

RESUMEN

El presente proyecto evalúa y analiza las propiedades físicas y químicas y el efecto protector contra la corrosión de un recubrimiento de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), sobre monocapas autoensambladas (SAMs) generadas en distintos tiempos de inmersión en alcanotioles (octanotiol y dodecanotiol), electrodepositado encima de la superficie de la aleación de aluminio 2024-T3, muy utilizada en los sectores de la aviación y aeroespacial, pero cada vez más extendida en muchos campos de la industria debido a su elevada resistencia y ligereza.

El PEDOT es un buen polímero conductor de alta estabilidad temporal, factores muy interesantes para aplicaciones en recubrimientos. Por su parte, los alcanotioles, por el hecho de ser compuestos organosulfurados, ofrecen una alta afinidad hacia las superficies de los metales y mejoran el anclaje entre el recubrimiento y el sustrato metálico. Además, también se analizan los efectos sobre el recubrimiento del uso de *Novaclean*® como pretratamiento superficial, un potente desengrasante y desoxidante de la compañía *Henkel S.A.*

La primera parte del proyecto consiste en el estudio y optimización de los parámetros de la síntesis del polímero conductor por vía electroquímica. Se evalúan las condiciones del pretratamiento de *Novaclean*® y se ajustan para potenciar la generación del recubrimiento. Finalmente, se realiza la síntesis del recubrimiento de PEDOT sobre probetas pretratadas en cuya superficie se han generado SAMs de alcanotioles a distintos tiempos de inmersión.

En la segunda fase se lleva a cabo el análisis y caracterización del recubrimiento de PEDOT. Para estudiar sus características físicas y químicas se emplean una serie de técnicas como la perfilometría, la espectroscopía infrarroja (FTIR), la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la tercera y última parte, se experimenta y analiza la capacidad de protección contra la corrosión del recubrimiento de PEDOT y se evalúa la influencia y eficiencia de las diferentes SAMs según los resultados observados. Estas valoraciones se realizan desde un ángulo cualitativo, mediante ensayos de corrosión acelerados en un robot automatizado, y desde otro cuantitativo, utilizando la técnica de la polarización de *Tafel* para determinar el potencial, la intensidad, densidad de corriente y velocidad de corrosión.

Los resultados del presente proyecto concluyen que la aplicación del recubrimiento de PEDOT sobre SAMs de octanotiol y dodecanotiol, generadas en tiempos de inmersión de 24 horas que estabilizan mejor la estructura de las monocapas, han evidenciado indicios de pasivación, mejorando ligeramente la protección contra la corrosión que ofrece la aleación desnuda de aluminio 2024-T3.

SUMARIO

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	7
2. PREFACIO	9
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Objetivos del proyecto.....	11
3.2. Alcance del proyecto	11
4. CORROSIÓN	12
4.1. Introducción a la corrosión	12
4.2. Costes de la corrosión.....	12
4.3. Tipos de corrosión	13
4.3.1. Corrosión seca u oxidación directa a alta temperatura.....	14
4.3.2. Corrosión húmeda o electroquímica.....	15
4.4. Factores de influencia en la corrosión.....	16
4.4.1. Aspectos termodinámicos de la corrosión.....	16
4.4.1.1. Series electroquímicas y series galvánicas.....	17
4.4.2. Aspectos cinéticos de la corrosión.....	19
4.4.2.1. Velocidad de corrosión	19
4.4.2.2. Polarización	20
4.4.2.3. Diagrama de <i>Evans</i>	22
4.4.2.4. Pasivación	23
4.5. Protección contra la corrosión	24
4.5.1. Selección óptima de materiales.....	24
4.5.2. Acondicionamiento del diseño	24
4.5.3. Inhibidores.....	25
4.5.4. Protección anódica.....	25
4.5.5. Protección catódica.....	26
4.5.6. Recubrimientos protectores	26
5. POLÍMEROS CONDUCTORES	28
5.1. Introducción a los polímeros conductores.....	28
5.2. Conductividad eléctrica.....	28
5.3. Estructura de los polímeros conductores	29

5.3.1.	Teoría de bandas	31
5.3.2.	Agentes dopantes.....	32
5.4.	Aplicaciones de los polímeros conductores	33
6.	ALUMINIO	34
6.1.	Introducción sobre el aluminio.....	34
6.2.	Proceso de obtención del aluminio	34
6.3.	Propiedades del aluminio puro	35
6.4.	Aleaciones de aluminio	35
6.4.1.	Elementos de aleación	35
6.4.2.	Clasificación de las aleaciones de aluminio.....	36
6.5.	Corrosión del aluminio y sus aleaciones	38
6.5.1.	Diagrama de <i>Pourbaix</i> del aluminio	38
6.5.2.	Tipos de corrosión en las aleaciones de aluminio.....	39
6.5.2.1.	Corrosión intergranular	39
6.5.2.2.	Corrosión por picadura	40
7.	MATERIALES Y METODOLOGÍAS	41
7.1.	Componentes principales	41
7.1.1.	Aluminio AA2024-T3	41
7.1.2.	Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).....	42
7.1.3.	Alcanotioles para la formación de SAMs.....	43
7.1.4.	<i>Novaclean</i> ® como pretratamiento.....	45
7.2.	Técnicas electroquímicas	46
7.2.1.	Electropolimerización.....	46
7.2.2.	Cronoamperometría.....	47
7.2.3.	Polarización de <i>Tafel</i>	48
7.2.4.	Resistencia de polarización	49
7.3.	Dispositivos experimentales	50
7.3.1.	Celda electroquímica.....	50
7.3.2.	Electrodos	52
7.3.3.	Potenciostato	52
7.4.	Metodología experimental.....	53
7.4.1.	Material, reactivos y equipos	53
7.4.2.	Seguridad	57
7.4.3.	Medio ambiente.....	57
7.4.4.	Procedimiento experimental	57
8.	RESULTADOS	61
8.1.	Síntesis	61

8.1.1. Electropolimerización en aluminio 2024-T3.....	61
8.1.1.1. Dopante: TBAPF ₆	62
8.1.1.2. Dopante: LiClO ₄	63
8.1.2. Pretratamiento con <i>Novaclean</i> ®.....	64
8.1.3. Electropolimerización sobre SAMs de alcanotioles	67
8.2. Caracterización.....	68
8.2.1. Perfilometría	68
8.2.2. Espectroscopía infrarroja.....	72
8.2.3. Microscopía óptica	74
8.2.4. Microscopía electrónica de barrido.....	77
8.3. Ensayos de corrosión.....	83
8.3.1. Ensayos de corrosión acelerados.....	83
8.3.2. Polarización de <i>Tafel</i>	86
9. CONCLUSIONES	94
10. RECOMENDACIONES FUTURAS.....	96
11. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL.....	97
12. PRESUPUESTO	100
AGRADECIMIENTOS.....	101
BIBLIOGRAFÍA	103
Referencias bibliográficas	103
Bibliografía complementaria	105

1. GLOSARIO

Término	Descripción		Unidades
IMEM	<i>Innovació en Materials i Enginyeria Molecular</i>		-
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>		-
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>		-
PEDOT	<i>Poli(3,4-etilendioxitiofeno)</i>		-
SAM	<i>Self-assembled Alkanethiol Monolayer</i>		-
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i>		-
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>		-
SEM	<i>Scanning Electron Microscope/Microscopy</i>		-
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>		-
E	Potencial eléctrico		Voltio [V]
E_{corr}	Potencial de corrosión	E^0 Potencial estándar	
E_A	Potencial anódico	E_C Potencial catódico	
E_{eq}	Potencial de equilibrio	E_{polim} Potencial de polimerización	
E_f	Potencial de <i>Flade</i>	E_p Potencial de picadura	
K_{eq}	Constante de equilibrio		-
G	Energía libre de <i>Gibbs</i>		J/mol
T	Temperatura		Kelvin [°K]
I	Intensidad de corriente eléctrica		Ampere [A]
i_c	Corriente capacitiva	i_f Corriente farádica	

R	Resistencia eléctrica	Ohmio [Ω]
l	Longitud	Metro [m]
A	Área o Sección	Metro cuadrado [m^2]
t	Tiempo	Segundo [s]
Q	Carga eléctrica	Coulomb [C]
i	Densidad de corriente eléctrica	A/m^2
i_{corr}	Densidad de corrosión	i_L Densidad de corriente límite
n	Número de electrones de la reacción	mol e^-
F	Constante de <i>Faraday</i>	96480 C
v_{corr}	Velocidad de corrosión	$mol/m^2 \cdot s$
η	Polarización	V
η_A	Polarización por activación	η_C Polarización por concentración
η_R	Polarización por resistencia	
pH	Potencial de hidrógeno	-
ρ	Resistividad o resistencia eléctrica específica	Ω/m
σ	Conductividad	S/m
μ	Movilidad de los electrones	$m^2/V \cdot s$
e	Carga del electrón	$1,602 \cdot 10^{-19}$ C
D	Coefficiente de difusión	cm^2/s
C	Capacidad eléctrica	Faradio [F]
b_a	Pendiente de <i>Tafel</i> anódica	-
b_c	Pendiente de <i>Tafel</i> catódica	-
R_p	Resistencia de polarización	-

2. PREFACIO

A lo largo de los últimos años, el Grupo IMEM (*Innovació en Materials i Enginyeria Molecular*) del *Departament d'Enginyeria Química* de la ETSEIB (*Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona*) de la UPC (*Universitat Politècnica de Catalunya*) es pionero en el desarrollo de nuevas líneas de investigación relacionadas con el estudio de fórmulas y sistemas propios que mejoren la protección contra el avance de la corrosión en el acero y el aluminio, dos de los metales más utilizados en la actualidad presentes en la mayoría de los ámbitos de un país industrializado.

No es de extrañar que el aluminio sea uno de los materiales más utilizados en el sector industrial, dado que es el metal más abundante de la corteza terrestre y reúne una elevada resistencia y ligereza a un coste económico de extracción y producción relativamente bajo.

Sin embargo, el hecho de que la presencia de las aleaciones de aluminio en la industria sea tan significativa, también repercute en unos costes globales elevadísimos cuando se trata de aplicar un mantenimiento preventivo o, peor aún, correctivo en aquellas piezas o componentes afectados por problemas de corrosión. Muchos de estos gastos pueden evitarse si se definen estrategias de protección seguras y viables.

Así pues, partiendo de un reto tan ambicioso, una de las principales técnicas utilizadas para frenar el avance de la corrosión consiste en el uso de polímeros conductores como el PEDOT, cuya estructura le confiere unas propiedades eléctricas inmejorables para ser utilizado como recubrimiento e inhibir las reacciones que causan el fenómeno de la corrosión.

Si además, previo a la aplicación del recubrimiento de PEDOT, la aleación se somete a un pretratamiento desengrasante y desoxidante para limpiar de impurezas su superficie y, posteriormente, se utilizan alcanotioles para generar monocapas autoensambladas que mejoren el anclaje entre la aleación y el polímero, el resultado puede ser esperanzador.

A ver qué ocurre...

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Objetivos del proyecto

En el presente proyecto se pretende evaluar las características generales y la capacidad de protección contra la corrosión de un recubrimiento de PEDOT sobre la aleación de aluminio 2024-T3, introduciendo el *Novaclean*® como pretratamiento de superficie y analizando las variaciones que se producen en las propiedades al electrodepositar el polímero conductor encima de monocapas autoensambladas a la aleación (SAMs) generadas a diferentes tiempos de inmersión en alcanotioles. Los principales objetivos se describen a continuación:

- Determinar un método experimental de generación electroquímica de PEDOT, a partir del monómero, sobre el aluminio 2024-T3, compatible con la aplicación de un pretratamiento de *Novaclean*® y la generación de SAMs sobre la aleación.
- Comparar y analizar mediante técnicas de caracterización las propiedades físicas y químicas de los diferentes recubrimientos de PEDOT sintetizados.
- Estudiar, comparar y valorar la capacidad de protección contra la corrosión de los recubrimientos de PEDOT y las distintas SAMs generadas con alcanotioles.

3.2. Alcance del proyecto

En la fase inicial de síntesis del recubrimiento de PEDOT mediante electropolimerización sobre la aleación de aluminio 2024-T3, los agentes dopantes utilizados y valores fijados para las variables que intervienen en las cronoamperometrías se establecen en base a los datos y márgenes de trabajo documentados en la bibliografía existente. Lo mismo ocurre con los diferentes tiempos de inmersión de las probetas de aluminio en octanotiol y dodecanotiol para la generación de monocapas autoensambladas (SAMs).

Para evaluar las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos de PEDOT electrodepositados sobre las SAMs, se utilizan las técnicas de caracterización necesarias para una completa determinación de los atributos de los mismos.

Por último, para analizar la capacidad de protección contra la corrosión de los recubrimientos de PEDOT y las distintas SAMs, se practica un ensayo de corrosión acelerado como método de observación cualitativo y, por otro lado, se realiza otro experimento que ayude a determinar y evaluar, de manera cuantitativa, la velocidad de corrosión de la aleación de aluminio 2024-T3 para cada grupo de ensayo.

