.

Ejemplos de aplicaciones en distintos sectores industriales:

- Alimentación, componentes de maquinaria, mecanismos, depósitos, tolvas.
- En bioprociamiento
- Menaje, acabados estéticos.
- Mecanización, todo tipo de piezas mecanizadas.
- Industria farmacéutica, depósitos asépticos, conducciones.
- Decoración. Iluminación. Mobiliario. Automoción. Náutica.
- Maquinaria en general. Accesorios textiles.

### **1.2.5 APLICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO**

Es muy impactante darse cuenta de el gran número de aplicaciones de las películas de óxido que se pueden encontrar en la actualidad y, la tecnología de punta, al parecer día a día desarrolla nuevas técnicas de obtención de ellos así como nuevos usos. Consecutivamente aquí se mencionan algunos:

*En joyería.* Los colores que hacen atractiva la joyería de titanio son, de hecho, producto de los diversos espesores de las películas del óxido de titanio.

*Como soportes para el desarrollo de tecnología innovadora*<sup>34</sup>. Investigadores americanos han conseguido desarrollar una forma de depositar átomos metálicos sobre capas delgadas de óxidos, ayudando a que la próxima generación de ordenadores se ponga en marcha instantáneamente. La técnica también permitirá fabricar catalizadores menos caros para reacciones químicas, construir mejores dispositivos nanotecnológicos, etc.

La técnica se aplicará en la fabricación de la MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory), un nuevo tipo de memoria que hará que los ordenadores almacenen información de forma no-volátil (no se perderá cuando sean apagados). La MRAM, por tanto, permitirá que los computadores puedan ser encendidos instantáneamente, evitando el largo proceso de carga de información (sistema operativo, drivers, etc.).

También se esperan aplicaciones en el campo de los catalizadores, que intervienen en dos tercios del producto interior bruto de una nación como Estados Unidos, en particular en la industria del crudo. Los catalizadores ayudan a los químicos a convertir una molécula en otra. Con el nuevo método, se producirán catalizadores donde el metal reactivo sobre un soporte de óxido sólo tendrá una capa atómica de grosor, reduciendo considerablemente los costos.

**Como catalizadores heterogéneos**<sup>35</sup>. Este tipo de catalizador tiene una superficie donde las sustancias pueden reaccionar. El platino y otros metales finamente divididos, al igual que los óxidos metálicos, son ejemplos comunes de este tipo de catalizador.

Entre los catalizadores a base de óxidos metálicos se distinguen los óxidos estequiométricos y los óxidos que ganan o pierden oxígeno de su superficie.

**Microelectrónica.** Algunos óxidos metálicos poseen propiedades físicas, químicas y eléctricas que son propicias para aplicaciones en microelectrónica y en algunos revestimientos duros<sup>36</sup>.

Las películas delgadas de óxido cerámicos complejos<sup>37</sup> tienen perspectivas como elementos activos en sensores, soportes para catalizadores, recubrimientos duros, componentes eléctricamente activos (ferroeléctricos, ondas acústicas de superficie, piroeléctricos) y materiales magnéticos como ferritas de bario y estroncio.

**Materiales Domésticos.** El aluminio es un metal muy reactivo y como muchos metales, cuando está en contacto con el aire, reacciona rápidamente con el oxígeno

y es cubierto por una película del óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Esta capa protectora de óxido hace al aluminio muy inerte (no-reactivo) y, por lo tanto, seguro para usarse como papel aluminio para hornear o cocinar un alimento.



Los hidróxidos; por ejemplo, el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), puede remover la capa de óxido del papel aluminio, descubriendo el metal reactivo del aluminio. El aluminio entonces reacciona vigorosamente con el  $\text{NaOH}$  que produce el gas de hidrógeno (que puede entonces ser encendido, ver foto).

Primero el  $\text{NaOH}$  reacciona con el óxido de aluminio:



Entonces el  $\text{NaOH}$  reacciona con el metal del aluminio, produciendo el gas de hidrógeno:



**Como sensores o Electroodos.** Una de las aplicaciones importantes de las películas de óxidos es que sirven como electrodos o sensores que muestran una respuesta potenciométrica y, por lo tanto, pueden emplearse como sensores de pH y electroquímicos<sup>40,41</sup>.

### **PELÍCULAS DE ÓXIDO COMO SENSORES DE PH (ELECTRODOS METAL – ÓXIDO DE METAL)**

El electrodo de vidrio es con mucho el sensor más comúnmente utilizado para indicar el grado de acidez o alcalinidad en electrolitos acuosos. Debido a desventajas del electrodo

de vidrio como alto costo, inestabilidad a la temperatura, forma geométrica limitada, fragilidad mecánica, etc., numerosos estudios han sugerido el desarrollo de nuevos sensores de pH basados en diferentes materiales durante las pasadas dos décadas<sup>13, 14, 15, 16 y 17</sup>. Estos estudios están principalmente relacionados a dos clases de materiales: los óxidos metálicos<sup>18, 19, 20 y 21</sup> y los polímeros conductores<sup>22 y 23</sup>. Sin embargo, entre diferentes materiales, los óxidos metálicos presentan ventajas para este propósito incluyendo resistencia mecánica, estabilidad, tecnología de construcción, etc. Los óxidos metálicos son semiconductores muy interesantes<sup>24</sup>. Estos también han sido utilizados como componentes de membranas sólidas para la construcción de sensores de pH. La mayoría de estos trabajos están relacionados al uso de polvos de óxidos metálicos para la preparación de una mezcla de membrana<sup>25</sup>.

Por estas razones en años recientes ha habido un incremento en el interés de utilizar estas películas de óxido o 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 e 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 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 la detección de pH representan una combinación de la nobleza del metal y la estabilidad del óxido.