4. CORROSIÓN

4.1. Introducción a la corrosión

La **corrosión** es la reacción química o electroquímica entre un material, generalmente un metal, y su entorno, que produce un deterioro de dicho material y de sus propiedades [1] y que normalmente llevan a la incapacidad para realizar una función, del metal, del entorno o del sistema técnico del que forman parte (ISO 8044-1999) [2].

De manera más global, la corrosión puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna. Es pues un proceso natural y espontáneo, un fenómeno amplio que afecta a la mayoría de los materiales (metales, cerámicos, polímeros, etc.) y en todo tipo de ambientes (medios acuosos, atmosfera, altas temperaturas, etc.) [3].

A menudo, estas interacciones entre el material y el medio empeoran la utilidad del material como consecuencia del deterioro de sus propiedades mecánicas (ductilidad, resistencia, etc.), de otras propiedades físicas o de su apariencia. Los mecanismos de deterioro son diferentes para los tres tipos principales de materiales. En los metales hay pérdida de material por disolución (corrosión) o por formación de una capa o película sobre la superficie (oxidación). Los materiales cerámicos son relativamente resistentes al deterioro, que generalmente ocurre a elevadas temperaturas y en ambientes extremos; el proceso también suele llamarse corrosión. Los mecanismos y consecuencias del deterioro en los polímeros son diferentes de los metales y cerámicas y el término más frecuente usado es el de degradación. Los polímeros, en contacto con un disolvente líquido, pueden disolverse o pueden absorberlo e hincharse. También las radiaciones electromagnéticas o el calor pueden alterar su estructura molecular [4].

Para el tema de estudio del presente proyecto, de los casos mencionados cobra especial interés la **corrosión metálica**, siendo ésta a la que se haga referencia de ahora en adelante cuando se hable de corrosión. Se define como el ataque destructivo e involuntario del entorno sobre un metal. Este ataque generalmente es electroquímico y empieza en la superficie. Diferentes superficies, diferentes entornos y otros factores que se verán posteriormente añaden complejidad a la ecuación.

4.2. Costes de la corrosión

Ocasionalmente, el comportamiento de degradación debido a la corrosión de los materiales para algunas aplicaciones se ignora y las consecuencias pueden llegar a ser muy adversas.

Como ya se ha mencionado, la peor consecuencia de la corrosión es la destrucción gradual del metal al que afecta. Este fenómeno puede provocar desde pequeñas fracturas hasta grandes fugas en tanques, disminución de la resistencia mecánica de las piezas, reducción del espesor de protección en sistemas de contención... son por tanto muchos los efectos que tienen su origen en la corrosión.

Así pues, el sector industrial es el que resulta ser más afectado por la corrosión y sus consecuencias. En él, el problema de la corrosión metálica es de grandes dimensiones; en términos económicos, se estima que aproximadamente el 5% del producto interior bruto (PIB) de un país industrializado se gasta en prevenir la corrosión o para mantener o reemplazar los productos afectados por las reacciones corrosivas [4].

Existen dos clases de pérdidas económicas debidas a los procesos de corrosión:

- **Pérdidas directas:** Son las que afectan de manera inmediata cuando se produce el ataque. Estas se pueden clasificar a su vez en varios tipos, de las cuales las más importantes son el coste de las reparaciones, el reemplazo y sustitución de los equipos deteriorados y los costes derivados de las medidas de prevención.
- **Pérdidas indirectas:** Son todas las derivadas de los fallos causados como consecuencia de los ataques corrosivos. Las principales son las paradas de producción provocadas por dichos fallos y las responsabilidades civiles y penales a causa de posibles accidentes.

Muchos de estos gastos podrían evitarse con un mayor y mejor uso de los conocimientos y técnicas que hoy en día están disponibles. Para ello, es necesario definir métodos de protección confiables y económicamente viables, tanto en el diseño como en el mantenimiento de las partes susceptibles de corrosión. Lo peor de todo es que si no se previenen y se combaten estos fenómenos, la seguridad de las personas se ve permanentemente afectada.

4.3. Tipos de corrosión

El primer paso en el control efectivo de la corrosión es comprender y tener un conocimiento claro de las diversas formas de corrosión, los mecanismos involucrados, cómo detectarlos y saber cómo y por qué ocurren.

Visto de una manera elemental e ilustrativa, en los procesos corrosivos, la interacción o reacción con el entorno viene dada porque los metales se encuentran de forma estable en la naturaleza formando especies combinadas como óxidos, sales, complejos... Así pues, la corrosión de los metales no es otra cosa que el retorno al estado inicial en que éstos se

encontraban antes de ser extraídos de la naturaleza por el hombre. Los metales, al estar expuestos al entorno, tienden espontáneamente a estabilizarse química y energéticamente volviendo a su estado natural combinado.

Existen diversos criterios a la hora de clasificar los diferentes tipos de corrosión: la naturaleza de la sustancia corrosiva, la morfología del ataque, el mecanismo de la corrosión, el medio que la produce, las condiciones físicas que la motivan...

Dado que quizás sea la clasificación más sencilla y amplia, existen dos tipos diferentes de procesos corrosivos según la naturaleza de la sustancia corrosiva: la corrosión seca u oxidación directa (a alta temperatura) y la corrosión húmeda o electroquímica. Esta última tiene lugar en metales con una disolución electrolítica que actúa como medio conductor por lo que, además de ser la más frecuente, es la que sirve como objeto de estudio del presente proyecto.

4.3.1. Corrosión seca u oxidación directa a alta temperatura

Cuando un metal trabaja a temperatura elevada, salvo en casos muy excepcionales, no es posible la existencia de una película líquida conductora de la electricidad sobre su superficie, es decir, un medio electrolítico.

En estas condiciones la reacción de corrosión tiene lugar a través de un mecanismo diferente al electroquímico, consistente en una reacción química directa entre el metal y una atmósfera agresiva que normalmente suele contener oxígeno. La película de óxido se produce por la difusión debido al gradiente de concentración de las especies M^{n+} y O^{2-} presentes en la interfase. El resultado de esta reacción es la formación de óxidos, MO [3].

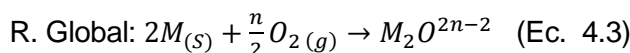
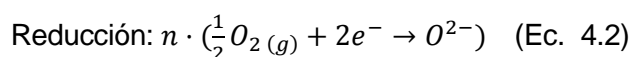
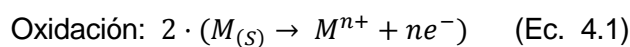
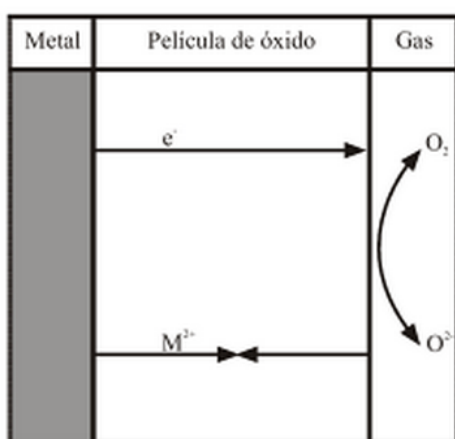


Fig. 4.1. Modelo de corrosión seca

4.3.2. Corrosión húmeda o electroquímica

La corrosión electroquímica se establece cuando dos materiales metálicos con diferente potencial eléctrico se hallan en contacto en presencia de un líquido conductor de la electricidad, el electrolito.

Como consecuencia de esta unión, se establece una migración electrónica desde el metal con el potencial de reducción más elevado, llamado ánodo o área anódica, hasta el de potencial más bajo, llamado cátodo o área catódica; es decir, se genera una corriente eléctrica entre ambos [3].

Paralelamente a la aparición de electrones libres en movimiento, e^- , los cationes metálicos generados M^{n+} pasan a la solución electrolítica en forma iónica. Por otra parte, la zona catódica, que permanece inmune al ataque, recibe a través de la masa metálica los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito. Cualquier oxidante puede actuar como captador de electrones, pero normalmente es el oxígeno disuelto en el electrolito el que actúa como tal [5].

En el **ánodo** siempre se produce la oxidación (corrosión) y en el **cátodo** la reducción.

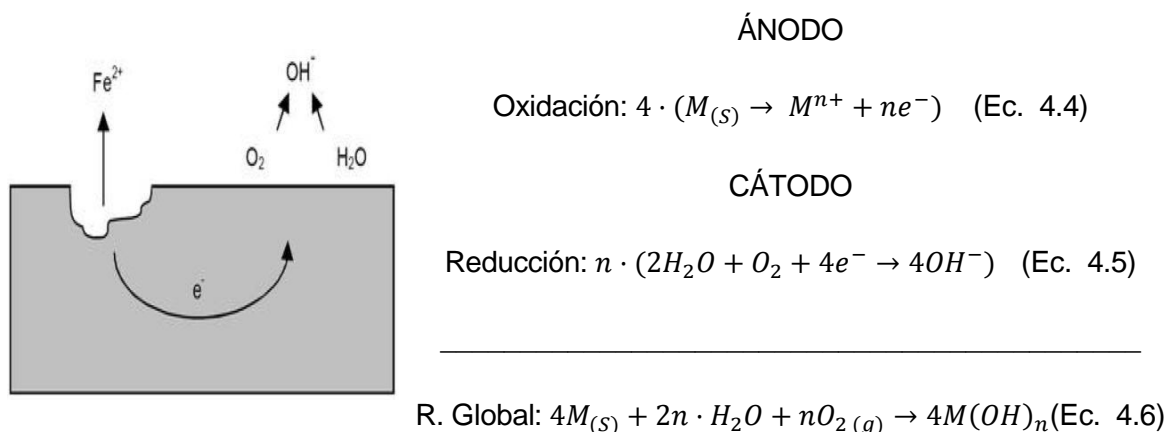


Fig. 4.2. Modelo de corrosión electroquímica en medio aireado.

Cabe destacar que la misma humedad atmosférica o del suelo, o el contacto con cualquier disolución salina tal como el agua de mar o incluso de la lluvia pueden actuar fácilmente como medios electrolíticos. Es una situación tan frecuente que hacen de este tipo de corrosión el más habitual.

4.4. Factores de influencia en la corrosión

De manera sintetizada, la corrosión depende de factores termodinámicos y cinéticos:

- **Factores termodinámicos** ($\Delta G < 0$): Hacen referencia a la espontaneidad de la reacción. Determinan si la reacción es posible o no.
- **Factores cinéticos** ($r = k [A]^p [B]^q$): Hacen referencia a la velocidad de reacción. En caso de que sea posible, determinan la velocidad a la que tiene lugar la reacción.

Puede suceder que una reacción sea termodinámicamente posible dado que se produzca de manera espontánea cuando su $\Delta G < 0$, pero que su velocidad de reacción sea tan lenta que a simple vista nunca se perciban sus efectos.

4.4.1. Aspectos termodinámicos de la corrosión

Para una reacción química cualquiera del tipo:



La variación de energía libre de Gibbs, ΔG , es la diferencia entre la variación de la energía libre de los productos y de los reactivos:

$$\Delta G = cG_c + dG_d - aG_a - bG_b \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Si además se define el cociente de reacción Q como:

$$Q = \frac{[C]^c + [D]^d}{[A]^a + [B]^b} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

La variación de energía libre en la reacción puede expresarse como:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Siendo ΔG° la variación de energía libre en condiciones estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 25 °C), R la constante de los gases y T la temperatura.

En el caso particular de una sustancia s donde a_s es su actividad se tiene:

$$G_s = G_s^\circ + RT \ln a_s \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Y substituyendo en las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

Por otro lado, para una reacción electroquímica, la variación de energía libre también se puede expresar en función de la constante de Faraday F , del número de electrones intercambiados n y del potencial al que tiene lugar el proceso E , de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{Ec. 4.13})$$

Así que combinando las ecuaciones 4.12 y 4.13 se deduce que:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (\text{Ec. 4.14})$$

Ésta es la conocida *Ecuación de Nernst*, que expresa el potencial de un electrodo en función de las actividades de los iones y de la temperatura. E° representa el cambio de energía libre estándar para la reacción electroquímica y se denomina potencial normal o estándar.

Es importante mencionar que normalmente no se trabaja con actividades sino con concentraciones, puesto que son más fáciles de conocer, y en la práctica se considera que para disoluciones diluidas, el factor de actividad es igual a la unidad. Siguiendo el mismo criterio, cuando se trata de gases se utilizan presiones parciales en vez de fugacidades.

4.4.1.1. Series electroquímicas y series galvánicas

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen como ánodos y otras como cátodos, por lo que su conocimiento es importante para determinar el mecanismo de corrosión electroquímica. Este potencial electroquímico se define como la diferencia de potencial entre un metal y sus iones presentes en una disolución en el momento del equilibrio [6].

Así pues, cuando se introduce un trozo de metal en una disolución, algunos átomos del metal pierden sus electrones y pasan a la disolución en forma de ión. En el metal quedan electrones en exceso y debido a esto, se genera una diferencia de potencial entre el metal y la disolución. Pero los iones de la disolución se ven atraídos por el electrodo de metal y precipitan sobre él. De esta forma, los electrones libres juntamente con los cationes del metal pasan al estado inicial al cual se encontraban.



Este proceso tiene lugar sucesivamente hasta llegar al equilibrio. En este punto, el sistema alcanza una variación de energía libre igual a cero.

$$\Delta G = -nFE = 0 \quad (\text{Ec. 4.16})$$

Y de la ecuación 4.10 y la ecuación 4.16 se relaciona la energía libre en condiciones estándar con la constante en el equilibrio:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (\text{Ec. 4.17})$$

donde la diferencia entre el cociente de reacción Q de la ecuación 4.10 con respecto K_{eq} de la ecuación 4.17 es que el cociente de reacción Q no es una constante, sino que está cambiando de forma continuamente hasta que se alcanza el equilibrio. Es en ese momento cuando $Q = K_{\text{eq}}$.

Por otro lado, volviendo a la ecuación 4.16, si la variación de energía libre $\Delta G=0$, sin embargo $n \neq 0$ y $F \neq 0$, esto implica forzosamente que $E=0$. Por lo tanto:

$$E = 0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln M^{n+} \quad (\text{Ec. 4.18})$$

$$E^0 = -\frac{RT}{nF} \ln M^{n+} \quad (\text{Ec. 4.19})$$

En condiciones estándar se obtiene un valor de potencial para cada sistema de este tipo, de manera que pueden establecerse series de potenciales en las que los distintos equilibrios aparecen ordenados en función de los valores que toma E^0 .

Los potenciales normales o estándar se refieren al semielemento H^+/H_2 constituido por una lámina de platino cubierta con negro de platino sumergida en una disolución ácida de actividad igual a 1 y saturada con gas hidrógeno a la presión de 1 atmósfera. Este potencial se toma por convenio como cero de potenciales. El otro semielemento lo forman los diversos metales frente a soluciones de sus iones de actividad igual a la unidad. De este modo es posible disponer los potenciales normales de los metales, ya sean de reducción u oxidación, de una forma ordenada. A estas disposiciones se las denomina *series electroquímicas*.

La serie electroquímica está ordenada respecto al proceso de reducción. Cualquier semielemento en la serie electroquímica puede oxidar a otro que esté por debajo de él. Así pues, los metales que tienen un potencial de reducción más negativo en esta serie se oxidan con mayor facilidad que los de potencial de reducción más positivo.

Como las actividades hacen variar el potencial, el valor del mismo se puede ver muy afectado dependiendo del medio en que se encuentre el metal, llegándose a invertir la secuencia de la serie electroquímica. Esto da lugar a las *series galvánicas*.

Las series galvánicas son disposiciones de metales y aleaciones de acuerdo con los potenciales reales medidos en un medio determinado.

4.4.2. Aspectos cinéticos de la corrosión

Según la *Ley de Faraday*, la velocidad de disolución de un metal a cualquier potencial, v_M , y la densidad de corriente parcial anódica para la disolución del metal $i_{a,M}$, están relacionadas mediante la siguiente ecuación lineal:

$$v_M = \frac{i_{a,M}}{nF} \quad (\text{Ec. 4.20})$$

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción de disolución ($\text{mol } e^-/\text{mol}$) y F es la constante de *Faraday* ($96480 \text{ C/mol } e^-$), que indica la carga transportada por un mol de electrones.

En ausencia de polarización externa, un metal en un medio oxidante adquiere espontáneamente un potencial determinado, el potencial de corrosión, E_{corr} . La densidad de corriente parcial anódica en el potencial de corrosión es igual a la densidad de corriente de corrosión i_{corr} . La ecuación 4.20 resulta entonces:

$$v_{M(E=E_{corr})} = \frac{i_{corr}}{nF} \quad (\text{Ec. 4.21})$$

4.4.2.1. Velocidad de corrosión

La **velocidad de corrosión** se define como la cantidad de material por unidad de tiempo y de superficie que es eliminado como consecuencia de la reacción que causa el proceso corrosivo. Es directamente proporcional a la densidad de corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo, de manera que la ecuación 4.21 se puede reinterpretar así:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr}}{nF} \quad (\text{Ec. 4.22})$$

donde v_{corr} es la velocidad de corrosión en ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), i_{corr} la densidad de corriente en (A/m^2), n es el número de electrones de la reacción ($\text{mol } e^-/\text{mol}$) y F la constante de *Faraday* ($96480 \text{ C/mol } e^-$).

Tradicionalmente, el método utilizado en la evaluación de la velocidad de corrosión del metal en contacto con el medio corrosivo es el de la medida de la pérdida de peso expresada en miligramos por decímetro cuadrado y día (*mda*) o en milímetros por año (*mm/año*).

4.4.2.2. Polarización

La **polarización** es la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos de algunos metales por el paso de una densidad de corriente (i) al cerrarse el circuito eléctrico. A su vez, una **curva de polarización** es la representación del potencial (E) frente la densidad de corriente (i) o su logaritmo, $\log(i)$.

La explicación de la existencia de polarización está en el análisis de la reacción implicada:



Según el *Principio de Le Chatelier*, al cerrarse el circuito eléctrico la generación de corriente altera el equilibrio de la reacción debido a la extracción de los electrones en el ánodo que se desplazan y son aportados al cátodo. Con el fin de contrarrestar esta perturbación y así volver al equilibrio, en el ánodo el sistema se desplaza hacia la derecha para tratar de retornar los e^{-} iniciales que fueron extraídos, por tanto el potencial anódico E_A aumenta. Por otro lado, el cátodo recibe un suministro de e^{-} exterior, la especie oxidada M^{n+} tiende a captarlos de manera que aquí el sistema se desplaza hacia la izquierda y de esta manera el potencial catódico E_C disminuye. Así pues, se hace más estrecha la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo.

La magnitud de la variación de esta disminución de la diferencia de potencial entre electrodos se suele denominar *sobretensión* (η) y mide la diferencia existente entre el potencial en condiciones de equilibrio y el potencial de corrosión real al cual está teniendo lugar la reacción de corrosión, que está fuera del equilibrio porque los e^{-} están circulando.

$$\eta = E_{corr} - E_{eq} \quad (\text{Ec. 4.24})$$

Los mecanismos que originan la polarización pueden ser de tres tipos:

- **Polarización por activación (η_A)**: está relacionada con la energía de activación que se necesita para que la reacción pueda tener lugar en el electrodo. Para superar la barrera que supone esta energía de activación es necesaria una sobretensión, tanto para la reacción anódica como la catódica, que se puede calcular con la siguiente ecuación descrita por *Tafel* en el año 1905:

$$\eta_A = \beta \cdot \log(i/i_0) \quad (\text{Ec. 4.25})$$

Siendo i_0 la densidad de corriente de intercambio, es decir, aquella densidad de corriente a la cual cualquier proceso semielectrónico o global está en equilibrio y, por tanto, la velocidad de oxidación y la velocidad de reducción son la misma.

Y siendo β la *pendiente de Tafel*, donde:

$\beta > 0$: polarización anódica (domina la semireacción de oxidación)

$\beta < 0$: polarización catódica (domina la semireacción de reducción)

i_0 y β son constantes para cada metal y medio, y varían con la temperatura.

- **Polarización por concentración (η_C):** aparece como consecuencia de los cambios de concentración en las inmediaciones de la superficie durante el proceso de difusión de los iones presentes en el medio electrolito hacia el electrodo, creándose una zona de agotamiento. En esta zona no hay suficientes cationes y el proceso de reducción no puede tener lugar. El grosor de la zona de agotamiento se conoce como capa de difusión o capa límite y, cuanto mayor sea éste, más polarizado por concentración estará el proceso.

La polarización por concentración se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\eta_C = -\frac{RT}{n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (\text{Ec. 4.26})$$

Donde i_L es la densidad de corriente límite, el valor de la densidad de corriente para el que la concentración de iones en la zona de difusión tiende a cero.

- **Polarización por resistencia (η_R):** aparece como consecuencia de la caída de tensión relacionada con la elevada resistencia que se produce en las interfases electrodo-electrolito.

La polarización por resistencia se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\eta_R = I \cdot R \quad (\text{Ec. 4.27})$$

R es la resistencia eléctrica del electrolito situado en las proximidades del electrodo.

I es la intensidad de corriente.

El tipo y el grado de polarización tienen incidencia directa sobre la velocidad de corrosión. Tanto es así, que siempre se cumple que a mayor polarización, menor es la velocidad de corrosión.

4.4.2.3. Diagrama de Evans

Como ya se ha dicho, la corrosión es un fenómeno donde interviene una reacción anódica y otra catódica, en cuyo proceso se genera una corriente eléctrica I_{corr} que va del ánodo hacia el cátodo.

Esta corriente I_{corr} que abandona la zona anódica es de igual magnitud a la corriente que llega a la zona catódica. Por tanto, en el instante en que se produce la corrosión, la velocidad de oxidación anódica se iguala con la velocidad de reducción catódica.

Así pues, al representar gráficamente las curvas de polarización anódica y catódica, en el momento de la corrosión las líneas convergen hacia un punto de intersección correspondiente al potencial de corrosión E_{corr} y a la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , o en otros casos la propia intensidad de corriente I_{corr} .

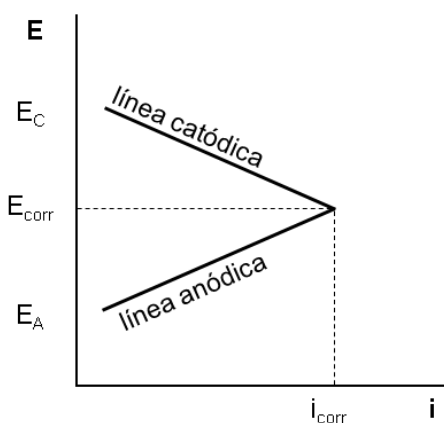


Fig. 4.3. Diagrama de Evans.

A esta representación superpuesta en un mismo gráfico de las curvas de polarización anódica y catódica (*rectas de Tafel*, de la polarización por activación) se la conoce como *diagrama de Evans* (Fig. 4.3). La densidad de corriente i_{corr} obtenida en el diagrama es proporcional a la velocidad de corrosión v_{corr} según la ecuación 4.22.

A modo de simplificación, en un diagrama de Evans las curvas de polarización anódica y catódica se suelen representar unidas en el punto donde convergen aunque, como en el sistema habrá intensidad de corriente debido a la circulación de e^- y la resistencia del electrolito en las proximidades del electrodo nunca puede ser cero, según la ecuación 4.27, siempre existirá polarización por resistencia cosa que implicará que esas rectas de Tafel nunca se puedan juntar, quedando una pequeña separación entre los extremos de la recta de Tafel anódica y la catódica, margen que se corresponde a la polarización por resistencia. Sin embargo, esta simplificación se acepta porque en la mayoría de los procesos de corrosión la mayor contribución de polarización corresponde a la polarización por activación.

4.4.2.4. Pasivación

La **pasivación** es un proceso por el cual algunos metales y aleaciones quedan protegidos frente a la corrosión en condiciones ambientales particulares.

La protección que ofrece la pasivación se basa en la disminución de la velocidad de corrosión del metal que se está corroyendo debido a la acumulación de una capa de óxido estable y fuertemente adherida sobre la superficie, que prácticamente aísla el metal del medio. Dicha capa de óxido actúa como barrera protectora frenando el proceso corrosivo.

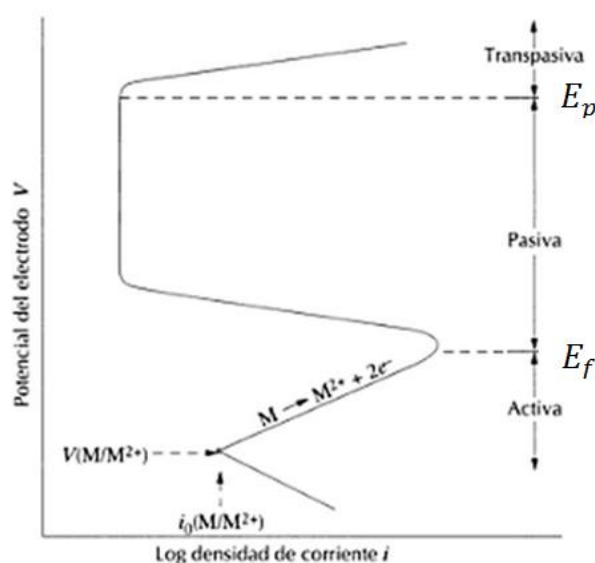


Fig. 4.4. Curva de polarización ideal para un metal que presenta transición activa-pasiva [4].

El potencial al cual ocurre la transición del estado activo, en el que hay corrosión, al estado pasivo, en el que el avance de la corrosión se ve frenado, es conocido como *potencial de Flade* (E_f). Cuanto menor sea el potencial de Flade (E_f) de un metal, mayor facilidad tendrá éste para pasivarse.