---

\* Como la producción de las fibras sintéticas modernas depende de un control rígido del pH. El pH regula la disponibilidad de los nutrientes precisos para el crecimiento de las plantas y para la actividad de las bacterias. La producción de alimentos y el mantenimiento del balance ecológico apropiado de un río o un lago dependen del pH, ya que el pH de las aguas afecta directamente a las funciones fisiológicas y a la utilización del agua por animales y plantas. La industria controlará, por tanto, el pH de las aguas residuales para mantener el equilibrio ecológico

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 primer electrodo metal-óxido de metal usado con relevancia fue el electrodo de antimonio desarrollado por Uhl y Kestranek<sup>12</sup>. Aunque existan 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<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, RhO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TaO<sub>2</sub>, OsO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, PdO<sub>2</sub> y PtO<sub>2</sub>; además de acero inoxidable 316. Según los reportes el material que ha dado las mejores respuestas en base a pruebas electroquímicas es el IrO<sub>2</sub>, preparado por oxidación térmica a 600-700 °C.

Mucho de las características que presentan los óxidos y, por consecuencia su efectividad y aplicación en diversos ambientes o condiciones, dependen del método que se siga para obtener las películas de óxido. Experimentos recientes demuestran que la obtención de los diversos óxidos utilizados como sensores de pH no se limita a ciertos procesos sino que se siguen buscando y desarrollando nuevos métodos que mejoran su amplitud de rango de aplicación<sup>25, 26 y 27</sup>.

Ya se ha señalado anteriormente que en la Sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlán, se han estado realizando estudios y pruebas sobre los electrodos metal-óxido de metal preparados por tratamiento químico del acero inoxidable 316 y han demostrado ofrecer 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 eficiente. Si estos electrodos sirven para realizar una medición de pH, y la medida de pH es una medida de potencial, entonces los mismos servirán también para medir el potencial de una reacción redox.

*UNA NUEVA PROPUESTA PARA OBTENER PELÍCULAS CRISTALINAS  
DELGADAS DE ÓXIDO<sup>38,39</sup>*

Se han producido películas delgadas cristalinas a temperaturas más bajas que las utilizadas actualmente, y sin un medio a vacío.



**Las películas de óxido constituyen un papel significativo en chips semiconductores, pantallas de panel plano y muchos otros productos electrónicos.**

Un avance significativo en la tecnología para producir películas de óxido cristalinas se ha realizado por investigadores en la Universidad de Estado de Oregon (OSU). Estas películas desempeñan un papel significativo en chips semiconductores, en pantallas de panel plano y muchos otros productos electrónicos.

En un informe publicado en el diario Science , los científicos de OSU explican una manera de crear estas películas finas cristalinas a temperaturas más bajas que las usadas actualmente, y sin necesidad de ser producidas a vacío como la tecnología existente requiere generalmente.

"Éste es un método general para producir películas de óxido que podría bajar los costos de fabricación y modificar la manera en la cual muchos productos electrónicos o fotónicos son

creados," dijo Douglas Keszler, profesor de química de la OSU. Según él muchos dispositivos electrónicos o fotónicos contienen películas cristalinas de óxido que pueden conducir la electricidad, sirven como aislantes o tienen características ópticas deseables. Para alcanzar la cristalinidad, es necesario fabricar las películas a condiciones altas de vacío y a temperaturas extraordinariamente altas de más de 1,800 grados. Es necesario equipo sofisticado para alcanzar tanto la condición de vacío como la alta temperatura, y el proceso es costoso.

Por el contrario, el nuevo descubrimiento utiliza una química simple a base de agua para depositar y cristalizar estas películas en temperaturas dramáticamente más bajas, cerca de 250 grados, o levemente más calientes que el agua hirviendo. No existe necesidad de vacío.

"Se puede tomar ciertos materiales que contengan agua y al dejarlos deshidratar lentamente y a bajas temperaturas, todavía se observa cristalinidad," afirmó Keszler. " El proceso se hace en un baño, en lugar de requerir tecnología costosa, condiciones de vacío y altas temperaturas. Nunca ha existido antes una forma de depositar y cristalizar películas electrónicas o fotónicas a tan bajas temperaturas."

La necesidad de estas altas temperaturas de fabricación, los investigadores de OSU comentaron, imposibilita el uso de estas películas finas electrónicas para algunas aplicaciones, tales como plásticos, que serían derretidos y destruidos por temperaturas de 1,800 grados. Y los nuevos experimentos podrían facilitar también la producción en masa de algunos productos de manera más económica, mientras que en el pasado la necesidad de tecnología sofisticada pudo haber limitado a los fabricantes a hacer tan sólo un producto o unos pocos a la vez.

De acuerdo con Juan Wager, profesor de ingeniería eléctrica y computación en OSU, este proyecto puede alentar a investigaciones posteriores e incrementar la colaboración con la industria privada para implementar una nueva propuesta en procesos de fabricación comercial a gran escala. Los investigadores de OSU dijeron que puede ahora ser más práctico poner dispositivos electrónicos en un sustrato plástico, tal como una tarjeta de crédito o para otras aplicaciones. Puede haber aplicaciones con las pantallas de panel plano, cristal aislante, baterías de almacenaje, uso de estas películas como barrera contra la

corrosión, en pantallas de cristal líquido, o en algunos de los productos nuevos hechos posibles por la electrónica transparente.

Y la tecnología se podía ser desarrollada para desempeñar un papel clave en la industria de los semiconductores, aseveró Wager.

"Todo acerca de la fabricación de semiconductores se está moviendo a temperaturas más baja de procesamiento para crear dispositivos mucho más pequeños," dijo Wager.

"Los átomos se agitan demasiado a altas temperaturas. Esta propuesta para crear películas cristalinas finas puede encontrar usos prácticos, aplicaciones de producción en masa en chips semiconductores una vez que la tecnología se desarrolle completamente a su potencial."

## II. OBJETIVOS

1. Elaborar un electrodo de acero inoxidable 316 electropulido para utilizarlo en valoraciones redox donde intervenga el hierro..
2. Comparar la respuesta del Electrodo de Acero Inoxidable 316 con Electropulido con respecto al electrodo convencional de platino a través de la determinación del volumen de punto de equivalencia y de las lecturas de los potenciales en reacciones redox con ambos sistemas.
3. Definir la eficiencia y/o funcionalidad del Electrodo de A.I.E. en base a la comparación con el electrodo convencional de platino.