El Potencial de Flade (E_f) depende del pH según la ecuación siguiente:

$$E_f = E_f^0 - 0,059 \cdot pH \quad (\text{Ec. 4.28})$$

Por otro lado, si estando en la zona pasiva el potencial sigue aumentando se alcanza un punto en el que la capa de pasivación no aguanta más y se rompe, dando como resultado un nuevo repunte del proceso corrosivo. Esta nueva condición del sistema se conoce como zona transpasiva y el potencial que delimita el cambio del estado de pasivación al de transpasivación es el *potencial de picadura* (E_p). Cuanto mayor sea el potencial de picadura (E_p) de un metal, mayor dificultad tendrá para despasivarse y perder así la protección.

4.5. Protección contra la corrosión

Conocidos los mecanismos de la corrosión y los factores que la propician, es importante pensar cómo proteger los materiales de la mejor forma posible, controlando de la manera más eficaz la velocidad de corrosión.

Por consiguiente, los métodos de protección frente a la corrosión tienen por finalidad prolongar la vida útil de los materiales. Existen muchos y muy diversos, si bien algunos de los más habituales son los que se presentan a continuación: selección de los mejores materiales, acondicionamiento del diseño, uso de inhibidores, protecciones catódicas o anódicas y aplicación de recubrimientos protectores.

4.5.1. Selección óptima de materiales

La elección de los mejores materiales es el primer paso en la protección contra la corrosión.

Consiste en realizar una correcta selección de los mismos con el fin de adecuarlos a la aplicación y al medio en el que estarán expuestos. Esto no significa recurrir a un material capaz de resistir cualquier medio altamente agresivo, ya que la mayor parte de las veces existen limitaciones por factores económicos o de disponibilidad.

Hace falta un buen criterio técnico para seleccionar el material más apropiado con la garantía de que éste pueda ejercer las funciones asignadas de la mejor forma posible, conservando al máximo sus propiedades, de una manera segura hacia el sistema del que forma parte y hacia las propias personas, y con el mínimo impacto ambiental. Y todo esto, siempre que sea posible, con el mínimo coste económico.

La selección del material más adecuado no evita la necesidad de utilizar otros métodos de protección.

4.5.2. Acondicionamiento del diseño

No intervenir adecuadamente en el diseño puede acelerar futuros problemas de corrosión.

Tras asegurar la elección de un correcto material que cumpla con los requisitos técnicos del sistema (mecánicos, eléctricos, térmicos...), hay que actuar sobre factores que puedan incrementar los procesos corrosivos: pulimento y cuidado del acabado superficial, limpieza periódica de impurezas adheridas e incrustaciones, ausencia de huecos innecesarios, exposición a la humedad, gradientes térmicos o de aireación, tensiones mecánicas, contactos entre distintos metales, soldaduras, control de posibles niveles de corrosión ya existentes, facilitar el mantenimiento y sustitución...

Es importante adaptar el material de la mejor manera que sea posible a los elementos del sistema con los que va a tener que interactuar. Cualquier medida de prevención frenará su deterioro y el de sus propiedades y alargará su vida útil.

4.5.3. Inhibidores

Los inhibidores son compuestos que disminuyen la agresividad del medio sobre un metal reduciendo la probabilidad de ataque o la velocidad de corrosión (vía reducir la densidad de corriente), o ambas a la vez. En los procesos corrosivos electroquímicos también pueden actuar disminuyendo la conductividad entre el metal y el medio.

Se pueden clasificar por su mecanismo de actuación en anódicos, catódicos o mixtos, según si forman una capa protectora en la zona anódica, la catódica o en ambas a la vez. Otras clasificaciones existentes se basan en la composición química (orgánicos e inorgánicos), o en función de su aplicación.

Muchos inhibidores provocan la formación sobre la superficie metálica de una capa pasivante que reduce o impide la interacción entre el metal y el electrolito, convirtiendo la capa de óxido sobre la superficie en una barrera protectora eficaz.

Básicamente, los inhibidores reducen las pérdidas por corrosión, permiten utilizar aleaciones de bajo coste y prolongan la vida de los equipos. Eso sí, una característica distintiva es que los inhibidores se utilizan cantidades en muy pequeñas, sobre el 1% en disolución.

4.5.4. Protección anódica

Este tipo de protección pretende conseguir la pasivación del metal sobrepasando el potencial de pasivación y la densidad de corriente crítica, hasta alcanzar la zona pasiva de la curva de polarización, para que se produzca una capa protectora de producto estable que haga disminuir la densidad de corriente y, por tanto, aminore de este modo la velocidad de corrosión.

Se utiliza en metales como el Titanio, Cromo, Aluminio, Magnesio, Cadmio, Hierro y Níquel con tendencia a la pasivación, que se consigue utilizando dos métodos: el primero de ellos, aleando el metal con otro con mayor tendencia a la pasivación, donde la tendencia a la pasivación de la aleación resultante aumenta con respecto al metal puro. Por otro lado, también se puede allear el metal con otro para que aumente el área catódica, favoreciendo la formación de pilas de corrosión que aumentan el potencial hasta alcanzar el de pasivación.

4.5.5. Protección catódica

La protección catódica se basa en la aportación de carga eléctrica negativa en el ánodo (el electrodo donde ocurre la corrosión) para desplazar el equilibrio de la reacción de oxidación, minimizándola o anulándola. La corriente eléctrica se suministra utilizando una fuente exterior y un ánodo auxiliar, de modo que el metal a proteger se polarice catódicamente. Si el potencial catódico alcanzado es distinto al potencial de circuito abierto, seguirá apareciendo corrosión (localmente entre el ánodo protegido y el auxiliar), pero si se alcanza el potencial de circuito abierto, cesará la corriente y la corrosión.

Una variante de este tipo de protección, es la llamada *protección catódica por ánodos de sacrificio*, en la que la corriente necesaria se obtiene uniendo el ánodo a proteger con un metal de potencial de reducción menor. De este modo se forma una pila galvánica en la que el ánodo auxiliar ejerce de forma espontánea como ánodo de la reacción, corroyéndose él en lugar del metal que está protegiendo, que pasaría a actuar como cátodo.

Aunque el método de protección catódica es el único que puede detener completa y permanentemente la corrosión sobre una superficie metálica, éste exige una buena conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo, debe repartirse uniformemente por la superficie, no tiene poder de penetración (no puede proteger el interior de tuberías y depósitos) y en algunos medios precisa de altas corrientes eléctricas.

4.5.6. Recubrimientos protectores

La protección por recubrimientos protectores consiste en colocar revestimientos que tienen una doble misión: aumentar la resistencia eléctrica del medio y establecer una barrera entre el metal y dicho medio. Se clasifican en función del tipo de material de recubrimiento en recubrimientos metálicos, inorgánicos y orgánicos.

- **Recubrimientos metálicos:** en función de la manera de proteger que utilicen los recubrimientos metálicos, éstos pueden ser nobles, si se utiliza un metal más noble que aquel que se quiere proteger para que disminuya el ataque corrosivo, o de sacrificio, si se utiliza un metal más electronegativo que el metal que se quiere proteger para que absorba el ataque corrosivo.
- **Recubrimientos inorgánicos:** se utilizan esmaltes vítreos, revestimientos de vidrio y esmaltes de porcelana que son fundidos y depositados sobre el metal. Ofrecen muy buena protección a la corrosión debido a la impermeabilidad al agua y al oxígeno. Presentan una alta estabilidad térmica, pero poca resistencia mecánica y gran fragilidad.

- **Recubrimientos orgánicos:** su fuerte es el aumento de la resistencia del medio como consecuencia de las bajas constantes dieléctricas de los compuestos orgánicos. Su punto débil, sin embargo, la adherencia al material y la resistencia mecánica. Los dos procedimientos más utilizados para los recubrimientos orgánicos son el revestimiento con planchas y el revestimiento con pinturas. Se utilizarán planchas cuando los cambios de temperatura o la erosión puedan causar porosidad en las pinturas evitando su efecto protector.

Las planchas se utilizan en capas de 2 a 4 mm de espesor para recubrir el material. Se dividen en tres grandes grupos en función de los materiales utilizados: elastómeros (útiles en caso de contracción, dilatación o rozamiento), termoplásticos (útiles en juntas y soldaduras) y termoestables (útiles a altas temperaturas).

Las pinturas son una composición líquida pigmentada que se extiende hasta formar una película de poco espesor que luego se solidifica creando una capa resistente, impermeable, opaca y bien adherida. Las pinturas están formadas por un elemento imprescindible, el vehículo líquido, que es un ligando más un disolvente, donde las resinas actúan siempre como ligando y son indispensables, y otros elementos habituales, como los pigmentos (sólidos en suspensión que proporcionan la opacidad y la impermeabilidad), los colorantes y los aditivos (espesantes, secantes, catalizadores...) [3].

5. POLÍMEROS CONDUCTORES

5.1. Introducción a los polímeros conductores

Los polímeros son macromoléculas, generalmente orgánicas, que están formadas por la unión de moléculas más pequeñas (monómeros) que se repiten de forma periódica, dando como resultado una estructura en forma de cadena muy larga. Los principales componentes de dichas moléculas son átomos de carbono e hidrógeno, además de otros elementos como el nitrógeno, el azufre o el oxígeno, ninguno de los cuales destaca por ser un gran conductor de la electricidad [7]. Esto es debido a la ausencia de electrones libres en el polímero capaces de participar en la conducción.

Sin embargo, los **polímeros conductores** son llamados así porque los átomos de C de su estructura principal están unidos entre sí por una serie de enlaces dobles y enlaces simples conjugados, es decir, que se alternan entre ellos. Esta peculiaridad estructural provoca una deslocalización electrónica en los orbitales atómicos que facilita el movimiento de electrones a lo largo de la cadena polimérica.

5.2. Conductividad eléctrica

Se define la **conductividad eléctrica** como la capacidad de un material para dejar pasar la electricidad a través suyo. Viene definida a partir de la *Ley de Ohm*:

$$E = \Omega \cdot I \quad (\text{Ec. 5.1})$$

siendo E la caída de potencial en voltios (V), I la intensidad de corriente en amperios (A) a través del medio resistente y Ω la resistencia eléctrica del medio medida en ohmios (Ω).

A su vez, la resistencia eléctrica puede expresarse como:

$$\Omega = \rho \cdot l/A \quad (\text{Ec. 5.2})$$

donde ρ es la resistividad medida en ohmios por metro ($\Omega \cdot m$), l es la longitud de la muestra en metros (m) y A se corresponde a la sección de la misma en metros cuadrados (m^2).

Al igual que la inversa de la resistencia es la conductancia y se mide en siemens ($S = \Omega^{-1}$), la inversa de la resistividad es la conductividad, σ , y su valor se expresa en siemens por metro (S/m):

$$\sigma = 1/\rho \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Entonces, es precisamente la conductividad cuyo valor también depende de manera directamente proporcional a la densidad de portadores de carga y a la rapidez con que éstos se pueden mover en un material:

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad (\text{Ec. 5.4})$$

siendo n el número de electrones, μ la movilidad de dichos electrones en $(m^2/V \cdot s)$ y e la carga eléctrica del electrón $(1,602 \cdot 10^{-19} C)$.

Como resultado, en función de la facilidad o la dificultad con la que este fenómeno ocurre, los materiales en general se pueden clasificar en conductores, semiconductores o aislantes.

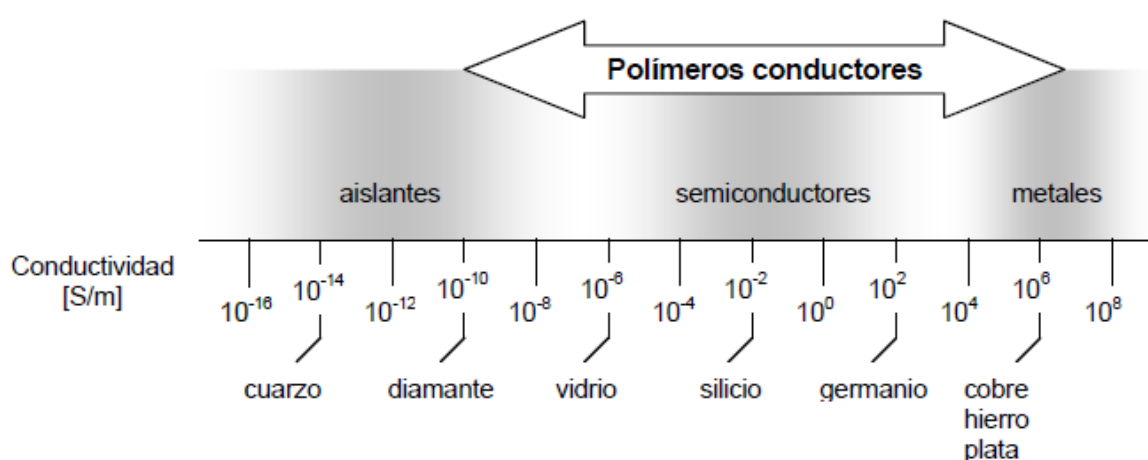


Fig. 5.1. Escala de conductividad de los polímeros conductores respecto a otros materiales.