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Material, Equipo, Reactivos y Sustancias

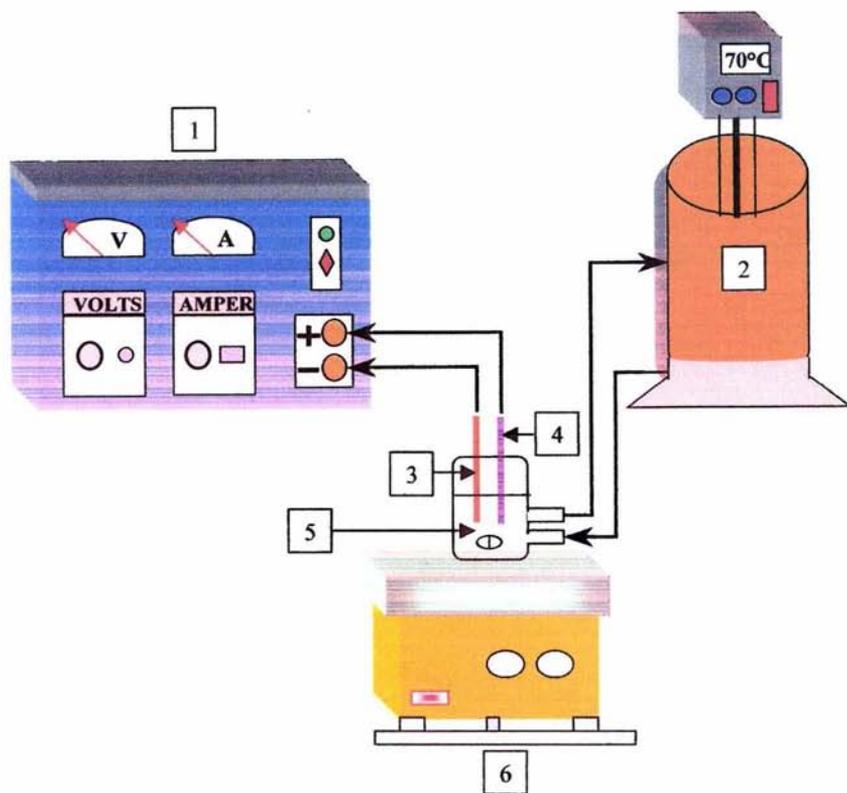
MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS Y SUSTANCIAS
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Dos barra de acero inoxidable 316</li><li>▪ Vasos de precipitado de 50, 100 y 200 ml</li><li>▪ Matracas aforados de 25, 50, 100 y 500 ml.</li><li>▪ Pipetas volumétricas de 1, 5 y 25 ml</li><li>▪ Bureta de 10 ml</li><li>▪ Vidrio de reloj</li><li>▪ Espátula de acero</li><li>▪ Piseta</li><li>▪ Mangueras de látex</li><li>▪ Caimanes</li><li>▪ Puente de Agar-Agar</li><li>▪ Soporte universal completo</li><li>▪ Frascos</li><li>▪ Cableado eléctrico necesario</li><li>▪ Franelas</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Sistema controlador de temperatura y recipiente LAUDA</li><li>▪ Dos potenciómetros analógicos (marca CORNING, modelo 7)</li><li>▪ Electrodo de referencia de Ag/AgCl y de Calomel saturado</li><li>▪ Electrodo indicador de platino</li><li>▪ Fuente de poder</li><li>▪ Parilla con agitación magnética</li><li>▪ Agitador magnético (marca CORNING, modelo PC-353)</li><li>▪ Barras magnéticas</li><li>▪ Balanza analítica</li><li>▪ Mechero Buncen</li><li>▪ Termómetro de 0-100°C</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Sulfato cérico de amonio dihidratado (marca Baker)</li><li>▪ Sulfato férrico (marca Merck)</li><li>▪ Sulfato ferroso (marca Merck)</li><li>▪ EDTA (marca Baker)</li><li>▪ Permanganato de potasio (marca Baker)</li><li>▪ Dicromato de potasio (marca Baker)</li><li>▪ Ácido sulfúrico (marca Merck)</li><li>▪ Nitrato de potasio (marca Baker)</li><li>▪ Ácido fosfórico (marca Merck)</li><li>▪ Trióxido de cromo (marca Merck)</li><li>▪ Etanol (marca Merck)</li><li>▪ Agua destilada</li></ul>

Se prepararon todas las soluciones requeridas, así como las cantidades necesarias de estas, comenzando con aquellas que se emplearon para lograr el electropulido de la barra de acero inoxidable 316.

### 3.1.1. ELABORACIÓN DEL ELECTRODO DE A.I.E. :

- a) Obtener dos piezas de metal: una pieza de acero inoxidable tipo 316 (17% Cr, 12% Ni, 2.5 % Mo, 68.5% Fe). Para este caso se utilizó una barra de forma cilíndrica de una longitud aproximada de 10 cm y diámetro de 0.6 cm. La otra es una barra de plomo, aproximadamente del mismo tamaño.
- b) Preparar una solución (tina ácida) que contenga, aproximadamente:
  - a. 12g de  $\text{CrO}_3$
  - b. 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - c. 90 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$
  - d. 30 ml de agua destilada
- c) Esta solución se agita por 15 minutos y se conecta al sistema controlador de temperatura LAUDA (termocirculador), manteniendo una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ .
- d) En seguida se sumerge en la solución electrolítica, con las condiciones antes mencionadas. La barra de acero inoxidable 316 en el ánodo y en el cátodo la barra de plomo (conectadas a la fuente de poder)
- e) Se ajusta la fuente de poder a 4 amperes en la escala de alta intensidad junto con el ajuste de voltaje para lograr dicha intensidad.
- f) Ya logrado el ajuste de 4 amperes y manteniendo una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  se toma el tiempo de 10 minutos (tiempo óptimo si se utilizan soluciones recientes), logrando así el proceso de electropulido.