Según se observa en la figura 5.1., la conductividad eléctrica es típicamente elevada en los metales u otros materiales que imitan su comportamiento como los polímeros conductores. En cambio, es muy reducida para materiales aislantes, como también es el caso de los polímeros convencionales, carentes de nubes de electrones deslocalizadas debido a la ausencia de enlaces simples y dobles conjugados.

Asimismo, la conductividad eléctrica varía con la temperatura: para el caso de metales o polímeros conductores, normalmente la conductividad aumenta con la disminución de temperatura. Por el contrario, para semiconductores y aislantes ésta tiende a disminuir a temperaturas bajas.

5.3. Estructura de los polímeros conductores

La conductividad eléctrica en polímeros ha sido observada en más de una docena de ellos entre los cuales están compuestos como el poliacetileno, la polianilina, el politiofeno o un

derivado suyo, el poli(3,4-etilendioxitiofeno), más habitualmente conocido como PEDOT, siendo éste último el polímero conductor elegido como uno de los componentes del presente trabajo.

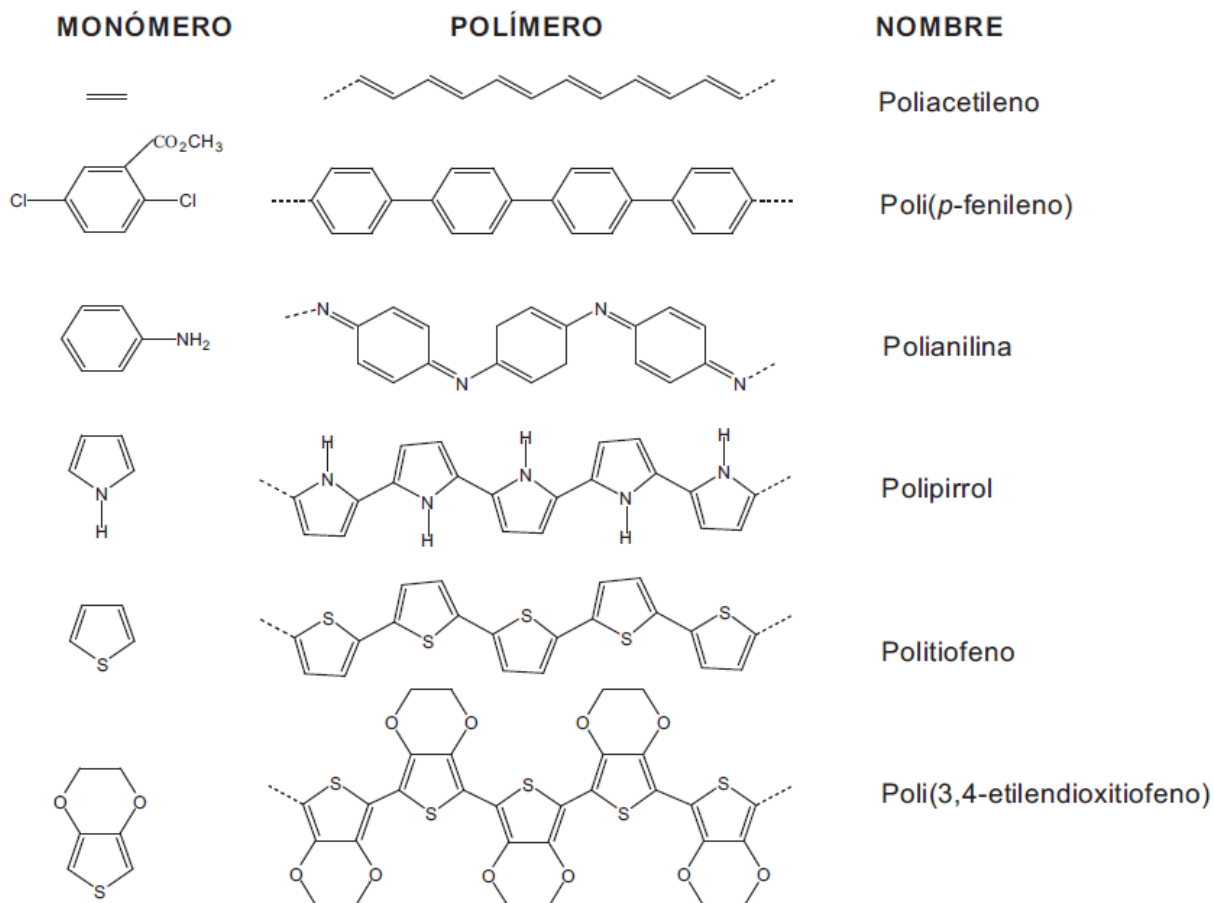


Fig. 5.2. Estructura química de algunos polímeros conductores [8].

Tal y como se observa en la figura 5.2, la existencia de enlaces simples y dobles conjugados (...=C-C=C-C=C-...) es una característica compartida en todos los polímeros conductores. Como resultado de ello, los electrones se encuentran deslocalizados a lo largo de las cadenas conjugadas por la superposición de los orbitales p , lo que resulta en un sistema π extendido.

Esta peculiaridad los diferencia del resto de polímeros convencionales y les aporta la condición necesaria para que sean eléctricamente conductivos, dotándoles de propiedades eléctricas similares a los metales.

Por consiguiente, se puede afirmar que la conductividad de los polímeros conductores viene dada por la existencia de estas extensas cadenas de enlaces dobles conjugados que facilitan el movimiento de electrones a lo largo del polímero. Pero además, la presencia de

algunos agentes dopantes puede hacer que se modifiquen la cantidad de electrones en circulación y que se incremente su movilidad en la cadena polimérica, lo que según la ecuación 5.4 también supone un incremento de la conductividad.

5.3.1. Teoría de bandas

Se ha visto ya que para que un polímero sea conductor debe comportarse como lo haría un metal, es decir, los electrones tienen que poder circular libremente.

Entrando más en detalle, para que haya electricidad es necesario un flujo eléctrico proveniente del movimiento de electrones a través de estados discretos de energía conocidos como bandas. El ancho de estas bandas depende del tipo de átomo y del tipo de enlaces que haga. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y el movimiento de los mismos ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas.

Existen dos tipos de bandas energéticas que determinan las propiedades de conducción de la electricidad: la *banda de valencia*, que es de menor energía y la ocupan los electrones de valencia, y la *banda de conducción*, energéticamente superior. Estas son las también llamadas bandas permitidas, que se encuentran separadas entre sí por unas zonas o bandas prohibidas, o sea, el espacio que queda entre los niveles de energía de la banda de valencia y la banda de conducción y que también se denomina brecha de energía o *banda gap* [9].

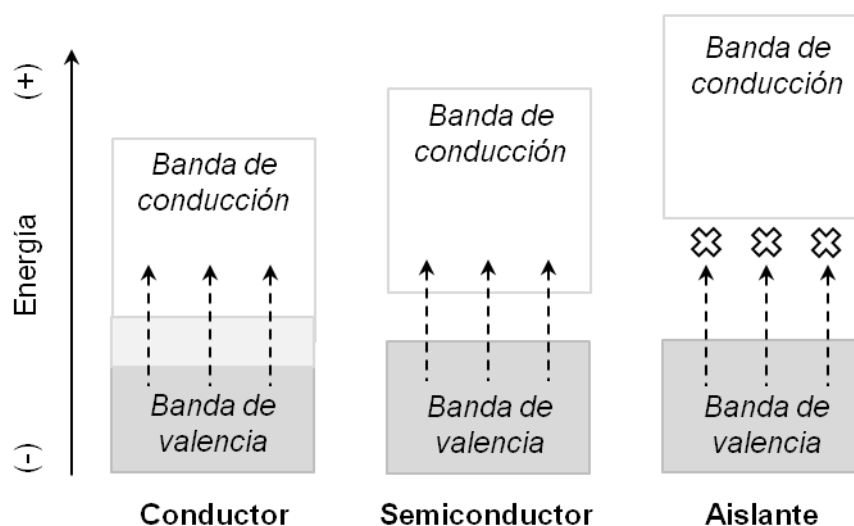


Fig. 5.3. Esquema de bandas para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Los polímeros conductores se comportan como los metales ya que su conductividad se debe, o bien a que las bandas de valencia o de conducción están parcialmente ocupadas y aún aceptan electrones, o bien a que la brecha de energía está cerca de ser cero, de tal

manera que hasta con un campo eléctrico débil los electrones pueden dar el salto a la banda de conducción y redistribuirse fácilmente para ubicarse en la zona de energía más alta y los huecos energéticos en la más baja.

Los polímeros convencionales se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía con una importante separación energética entre ellas que los electrones no son capaces de superar.

En el caso de los semiconductores la separación entre bandas permitidas es menor y, al estar las bandas cercanas, si se excita un electrón de valencia se le proporciona la energía suficiente para que pueda dar el salto a la banda de conducción.

Así pues, la conductividad eléctrica de un material depende de la facilidad de los electrones para saltar entre el último orbital ocupado de la banda de valencia (*HOMO: highest occupied molecular orbital*) y el primero vacío de la banda de conducción (*LUMO: lowest unoccupied molecular orbital*). La conductividad será mayor cuanto menor energía requieran los electrones para realizar dicho salto.

5.3.2. Agentes dopantes

En ocasiones sucede que para que un polímero sea un buen conductor eléctrico no basta con que las bandas de valencia y de conducción sean prácticamente la misma ya que, a pesar de la existencia de enlaces simples y dobles conjugados, la deslocalización electrónica puede ser relativamente pequeña. En ese caso es preciso intensificarla mediante la adición de unos compuestos químicos llamados **dopantes**, agentes de transferencia de carga que actúan como aceptores o donadores de electrones.

La presencia de agentes dopantes modifica la cantidad de electrones en las distintas bandas, hecho que provoca que la diferencia de energía entre el nivel más energético ocupado por electrones en orbitales de la banda de valencia (*HOMO*) y el nivel menos energético que está sin ocupar en orbitales de la banda de conducción (*LUMO*) disminuya notablemente.

La transferencia de electrones entre el agente dopante y el polímero conductor hace que este último abandone el estado neutro para formar especies cargadas. Hay dos tipos de dopado: el *dopado p*, que se realiza extrayendo electrones de la banda de valencia dejando la molécula cargada positivamente, y el *dopado n*, en el que se agregan electrones a la banda de conducción quedando la molécula cargada negativamente. En cualquier caso, una contra-ión neutraliza la carga total de la molécula [7] [10].

Dependiendo de la molécula empleada como dopante y de su concentración, así como de la pureza del polímero y del grado de alineación de sus cadenas, la conductividad del mismo puede aumentar en varios órdenes de magnitud.

5.4. Aplicaciones de los polímeros conductores

Gracias a las propiedades destacadas de los polímeros conductores como son su baja densidad, elevada flexibilidad, elasticidad, resistencia y su facilidad de producción, la gama de aplicaciones que tienen es muy amplia y variada. Muchas de estas aplicaciones están totalmente consolidadas, otras se encuentran en fase de desarrollo y, a su vez, otras están experimentando un crecimiento exponencial en los últimos años y se les antoja un futuro muy prometedor en su campo.

A modo de ejemplo, a continuación se presentan algunas de las aplicaciones tecnológicas en las que destacan los polímeros conductores [8] [10] [11].

- Aditivos anticorrosivos para pinturas y recubrimientos anticorrosivos.
- Membranas inteligentes: depuración de aguas, separación de gases, etc.
- Músculos y nervios artificiales.
- Biosensores.
- Sistemas liberadores de fármacos.
- Baterías recargables de bajo peso.
- Cableado de aviones y componentes aeroespaciales.
- Pavimentos, telas y envases conductores antiestáticos.
- Dispositivos electrocrómicos: ventanas, espejos y pantallas inteligentes.
- Supercondensadores o condensadores REDOX.
- Sensores, transductores y actuadores inteligentes.
- Diodos emisores de luz (LED).
- Emisores de interferencias electromagnéticas y bloqueadores de radares.
- Dispositivos electrónicos nanométricos.
- Otras

Dentro de este gran abanico de posibilidades, la elevada conductividad de los polímeros conductores les proporciona, en concreto, mejores propiedades inhibitoras de la corrosión. Tanto es así, que uno de sus mayores campos de aplicación en la actualidad es la protección contra la corrosión.

6. ALUMINIO

6.1. Introducción sobre el aluminio

El aluminio (Al) es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre, sólo superado por el oxígeno y el silicio. Como metal, sí que es el más abundante, aunque en su estado natural se halla combinado con otros elementos como el oxígeno formando óxidos e hidróxidos en distintos minerales. Estos compuestos de aluminio llegan a conformar hasta el 8,1% de total de la corteza del planeta.

A lo largo del s. XX el uso del aluminio y sus aleaciones fue en aumento hasta sobrepasar al cobre a mediados de siglo y acercarse al nivel del hierro en la actualidad.