El montaje experimental para llevar a cabo el proceso de electropulido se muestra en la Fig 2.



1. Fuente de poder
2. Baño LAUDA
3. Barra de acero 316
4. Barra de Plomo
5. Tina ácida
6. Agitador magnético

Fig. 2. Montaje Experimental para el Proceso de Electropulido de la Barra cilíndrica de acero 316

### 3.1.2. VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS EN DONDE INTERVIENEN EL FE(II) Y FE(III) UTILIZANDO EL ELECTRODO DE A.I.E. COMO ELECTRODO INDICADOR REDOX

Para cada valoración enumerada en el resumen se llevaron a cabo 5 repeticiones utilizando como electrodos indicadores el de A.I.E. y el convencional de platino como sistema de comparación. Los electrodos de referencia empleados fueron los de Ag/AgCl.

El montaje experimental para todas las valoraciones potenciométricas efectuadas se muestra en la Fig. 3.

#### *a) Valoración de Sulfato Ferroso en Medio Ácido Sulfúrico con Dicromato de Potasio*

- a.1.* Se prepara una solución 0.1 M de dicromato de potasio y una solución 0.05 M de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico al 5% en volumen.
- a.2.* Se toma una alícuota de 25 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  0.05 M y se valora con la solución de dicromato de potasio.

#### *b) Valoración de Sulfato Ferroso en Medio Ácido Sulfúrico con Permanganato de Potasio*

- b.1.* Se prepara una solución 0.1 M de permanganato de potasio y una solución 0.05 M de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico al 5% en volumen
- b.2.* Se toma una alícuota de 25 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  0.05 M y se valora con la solución de permanganato de potasio.

c) *Valoración de Sulfato Ferroso Amoniacal con Sulfato Cérico de Amonio Dihidratado*

- c.1. Se prepara una solución 0.04 M de sulfato cérico de amonio y una solución 0.01 M de sulfato ferroso amoniacal.
- c.2. Se toma una alícuota de 20 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  0.01 M y se valora con la solución de sulfato cérico de amonio 0.04 M.

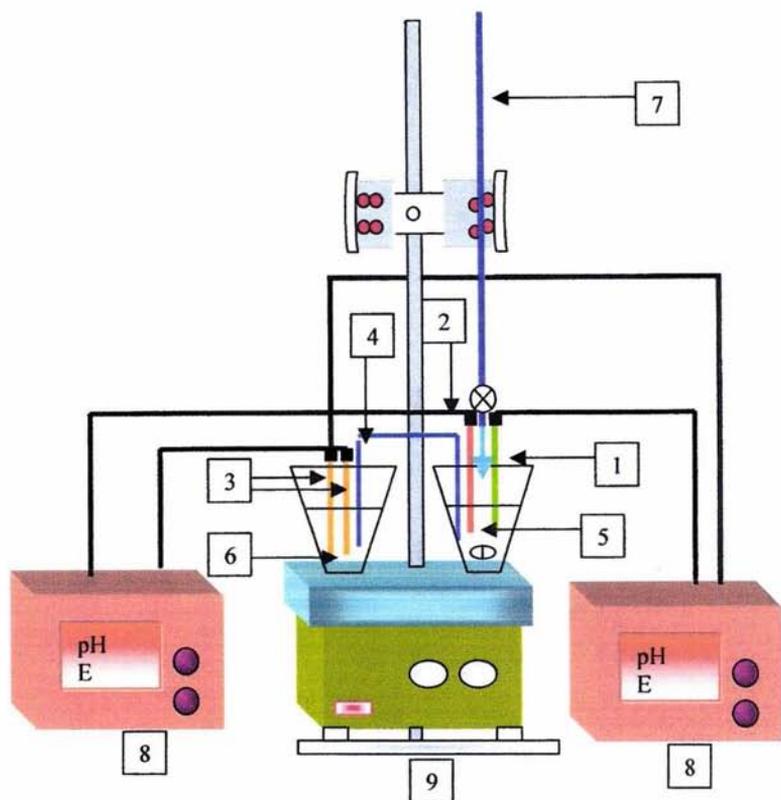
d) *Valoración de Sulfato Férrico Amoniacal, en presencia de Sulfato Ferroso Amoniacal, con EDTA*

- d.1. Se prepara una solución 0.01 M de sulfato ferroso amoniacal y sulfato férrico amoniacal cada uno y una solución 0.05 M de EDTA.
- d.2. Se toma una alícuota de 20 ml (10 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  y 10 ml de  $\text{Fe}^{3+}$ ) de 0.01 M y se valora con la solución de EDTA.

e) *Valoración de Sulfato Férrico Amoniacal con EDTA*

- e.1. Se prepara una solución 0.05 M de EDTA y una solución 0.01 M de sulfato férrico amoniacal.
- e.2. Se toma una alícuota de 10 ml de la solución férrica 0.01 M y se valora con la solución de EDTA.

NOTA: Cada serie de valoraciones se realizó en un solo día bajo las mismas condiciones de temperatura y presión.



1. Electrodo convencional de platino
2. Electrodo de A.I.E.
3. Electrodo de Referencia (Ag/AgCl)
4. Puente de Agar
5. Solución del analito (a valorar)
6. Solución de  $\text{KNO}_3$
7. Bureta de 10 ml (conteniendo la solución valorante)
8. Potenciómetros
9. Agitador magnético

Fig. 3. Montaje Experimental para las Valoraciones Potenciométricas donde Interviene el  $\text{Fe(II)}$  y el  $\text{Fe(III)}$  utilizando el electrodo de A.I.E. como electrodo indicador

## IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 RESULTADOS

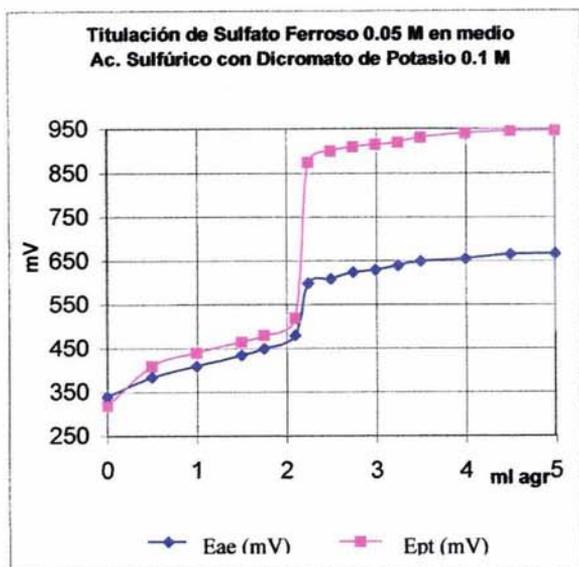
*Valoraciones Realizadas con el electrodo de A.I.E.*

Las Figuras 4 a 8 muestran un ejemplo de las cinco valoraciones llevadas a cabo (se efectuaron cinco repeticiones para cada una).

NOTA: La nomenclatura para las leyendas es:

**Eae (mV)** para indicar la curva que representa las lecturas de potencial del electrodo de A.I.E. en milivolts, mientras que **Ept (mV)** representa la curva de las lecturas de potencial del electrodo convencional de platino, también en milivolts.

**1d ae** indica la curva que representa los valores de la primera derivada para el electrodo de A.I.E. en milivolts, mientras que **1d pt** representa la curva de los valores de la primera derivada para el electrodo convencional de platino.



V (ml <sub>agr</sub> )	Eae(mV)	Ept(mV)
0	340	320
0.5	385	410
1	410	440
1.5	435	465
1.75	450	480
2.1	480	520
2.25	600	875
2.5	610	900
2.75	625	910
3	630	915
3.25	640	920
3.5	650	930
4	655	940
4.5	665	945
5	666	946

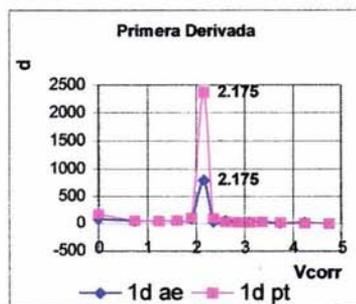
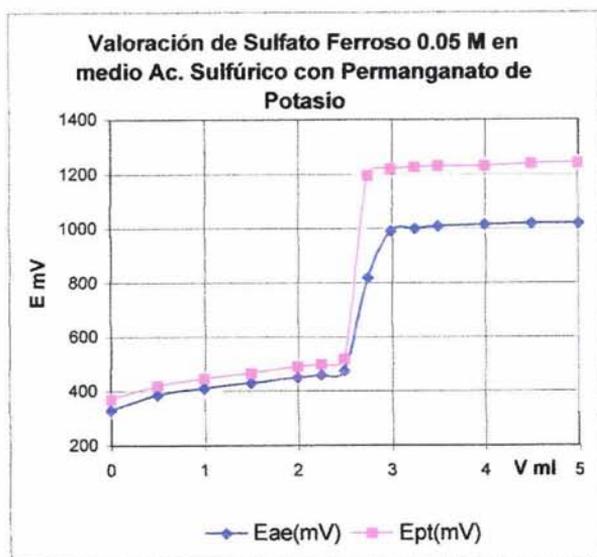


Fig. 4. Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con dicromato de potasio.



V (ml <sub>agr</sub> )	Eae(mV)	Ept(mV)
0	330	370
0.5	385	420
1	410	445
1.5	430	465
2	450	490
2.25	460	500
2.5	475	520
2.75	820	1195
3	990	1220
3.25	1000	1225
3.5	1010	1230
4	1015	1231
4.5	1020	1240
5	1020	1241

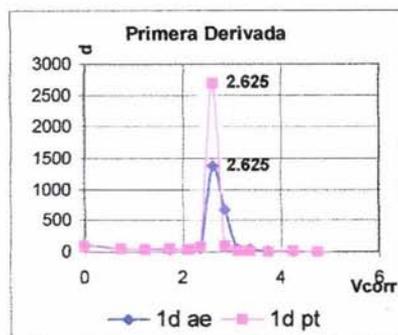
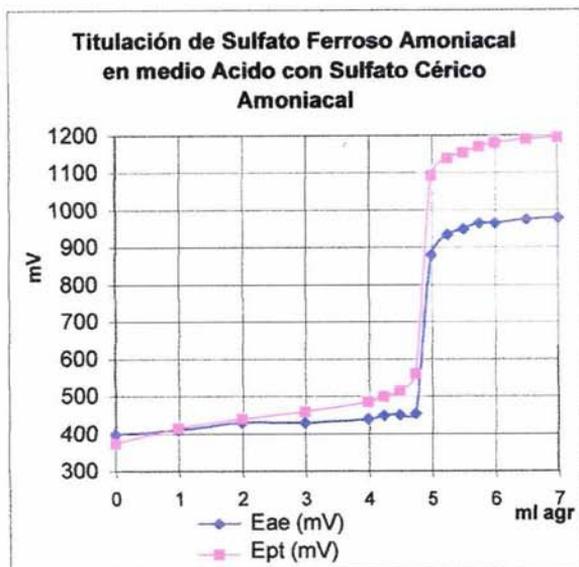


Fig. 5. Valoración de sulfato ferroso en medio ácido sulfúrico con permanganato de potasio.



V (ml <sub>agr</sub> )	Eae(mV)	Ept(mV)
0	400	375
1	410	415
2	430	440
3	431	460
4	440	485
4.25	450	500
4.5	451	515
4.75	455	560
5	880	1095
5.25	935	1140
5.5	950	1155
5.75	965	1170
6	966	1180
6.5	975	1190
7	980	1195

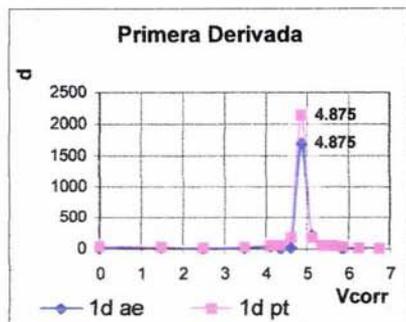
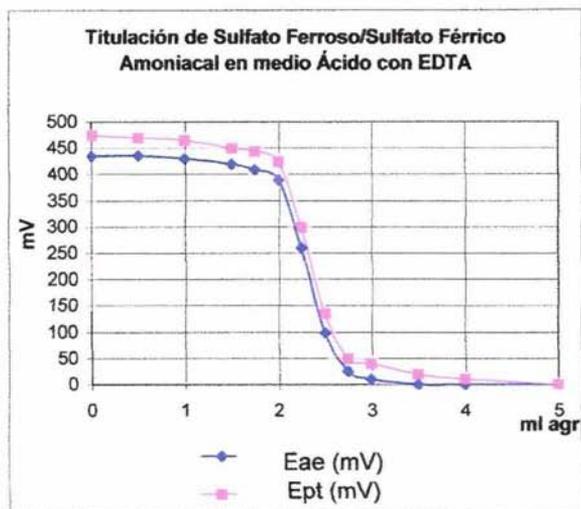


Fig. 6. Valoración de sulfato ferroso amoniacal con sulfato cérico de amonio dihidratado.



V (ml <sub>agr</sub> )	Eae(mV)	Ept(mV)
0	435	475
0.5	436	470
1	430	465
1.5	420	450
1.75	410	445
2	390	425
2.25	260	300
2.5	100	135
2.75	25	50
3	10	40
3.5	0	20
4	0	10
5	0	0

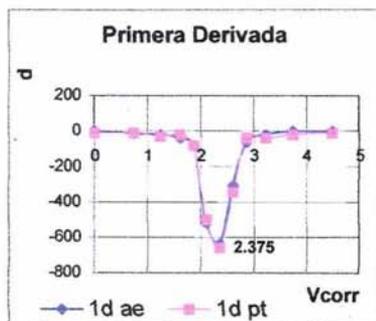
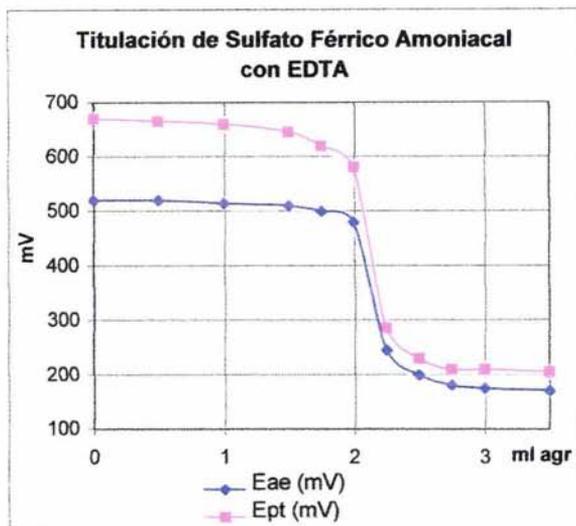


Fig. 7. Valoración de sulfato férrico amoniacal, en presencia de sulfato ferroso amoniacal con EDTA.



V (ml agr)	Eae(mV)	Ept(mV)
0	520	670
0.5	520	665
1	515	660
1.5	510	645
1.75	500	620
2	480	580
2.25	245	285
2.5	200	230
2.75	180	210
3	175	210
3.5	170	205

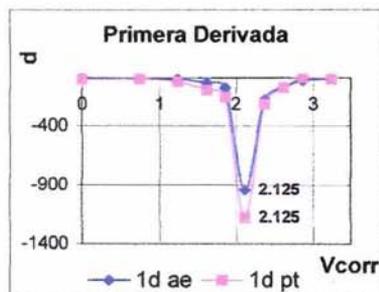


Fig. 8. Valoración de sulfato férrico amoniacal con EDTA.

Las tablas 1 a 5 muestran los datos condensados de los valores del volumen de punto de equivalencia (V.P.E.) para el electrodo de platino y el electrodo de A.I.E. para cada una de las valoraciones realizadas.

La tabla 6 expone los datos condensados; es decir, los promedios de los valores de los volúmenes de punto de equivalencia de las tablas 1 a 5.

El V.P.E., para cada valoración, se determinó mediante el método de la primera derivada, el cual consiste en realizar una representación diferencial en la que se muestran los valores de potencial por unidad de valorante ( $\Delta E/\Delta V$ ), obteniendo así, la primera derivada o la pendiente de la curva para cualquier valor de volumen.

Valoración	V.P.E (Platino)	V.P.E (A.I.E)
1	2.17	2.17
2	2.17	2.17
3	2.17	2.17
4	2.17	2.17
5	2.17	2.17
Promedio	2.17	2.17
$\sigma$	0	0
%(DSR)	0	0

Tabla 1. Valoración de sulfato ferroso 0.05 M en medio ácido sulfúrico con dicromato de potasio 0.1 M.

Valoración	V.P.E (Platino)	V.P.E (A.I.E)
1	2.62	2.62
2	2.62	2.62
3	2.62	2.62
4	2.62	2.62
5	2.62	2.62
Promedio	2.62	2.62
$\sigma$	0	0
%(DSR)	0	0

Tabla 2. Valoración de sulfato ferroso 0.05 M en medio ácido sulfúrico con permanganato de potasio 0.1 M.

Valoración	V.P.E (Platino)	V.P.E (A.I.E)
1	4.87	4.87
2	4.87	4.87
3	4.87	4.87
4	4.87	4.87
5	4.87	4.87
Promedio	4.87	4.87
$\sigma$	0	0
%(DSR)	0	0

Tabla 3. Valoración de sulfato ferroso amoniacal 0.01 M con sulfato cérico de amonio dihidratado 0.04 M.