La combinación de su ligereza con resistencia y alta conductividad eléctrica y térmica, todo ello a un coste económico asequible, hacen del aluminio y sus aleaciones materiales idóneos para campos como la electrotécnica, la construcción, la aeronáutica, la automoción o la fabricación de envases.

6.2. Proceso de obtención del aluminio

El aluminio como metal es extraído de la bauxita, la mena mineral de aluminio más importante formada entre un 30 y un 54% por una mezcla de óxidos e hidróxidos de aluminio, siendo el resto sílice, óxidos de hierro y dióxido de titanio.

La bauxita es transformada en alúmina (óxido de aluminio, Al_2O_3) mediante el *proceso Bayer* (patentado por el químico austríaco Karl Bayer en 1889). Posteriormente, gracias al *proceso Hall - Heroult*, con la alúmina se obtiene el aluminio metálico por medio de la electrólisis [12]:

- **Proceso Bayer** (de la bauxita a la alúmina): En primer lugar se tritura la bauxita y se lava con una solución de hidróxido de sodio en caliente (140 - 240 °C), que disuelve solamente los minerales de aluminio pero no los otros componentes de la bauxita, que permanecen sólidos. Es la llamada etapa de “*digestión*”. Con un decantador seguido de filtros se consigue retirar de la solución los demás sólidos no disueltos. La solución disuelta de aluminio, ya libre de impurezas, se precipita de forma controlada a baja temperatura para favorecer la cristalización y formar hidróxido de aluminio puro. Por último, el hidróxido de aluminio se calienta a unos 1050 °C en una operación llamada “*calcinación*” para convertirlo en alúmina, Al_2O_3 .

- **Proceso Hall - Heroult** (de la alúmina al aluminio): Consiste en la electrólisis de la alúmina disuelta en una mezcla de sales fundidas o baño electrolítico. Esta mezcla se mantiene permanentemente en estado líquido a 960 °C en una celda o cuba de electrólisis conformada por carbón y material refractario, que actúa como cátodo, mientras que como ánodos se suelen utilizar también unos electrodos de carbón. En el sistema, la corriente eléctrica continua circula desde el ánodo hasta el cátodo atravesando el baño electrolítico y provocando la descomposición de la alúmina disuelta en aluminio metálico y en oxígeno. El aluminio metálico obtenido se deposita en el fondo de la cuba, mientras que el oxígeno generado consume el carbón de los ánodos produciendo dióxido de carbono.

6.3. Propiedades del aluminio puro

El aluminio puro es ligero, tiene pequeña densidad (2,7 g/cm³), neutralidad magnética y posee una elevada conductividad eléctrica y térmica.

Tiene buena resistencia a los productos químicos, a la intemperie y al agua de mar. También goza de una buena resistencia a la corrosión.

Es muy dúctil, tiene un buen mecanizado y conformación, buenas cualidades para los trabajos de unión y no produce chispas, es incombustible. Aunque en general tiene poca resistencia mecánica, si se tienen en cuenta las demás propiedades se pueden encontrar soluciones óptimas para casi todos los campos de aplicación [12].

6.4. Aleaciones de aluminio

Como el aluminio puro es relativamente débil, esta falta de resistencia mecánica puede solucionarse aleándolo con una gran variedad de elementos, por lo general, en una combinación de dos o más de ellos. Posteriormente, se le puede realizar un tratamiento térmico y/o mecánico adecuado en función de las prestaciones que se pretenden cubrir, obteniéndose de este modo una infinidad de aleaciones para una gran variedad de aplicaciones incluso con características superiores a las del acero.

6.4.1. Elementos de aleación

Las propiedades que otorgan los principales elementos que se usan en aleaciones de aluminio se presentan a continuación:

- **Cobre (Cu):** incrementa las propiedades mecánicas de la aleación aunque por sí solo empeora la resistencia a la corrosión.

- **Manganeso (Mn):** refuerza al aluminio y mejora la resistencia mecánica de la aleación.
- **Silicio (Si):** baja el punto de fusión, mejora la fluidez y, combinado con magnesio, incrementa moderadamente la resistencia mecánica de la aleación.
- **Magnesio (Mg):** otorga un importante incremento en la resistencia mecánica de la aleación, tiene una gran resistencia tras el conformado en frío y mejora las características del endurecimiento por deformación plástica de la aleación, especialmente en presencia de cobre y zinc.
- **Zinc (Zn):** por sí solo tiene la desventaja de fisurarse en caliente, pero junto con magnesio mejora la resistencia mecánica. Si a aleación de aluminio con zinc y magnesio además se le añade cobre mejoran aún más las propiedades mecánicas pero con el contrapunto de perder resistencia a la corrosión.
- **Otros:** incluye metales como el cromo, níquel, hierro, litio, estaño, titanio, zirconio o iridio. Suelen utilizarse para reforzar propiedades en aleaciones dominadas por otro metal o pueden aparecer trazas de ellos en forma de impurezas. Por ejemplo: el cromo y el zirconio, en pequeñas cantidades, aumentan la resistencia a la corrosión.

6.4.2. Clasificación de las aleaciones de aluminio

Debido a la gran variedad de composiciones y tratamientos se han creado diversos sistemas de nomenclatura para las aleaciones. El más extendido es el utilizado por la *Aluminum Association*, dentro del marco de normas ANSI (*American National Standards Institute*), identificado por el prefijo “AA” y que se detalla a continuación.

Cualquier aleación de aluminio puede ser clasificada dentro de una de estas series:

- **Serie 1000:** Son aleaciones de aluminio técnicamente puro (99,9%), siendo sus principales impurezas el hierro y el silicio. Destacan por su alta resistencia a la corrosión, excelente acabado, maleabilidad, alta conductividad eléctrica y térmica y excelente reflectividad. Se utilizan en trabajos de laminado en frío.
- **Serie 2000:** El principal aleante de este grupo es el cobre, aunque también contienen otros elementos como el magnesio. Presenta problemas con la corrosión localizada, sobre todo con la corrosión por picaduras. Se recomienda su utilización con un tratamiento térmico. De peso ligero y con resistencia. Aleaciones muy utilizadas en la fabricación de piezas para la industria de la aviación, sobre todo en la

parte inferior y el fuselaje, que se requiere una gran tenacidad a fractura y buena resistencia.

- **Serie 3000:** El elemento aleante principal es el manganeso que está presente en un 1,2% y tiene como objetivo reforzar al aluminio. Buena resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión. Se utiliza para fabricar componentes que exijan buen comportamiento frente al mecanizado.
- **Serie 4000:** El principal aleante es el silicio, presenta buena resistencia al calor y se utiliza en motores de combustión interna.
- **Serie 5000:** El principal elemento aleante es el magnesio, presenta buena resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión y buena soldabilidad. Esta serie presenta la mejor resistencia a la corrosión marina y atmosférica.
- **Serie 6000:** Se trata de una aleación conjunta entre el silicio y el magnesio. Presenta buena resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, buen mecanizado y soldabilidad. Es apta para perfiles y estructuras.
- **Serie 7000:** El principal aleante es el zinc. Es ligera, resistente y flexible a bajas temperaturas. Apta para la fabricación de estructuras de aviones, sobre todo la parte superior de las alas que precisan gran resistencia.

Tras el número identificativo de la aleación de aluminio dentro de cada serie, un sufijo indica el tipo de tratamiento térmico y/o mecánico que se le ha practicado. Para ello se utiliza una letra mayúscula, separada de los dígitos por un guión y seguida, si aplica, de uno o más números que indica la secuencia de las operaciones que se han seguido:

Los principales tratamientos que se les puede dar a las aleaciones anteriores son:

- **F:** Material extruido sin temple, sin ningún tratamiento posterior.
- **O:** Recocido mediante tratamiento térmico.
- **H:** Endurecido mediante tratamiento térmico (por deformación).
- **T:** Temple obtenido por tratamiento térmico con o sin tratamiento mecánico.

La aleación 2024-T3 ha sido la elegida para realizar la experimentación del presente trabajo.

6.5. Corrosión del aluminio y sus aleaciones

El aluminio puro y el de alto grado de pureza, así como las aleaciones libres de cobre, muestran buena resistencia frente a muchísimos medios. Sometidas a la acción del agua de mar y atmósfera costera o medios ligeramente alcalinos, muchas aleaciones de aluminio se mantienen en buen estado durante décadas. Mediante una conveniente protección superficial adicional se puede favorecer aún más este buen comportamiento [12].

6.5.1. Diagrama de *Pourbaix* del aluminio

La buena resistencia a la corrosión que tiene el aluminio le viene dada por su alta y rápida reactividad con el oxígeno o con el agua formando una capa pasivante de óxido que actúa como barrera de protección.

Las fases del equilibrio del sistema agua-aluminio en función del pH y del potencial (E) se pueden observar en el *diagrama de Pourbaix*.

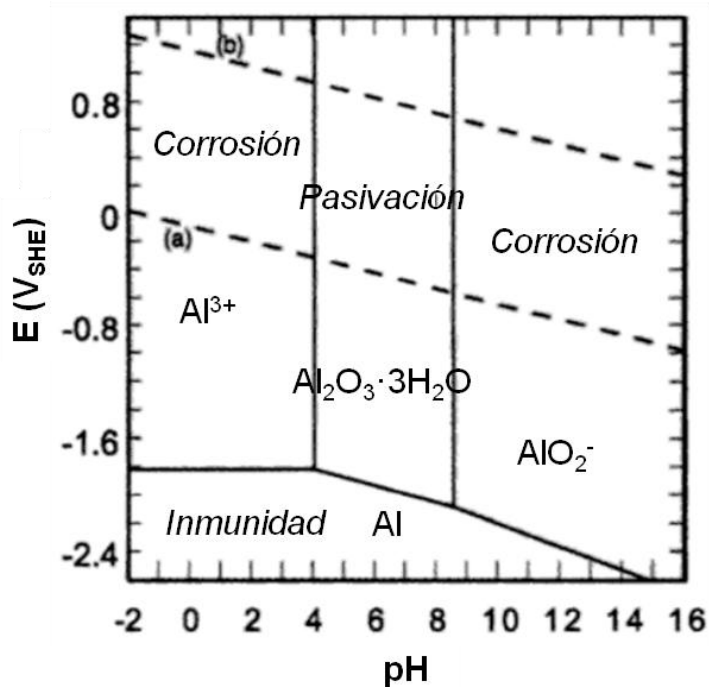


Fig. 6.1. Diagrama de *Pourbaix* del aluminio [13].

donde en el eje horizontal se representa el pH y en el eje vertical el potencial (E), que se referencia respecto al electrodo de hidrógeno (*Standard Hydrogen Electrode*).

Las líneas discontinuas (a) y (b) marcan el rango de estabilidad del agua: por debajo de (a) se reduce a hidrógeno y por encima de (b) se oxida a oxígeno.

Gracias al diagrama de *Pourbaix* del aluminio, podemos inferir sus zonas de dominio para cada pH y potencial:

- **Inmunidad:** zona donde el aluminio en estado nativo es estable.
- **Corrosión:** zona donde el metal se encuentra en forma iónica.
- **Pasivación:** zona donde es estable un óxido o un hidróxido que recubre el metal y lo protege.

6.5.2. Tipos de corrosión en las aleaciones de aluminio

El aluminio puro, pese a tener poca la resistencia mecánica, tiene una alta resistencia a la corrosión debido a la capa pasivante de óxido que se forma en la superficie. Por desgracia, la aleación de otros compuestos y algunos tratamientos térmicos y/o mecánicos dificultan o interrumpen la formación de dicha capa.

A grandes rasgos, la corrosión de las aleaciones de aluminio puede dividirse en cuatro tipos:

- **Generalizada:** se da en ambientes ácidos o alcalinos y/o con altas concentraciones de cloruros, destruyendo la capa pasivante para acabar atacando directamente la aleación.
- **Localizada:** ataca una zona concreta, en función de cómo se realice el ataque existe la corrosión por picadura, la intergranular, la galvánica, por grieta, etc.
- **Mecánica:** iniciada por un proceso físico, también existen diversas clases como la corrosión por abrasión, por erosión, por desgaste, etc.
- **Ambiental:** iniciada por causas del entorno de la aleación, incluye varias clases como la corrosión por fisura bajo tensión y la corrosión por fatiga.

De todas ellas, la corrosión localizada intergranular y por picadura son las más comunes en las aleaciones de aluminio y, en especial, para la aleación 2024-T3 con la que se ha trabajado en este proyecto, de manera que a continuación se explican con más detalle:

6.5.2.1. Corrosión intergranular

Se da cuando aparecen precipitados intermetálicos en los bordes de grano a causa de soluciones sólidas sobresaturadas y estos precipitados desarrollan una diferencia de potencial con el grano. Se puede dar de dos maneras: por precipitado de una fase más

activa que la aleación o por disolución de una matriz empobrecida alrededor de un precipitado en el límite de grano más noble.

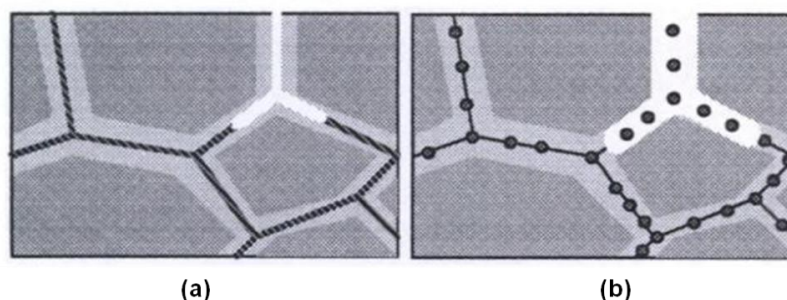


Fig. 6.2. Diagrama de la corrosión intergranular: (a) precipitado de una fase más activa, (b) disolución de una matriz empobrecida alrededor de un precipitado en el borde de grano más noble [13].

6.5.2.2. Corrosión por picadura

Suele iniciarse por la presencia de iones Cl^- (también Br^- y I^-), que penetran en los intersticios de la estructura del óxido metálico gracias a su elevada movilidad y deformabilidad, provocando dilatación y la posterior ruptura de la capa de óxido metálico. Si la picadura crece puede acabar cerrándose, porque el producto de la corrosión se va acumulando en la boca de la picadura, sellándola. Con la falta de oxígeno, el ambiente en la oclusión va volviéndose anódico y las áreas con exceso de oxígeno se vuelven catódicas. Entre estas dos zonas se desarrolla un potencial electroquímico que lleva a la corrosión.

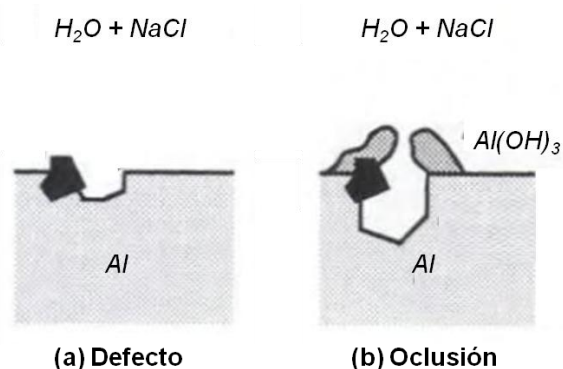


Fig. 6.3. Diagrama de la corrosión por picadura: (a) defecto superficial que puede iniciar la picadura; (b) oclusión de la picadura por formación de óxido [13].

La mejor manera de prevenir la corrosión por picadura es impedir la formación y crecimiento de las picaduras, limpiando, puliendo, encerando o repintando la superficie.

7. MATERIALES Y METODOLOGÍAS

7.1. Componentes principales

En este subcapítulo se describen las funciones y características esenciales de los cuatro principales componentes utilizados en el presente trabajo:

- **Aluminio AA2024-T3:** aleación de aluminio que se busca proteger.
- **Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT):** polímero conductor utilizado y analizado como recubrimiento protector contra la corrosión.
- **Alcanotioles (octanotiol y dodecanotiol):** Mercaptanos utilizados y evaluados como productos para favorecer el anclaje entre el aluminio y el polímeros conductor, mediante la generación de una monocapa autoensamblada (SAM) encima de la aleación.
- **Novaclean® (Henkel S.A.):** decapante industrial utilizado y evaluado como pretratamiento químico superficial para la mejora de la electropolimerización sobre la aleación de aluminio.

7.1.1. Aluminio AA2024-T3

La aleación de aluminio 2024-T3 ha sido la utilizada para realizar la parte experimental del proyecto.

Esta aleación fue desarrollada en 1931 debido a la demanda generada por la industria de la aviación que requería materiales ligeros y resistentes. Actualmente, sus principales aplicaciones siguen estando en la industria de la aviación y la aeroespacial, pero su uso también se ha expandido en industrias que requieran ligereza y buenas propiedades mecánicas.

Como se ha podido ver en el capítulo anterior, las aleaciones de la serie 2000 son ligeras y resistentes, pero presentan dificultades frente a problemas de corrosión localizada. La aleación 2024 se ajusta a estas características, porque la elevada composición de cobre con la que está aleada favorece las propiedades mecánicas pero empeora la resistencia a la corrosión.

Pero entrando más en detalle, además de cobre como elemento aleado principal, el aluminio 2024 también contiene silicio, hierro, manganeso, magnesio, cromo, titanio o zinc. Los límites en la composición química de la aleación se presentan en la siguiente tabla.

Componente	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Zn</i>
% en masa	90,75 - 94,7	3,8 - 4,9	1,2 - 1,8	0,3 – 0,9	Max 0,5	Max 0,5	Max 0,25
Componente	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Otro comp.</i>		<i>Otros (total)</i>		
% en masa	Max 0,15	Max 0,1	Max 0,05		Max 0,15		

Tabla 7.1. Límites en la composición química para el aluminio 2024 [14].

Por otro lado, el sufijo *T3* significa que la aleación ha sido “*tratada térmicamente de disolución, trabajada en frío y envejecida de forma natural a un estado sustancialmente estable*”. Estas son las principales propiedades de la aleación de aluminio 2024-T3:

Densidad (kg/m ³)	Límite elástico (MPa)	Tensión de rotura (MPa)	Elongación de rotura (%)	Módulo Young (MPa)
2780	345	483	18	73000
Resistividad eléctrica a 20 °C (nΩ/m)		Conductividad térmica a 25 °C (W/m·K)		
57		120		

Tabla 7.2. Principales propiedades del aluminio 2024-T3 [14] [15] [16].

Hoy en día se siguen investigando nuevas formas de protección contra la corrosión para esta aleación, dado que la combinación de elementos en ella la hace especialmente vulnerable en temas de corrosión, sobre todo a la corrosión localizada por picadura.

7.1.2. Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)

Los politiofenos son una familia de polímeros resultado de la reacción de polimerización del tiofeno, heterociclo aromático sulfurado de cinco componentes. Son excelentes captadores químicos, lo que les otorga una amplia gama de respuestas electrónicas y ópticas, como la fluorescencia. Mediante dopado, el tiofeno puede llegar a ser conductor como resultado de la deslocalización de electrones de los orbitales *p* conjugados.

La unión de las posiciones 3 y 4 del tiofeno con el grupo etilendioxi forma la molécula de EDOT (ver Fig. 7.1), monómero que permite la producción de polímeros muy estables y con una gran conductividad.

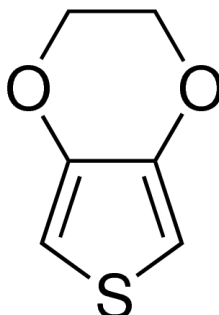


Fig. 7.1. Representación de la molécula de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT).

La polimerización de los monómeros de EDOT genera el poli(3,4-etilendioxitiofeno), PEDOT, polímero que destaca por su elevada conductividad (del orden de entre 200 y 300 S/cm) y también por sus buenas propiedades eléctricas y electroactivas, así como por su alta estabilidad temporal, factor que lo hace técnicamente interesante para aplicaciones en recubrimientos.

7.1.3. Alcanotioles para la formación de SAMs

El octanotiol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$, y el dodecanotiol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, han sido los alcanotioles elegidos y evaluados en el presente proyecto como compuestos de formación de monocapas de autoensamblado sobre la aleación de aluminio.

En sentido general, el autoensamblaje molecular es un proceso de asociación espontánea de moléculas, que a su vez sirven como puente de conexión para otras estructuras moleculares.

Entonces, las monocapas autoensambladas, abreviadas como SAMs (*self-assembled monolayers*), pueden formarse espontáneamente por adsorción debido a la inmersión de un sustrato adecuado en una solución que contenga el adsorbato, es decir, aquellos átomos, iones o moléculas que son atrapados o retenidos en la superficie de un material (adsorbente).

En los compuestos utilizados para la formación de SAMs, la afinidad específica de un grupo funcional de “cabeza” sobre el sustrato determina el grado de espontaneidad del proceso de adsorción. De esta manera, estos compuestos para SAMs pueden diseñarse de modo que contengan grupos funcionales determinados, tanto en sus “cabezas” como en sus “colas”. Además, en su “esqueleto” (generalmente una cadena alquílica) pueden tener sustituyentes,

lo que otorga una gran flexibilidad en el diseño de estos sistemas, que es clave para las aplicaciones del autoensamblado.

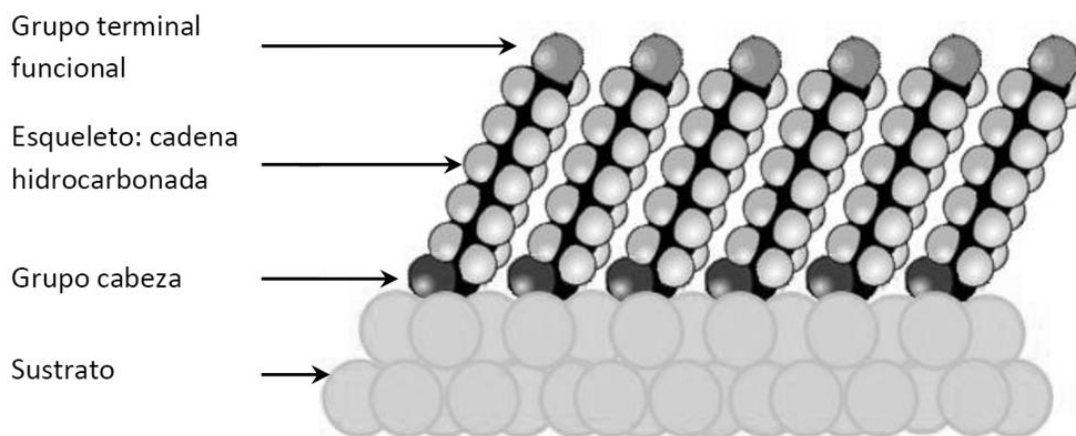


Fig. 7.2. Representación de una monocapa autoensamblada (SAM) sobre un sustrato.

Algunos grupos de “cabeza” con los que habitualmente se trabaja en la formación de SAMs son $-SH$, $-SR'$, $-Si(OH)_3$ y $-COOH$; tienen alta afinidad por el sustrato y estabilizan la superficie. Como grupo terminal el más simple es el metilo, $-CH_3$, aunque también se pueden encontrar distintos grupos funcionales que determinan la naturaleza y las propiedades de la superficie expuesta de la monocapa. La cadena hidrocarbonada o “esqueleto” establece un espesor definido y actúa como barrera física. Por último, el sustrato es el material donde se anclan los grupos de “cabeza” que componen las SAMs.

Para el caso concreto de este trabajo, las monocapas de tioles ($-SH$ y derivados), por el hecho de ser compuestos organosulfurados, tienen una alta afinidad hacia las superficies de los metales. Tal y como se puede observar en la figura 7.3., en la formación de SAMs se emplean un gran número de tioles, de los cuales los más estudiados son los alcanotioles, ya sean simples o funcionalizados con un grupo terminal.

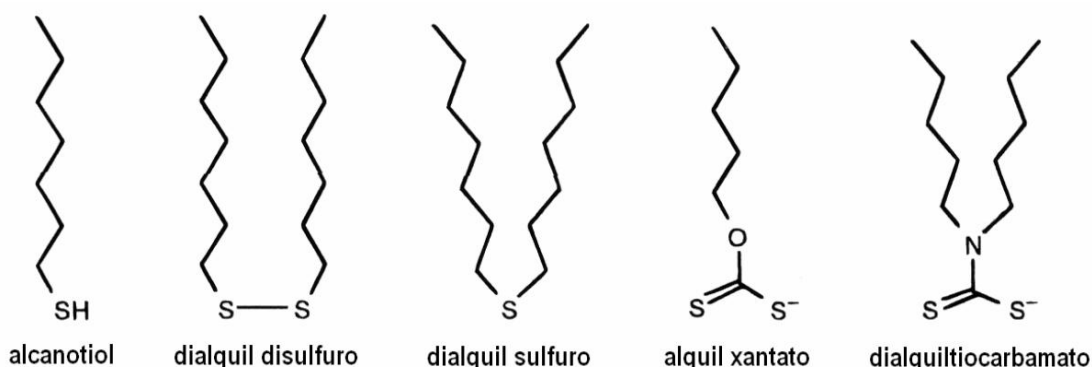


Fig. 7.3. Compuestos organosulfurados utilizados en la formación de monocapas.

Por esta razón, dos alcanotioles simples como son el octanotiol y el dodecanotiol han sido seleccionados para su evaluación como compuestos de formación de SAMs para la mejora del anclaje entre el sustrato, el aluminio 2024-T3, y el polímero conductor (PEDOT) con el que se desea proteger la aleación del deterioro provocado por la corrosión.

7.1.4. *Novaclean*® como pretratamiento

El *Novaclean*® AL 86 LF es un producto de la compañía Henkel S.A. anunciado como un desengrasante y desoxidante de superficies del aluminio y de sus aleaciones. Sus principales usos son la preparación de superficies para la anodización, la conversión química para la preparación de pinturas y el pulido químico o electrolítico.