Valoración	V.P.E (Platino)	V.P.E (A.I.E)
1	2.37	2.37
2	2.37	2.37
3	2.37	2.37
4	2.37	2.37
5	2.37	2.37
Promedio	2.37	2.37
$\sigma$	0	0
%(DSR)	0	0

Tabla 4. Valoración de sulfato férrico amoniacal 0.01 M, en presencia de sulfato ferroso amoniacal 0.01 M, con EDTA 0.05 M.

Valoración	V.P.E (Platino)	V.P.E (A.I.E)
1	2.12	2.12
2	2.12	2.12
3	2.12	2.12
4	2.12	2.12
5	2.12	2.12
Promedio	2.12	2.12
$\sigma$	0	0
%(DSR)	0	0

Tabla 5. Valoración de sulfato férrico amoniacal 0.01 M con EDTA 0.05 M.

Valoración	Promedio V.P.E (Platino)	Promedio V.P.E (A.I.E)
1	2.17	2.17
2	2.62	2.62
3	4.87	4.87
4	2.37	2.37
5	2.12	2.12

Tabla 6. Datos condensados: promedios de los valores de V.P.E. de tablas 1 a 5.

## 4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la realización de estas valoraciones redox se observó que el electrodo A.I.E reveló un comportamiento semejante al electrodo de platino. Semejante puesto que ambos electrodos son capaces de determinar el punto de equivalencia en el mismo valor de volumen, como se puede ver en las figuras de la 1 a la 5 con sus respectivas tablas; sin embargo, las lecturas de los potenciales durante cada valoración no son iguales. Esto se debe a que el rango de electroactividad del electrodo de platino es mayor al del electrodo de A.I.E.

Por otro lado, se logra apreciar una diferencia en los valores de las lecturas de los potenciales en los cuales se presenta el salto de potencial del electrodo A.I.E con respecto al electrodo de platino, en todas las valoraciones que se llevaron a cabo, exceptuando la valoración de Fe(III) en presencia de Fe(II). Se piensa que esto puede deberse a la formación de muros en las gráficas de intensidad vs potencial, lo cual podría ser tema de investigaciones posteriores.

Tocante a la valoración de Fe(III) en presencia de Fe(II) se advierte que se sobreponen los valores de las lecturas del salto de potencial. Esto se debe a que la reacción es de tipo complejométrica, por lo que el potencial va variando en la misma proporción. Esto es sin importar el electrodo que se utilice.

Una valoración muy interesante llevada a cabo es la de Fe(III), pues esta nos demuestra que el electrodo de hecho forma una capa de óxido durante el proceso de electropulido que contiene en la superficie la especie FeO la cual presenta al Fe(II), provocando que el par redox del hierro esté presente para así realizar la valoración.

Cabe mencionar que el proceso de electropulido hace al electrodo de acero 316 menos atacable, ya que la superficie del electrodo logra mucho mayor uniformidad, provocando que el electrodo de A.I.E. presente una respuesta en tiempo parecida al de platino.

## V. CONCLUSIONES

Las valoraciones potenciométricas realizadas muestran, de acuerdo a los resultados obtenidos, que el electrodo de A.I.E. puede utilizarse como electrodo indicador redox como una alternativa rentable y eficaz, pues muestra una respuesta semejante al electrodo de platino, en aquellas cuantificaciones que involucren a los iones de Fe(II) y Fe(III), ya que proporciona los mismos puntos de equivalencia.

Durante el proceso de electropulido de la barra de acero inoxidable 316 se logra la formación de una película de óxido.

En la valoración de Fe(II) en presencia de Fe(III) el comportamiento mostrado por el electrodo de A.I.E. es prácticamente el mismo al de platino pues se logra una sobreposición de las curvas de valoración. Esto se debe, como ya se había mencionado, a que la valoración es complejométrica y la medida del potencial es sólo el método indicador.

Una vez realizadas las valoraciones se concluye que el posible ión que actúa externamente en la película de óxido no visible que cubre a la barra de acero (el electrodo de acero), es el Fe(II). La razón de esto está amparada por el hecho de que, efectivamente, se lograron las titulaciones de Fe(III). Este fenómeno es acrecentado por el proceso de electropulido en el acero al tornarse más uniforme la superficie gracias a la desaparición de las irregularidades sobre ella logrando que la capa de óxido se adhiera en forma más homogénea y, a su vez, permitiendo más fácilmente el paso de los electrones por el efecto túnel.

Finalmente se llega a la conclusión de que el electrodo de A.I.E. puede utilizarse como electrodo indicador redox en aquellas valoraciones en las que interviene el hierro, pues ha demostrado ser confiable, eficiente, y, presenta ventajas con relación al electrodo de platino. Por mencionar algunas:

Simplicidad en su elaboración
Es económico
Fácilmente reproducible comparado con el alto costo del electrodo de platino (reproducibilidad)
Alta resistencia mecánica
Alta resistividad a la temperatura y presión (ambientes agresivos)
El acero inoxidable 316 se consigue fácilmente
Se puede manipular la forma geométrica
Mantenimiento simple
Se puede utilizar para valoraciones ácido-base <sup>4</sup>
Se puede utilizar como microelectrodo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Tesis por: Martínez Estrada Abigail y Ramírez Vázquez Nancy R. *Elaboración y Prueba de las POSAI-316 como Electrodo Indicadores en Titulaciones Redox que Involucran al Hierro*. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 1998.
2. Tesis por: de Garay Hernández Diana. *Electropulido de acero inoxidable, y su efecto sobre las películas de óxido como sensores de pH*. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 1998. Sección 5-2.
3. Tesis por: Reyes Colín Miguel A. *Aplicaciones de las Películas de Óxido sobre Acero Inoxidable 316 (POSAI-316)*. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 1994.
4. Tesis por: Domínguez Delgadillo Miguel A.. *Estudio de la Respuesta al pH del Electrodo de Acero Inoxidable 316 con Electropulido*. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 2004 (en proceso).
5. Harris, Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo*. 3ª edición. Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1992. Capítulos 10-12.
6. Day, R.A. y Underwood, A.L. *Química Analítica Cuantitativa*. 5ª edición. Prentice Hall, México, 1989. Capítulo 12
7. Hobart H. Willard. *Métodos Instrumentales de Análisis*. Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1991. Capítulos 21 y 22.
8. Tesis por: Barrera Vázquez Jesús. *Procesos de Recubrimiento para la Protección Anódica de los Metales por medio de Cinc*. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 1983.
9. Tesis por: Atzin Ramírez Saydé. *Modelo Experimental de Estudio de la Corrosión Microbiológica en Acero 1020*. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 2000.
10. Tesis por: Galindo Zariñana Ma. Guadalupe y Plancarte Feregrino Ma. de Lourdes. *Técnicas de Conservación de Metales y Piezas Históricas de la Época Colonial en México (Monografía)*. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 1991.
11. Tesis por: Ruiz Palomo Carlos Alberto. *Estudio de la Película de Óxidos sobre Acero Inoxidable 316 por Métodos Electroquímicos y Microscopía Electrónica*. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 1997.

12. Van Houdt, Paulus et. al. *Iridium Oxide pH Microelectrode*. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 40, 1992, pp. 601-608.
13. L.D. Burke, J.K. Mulcahy y D.P. Whelan. *Preparation of an Oxidized Iridium Electrode and the Variation of its Potential with pH*. J. Electroanal. Chem. 163 (1984), pp. 117-128
14. G. Cheek, C.P. Wales y R.J. Nowak. *pH Response of Platinum and Vitreous Carbon Electrode Modified by Electropolymerized Films*. Anal. Chem. 55 (1983), pp. 380
15. M.J. Natan, M.S. Wrighton. *Progress in Inorganic Chemistry*. Vol. 37, Wiley, New York, 1989, pp. 391.
16. F. Tedjar y L. Zerroual. *All Solid pH Sensor*. Sens. Actuators B 2 (1990), pp. 215
17. L. Zerroual y L. Telli. *Application of a Proton-Conducting*
18. K. Pasztor, A. Sekiguchi, N. Shimo y H. Masuhara. *Iridium Oxide-based Microelectrochemical Transistor for pH Sensing*. Sens. Actuators B 12 (1993), pp. 225-230.
19. R. Koncki y M. Mascini. *Screen-printed Ruthenium Dioxide Electrodes for pH Measurements*. Anal. Chim. Acta 351 (1997), pp. 143-149.
20. A. Fog y R.P. Buck. *Electronic Semiconductive Oxides as pH Sensors*. Sens. Actuators 5 (1984), pp. 137.
21. L. Qingwen, W. Yiming y L. Guoan. *pH-response of Nanosized MnO<sub>2</sub> Prepared with Solid Reaction Route at Room Temperature*. Sens. Actuators B 59 (1999)
22. F. Yue y T.S. Ng. *Novel Paper pH Sensor Based on Polypyrrole*. Sens. Actuators B 32 (1998), pp. 33-39.
23. T. Afshad. *Conducting Polymer Based pH Detector: a New Outlook to pH Sensing Technology*. Polymer 38 (1997), pp. 1145-1150.
24. S. Trasatti (Ed.). *Electrodes of Conductive Metal Oxides*, Parts A/B, Elsevier, Amsterdam, 1980/1981.
25. Eftekhari Ali. *pH Sensor based on Deposited Film of Lead Oxide on Aluminium Substrate Electrode*. Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 88, Apartado 3. 2002 Pag 234-238

26. Min Wang, Sheng Yao y Marc Madou. *A Long-term Stable Iridium Oxide pH Electrode Sensors and Actuators B: Chemical* Volume 81, Apartados 2-3 , 5 January 2002, Pages 313-315
27. George T. Yu y S. K. Yen. *A Novel Method to Determine the Diffusion Coefficient of Hydrogen Ion in Ruthenium Oxide Films.* Chemical Physics Letters Volume 364, Apartados 5-6 , 16 October 2002, Pages 517-521.
28. <http://www.chem.ed.ac.uk/chemcon/matwor2/oxide.htm>
29. [http://www.cdb.es/es/electro\\_texte.htm](http://www.cdb.es/es/electro_texte.htm)
30. [http://www.dciinc.com/brochures/electro\\_sp.pdf](http://www.dciinc.com/brochures/electro_sp.pdf)
31. <http://www.engvalves.com/svcs00/svcs-00-pgs10-11.pdf>
32. <http://www.swagelok.com.mx/downloads/webcatalogs/roleofsurfacecomposition.pdf>
33. [http://proton.ucting.udg.mx/expodec/abr99/e01/e\\_01.html](http://proton.ucting.udg.mx/expodec/abr99/e01/e_01.html)
34. [http://www.geocities.com/aedici/peliculas\\_metalicas\\_oxidos.htm](http://www.geocities.com/aedici/peliculas_metalicas_oxidos.htm)
35. <http://www.fis.cinvestav.mx/~smcsyv/supyvac/1/toc1.html>
36. <http://cabierta.uchile.cl/revista/8/nucleacion.html>
37. <http://www.cimat.cl/paginas/grupo2.html>
38. <http://www.hindu.com/thehindu/seta/2002/07/11/stories/2002071100070200.htm>
39. <http://availabletechnologies.pnl.gov/chemmaterials/cond.stm>
40. R Ivanic, V. Rehacek, I. Novotny, V. Breternitz, L. Spiess, Ch. Knedlik y V. Tvarozek. *Sputtered Yttrium Oxide Thin Films Appropriate for Electrochemical Sensors.* Vacuum: Vol. 61, Apartados 2-4, 2001. Pag 229-234.
41. W. Olthuis, M. A. M. Robben y P. Bergveld M. Bos y W. E. van der Linden. *pH Sensor Properties of Electrochemically Grown Iridium Oxide.* Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 2, Apartado 4. 1990 Pag 247-256.
42. [http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec\\_6.htm](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm)
43. <http://redquimica.pquim.unam.mx/fisicoquimica/electroquimica/U5N1.htm#Fteoex>