En el presente trabajo, el *Novaclean*® ha sido utilizado y analizado como pretratamiento de pulido químico para facilitar la limpieza de óxidos residuales y otras impurezas en la superficie de la aleación de aluminio y potenciar de esta forma la electropolimerización de EDOT para formar los recubrimientos.

Seguidamente se detalla la composición del producto facilitada por la empresa:

Componente	Ácido fosfórico	C8-C10 Alcoholes éteres con polietilen-polipropilen glicol monobenzil éter	C8-C10 Alcoholes etoxilados propoxilados	N,N'-Dietiltiourea
% en masa	25 - 50%	1 - 5%	1 - 5%	0,1 - 1%

Tabla 7.3. Composición del *Novaclean*® AL 86 LF [17].

Y la información adicional sobre el producto, proporcionada en la ficha técnica del mismo, se presenta a continuación:

Aspecto	pH (Dº 1% a 20°C)	Densidad a 20°C (kg/m³)	Punto inicial de ebullición	Riesgo químico
Líquido homogéneo ligeramente amarillo	1,5	1260 - 1280	> 100°C	C - Corrosivo

Tabla 7.4. Propiedades del *Novaclean*® AL 86 LF [17].

7.2. Técnicas electroquímicas

En este subcapítulo se presenta la vía electroquímica de polimerización y las técnicas electroquímicas para la electropolimerización y el análisis del polímero conductor como protector contra la corrosión.

7.2.1. Electropolimerización

Se conoce como polimerización el proceso de conversión de un monómero, o mezcla de ellos, en un polímero.

La **electropolimerización** es el proceso de síntesis de polímeros utilizando una celda electroquímica. La técnica consiste en la imposición de un potencial eléctrico determinado sobre una disolución que contiene un monómero para que éste se oxide o se reduzca a una forma activada, polimerizando así en forma de película sobre la superficie del electrodo.

El potencial eléctrico al que polimeriza el monómero es llamado potencial de electropolimerización (E_{polim}). Dicho potencial y la velocidad de deposición del polímero sobre el electrodo varían en función del monómero utilizado, de la concentración del monómero, del tipo de solvente y de los electrolitos en la disolución. La velocidad de deposición y las propiedades del polímero también pueden ser diferentes en función de la temperatura y el agitado.

La uniformidad y la adherencia del polímero son inversamente proporcionales a la superficie de trabajo y a la velocidad de deposición. Además de la superficie, se puede regular la cantidad de polímero obtenida con la carga de corriente anódica (Q_{polim}), o la diferencia entre la carga anódica y la catódica para la electropolimerización con corriente cíclica.

La deposición de la película de polímero se puede realizar sobre cualquier superficie que no se oxide al potencial de polimerización, siendo los electrodos habituales: platino, carbono vítreo, óxido de estaño-litio, acero inoxidable y oro.

Comparada con otros métodos de polimerización, la síntesis electroquímica ofrece algunas ventajas destacables. En primer lugar, es muy sencilla de realizar y permite evitar la presencia de otros agentes químicos, como catalizadores y oxidantes. A parte de esto, garantiza la polimerización en forma de film, cuando la síntesis química lo hace en forma de polvo polimérico. Por otro lado, las desventajas de la síntesis electroquímica son la insolubilidad del polímero y su descomposición antes de alcanzar su punto de fusión lo que, en caso de que ocurra, no permite su deposición en un nuevo sustrato.

7.2.2. Cronoamperometría

La **cronoamperometría** es una técnica electroquímica que consiste en el estudio de la variación de la intensidad de corriente (I) en función del tiempo (t), aplicando al electrodo de trabajo un cambio de potencial instantáneo (ΔE) desde un potencial inicial (E_1) hasta un potencial final (E_2), en el que permanece durante un intervalo de tiempo determinado.

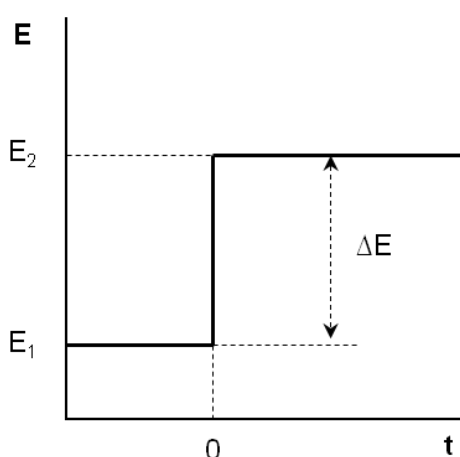


Fig. 7.4. Diagrama de la evolución del potencial en una cronoamperometría.

El electrodo de trabajo se introduce en la disolución, donde es sometido a un potencial inicial (E_1), correspondiente al potencial de doble capa eléctrica formada entre el electrodo y la disolución. Cuando se produce el salto de potencial (ΔE), la doble capa eléctrica se ajusta al nuevo potencial (E_2), obteniéndose un gran pico inicial en el gráfico de intensidad de corriente en función del tiempo.

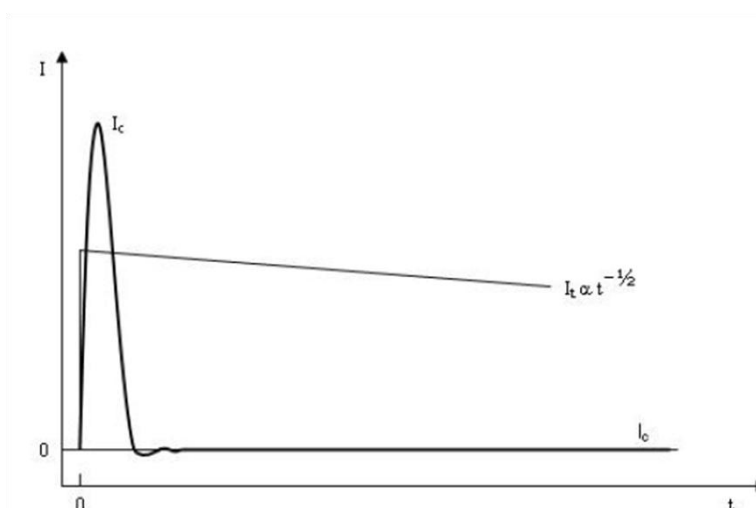


Fig. 7.5. Evolución de la intensidad de corriente farádica y capacitiva en función del tiempo.

A medida que la especie se oxida, su concentración disminuye, reduciéndose a su vez la intensidad de corriente hasta estabilizarse.

Esta variación, para un electrodo plano, esta expresada por la ecuación de *Cottrell*:

$$I = i_f + i_c = nFAC(D/\pi \cdot t)^{1/2} + (\Delta E/R) \cdot e^{-t/RC} \quad (\text{Ec. 7.1})$$

donde I es la intensidad de corriente en amperios (A), i_f la corriente farádica y i_c la corriente capacitiva.

La corriente farádica i_f es función de: n el número de electrones, F la constante de *Faraday* ($96480 \text{ C/mol } e^-$), A el área del electrodo en (cm^2), D el coeficiente de difusión para la especie en (cm^2/s) y t el tiempo en segundos (s).

La corriente capacitiva i_c es función de: ΔE el incremento de potencial en (V), R la resistencia de la disolución en (Ω), t el tiempo en segundos (s) y C la capacidad de la doble capa en faradios (F).

Si se utiliza un equipo de buena calidad, la corriente capacitiva tiende a cero a partir de los 50 segundos del inicio de la prueba.

7.2.3. Polarización de *Tafel*

La técnica de la **polarización de *Tafel***, o método de intersección, consiste en obtener experimentalmente las curvas de polarización. Para ello se realiza el estudio de la variación de potencial (E) en función de la densidad de corriente (i), aplicando un barrido de potenciales dentro de un rango que registran una rama catódica y una anódica.

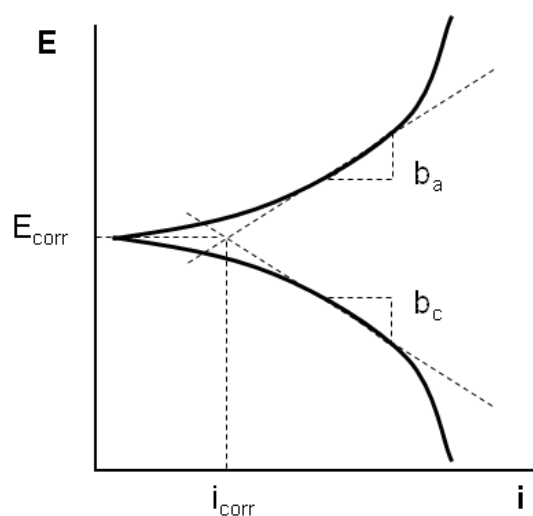


Fig. 7.6. Diagrama de las curvas de polarización por el método de polarización de *Tafel*.

La extrapolación de los tramos rectilíneos de estas curvas de polarización obtenidas proporciona las rectas de *Tafel* del sistema, extrayéndose las pendientes de *Tafel* anódica (b_a) y catódica (b_c).

Las coordenadas de intersección del punto donde se cruzan las rectas de *Tafel* anódica (b_a) y catódica (b_c) coinciden con el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), permitiendo esta última calcular la velocidad de corrosión (v_{corr}) según la ecuación:

$$v_{corr} = i_{corr}/nF \quad (\text{Ec. 7.2})$$

donde v_{corr} es la velocidad de corrosión en ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), i_{corr} la densidad de corriente en (A/m^2), n es el número de electrones de la reacción en ($\text{mol } e^-/\text{mol}$) y F la constante de Faraday ($96480 \text{ C}/\text{mol } e^-$).

7.2.4. Resistencia de polarización

La **resistencia de polarización**, o polarización lineal, es una técnica que consiste en el estudio de la relación entre el potencial (E) y la densidad de corriente (i) provocando, al electrodo de trabajo, una polarización muy pequeña (para salir del equilibrio un poco). Para ello se aplica un barrido desde un potencial inicial (E_1), sutilmente menor al potencial de corrosión (E_{corr}), hasta un potencial final (E_2), sensiblemente mayor al potencial de corrosión (E_{corr}).

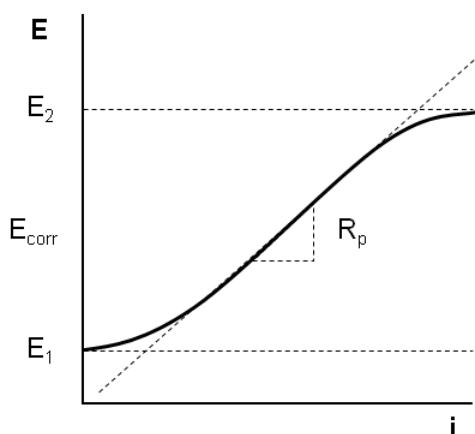


Fig. 7.7. Diagrama del potencial en función de la densidad de corriente en el método de la resistencia de polarización.

Esta técnica tiene como fundamento que la diferencia entre las curvas de polarización anódica y catódica puede asimilarse a una función lineal dentro de un rango de potenciales muy cercanos al potencial de corrosión. La pendiente de la función lineal puede asimilarse a

una resistencia, llamada resistencia de polarización (R_p), inversamente proporcional a la densidad de corrosión (i_{corr}).

La resistencia de polarización y la densidad de corrosión se relacionan siguiendo la ecuación de *Stern & Geary*, descrita a continuación:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = B/R_p \quad (\text{Ec. 7.3})$$

donde B es la constante de proporcionalidad, que es función de b_a y b_c las pendientes de *Tafel* anódica y catódica respectivamente.

Como sucede con el método de *Tafel*, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) permite calcular la velocidad de corrosión (v_{corr}):

$$v_{corr} = i_{corr}/nF \quad (\text{Ec. 7.4})$$

donde v_{corr} es la velocidad de corrosión en ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), i_{corr} la densidad de corriente en (A/m^2), n es el número de electrones de la reacción en ($\text{mol } e^-/\text{mol}$) y F la constante de *Faraday* ($96480 \text{ C}/\text{mol } e^-$).

La técnica de la resistencia de polarización es un método más rápido pero menos aproximado que la polarización de *Tafel*. Permite obtener la velocidad de corrosión siendo una técnica no destructiva y económica, aunque requiere que el potencial sea estable y no es recomendable su uso en sistemas altamente resistivos como consecuencia de la caída óhmica. Además, es muy importante la selección de una adecuada velocidad de barrido para mantener la linealidad.

7.3. Dispositivos experimentales

7.3.1. Celda electroquímica

Las celdas electroquímicas pueden ser de dos tipos: galvánicas y electrolíticas. En ambas tiene lugar una reacción redox y la conversión de un tipo de energía en otra:

- Las **celdas galvánicas** transforman una reacción química espontánea en una corriente eléctrica. Se dice pues que almacenan energía eléctrica, como ocurre con las pilas o también las baterías (que no son más que varias celdas conectadas en serie o en paralelo). En todas ellas el flujo de electrones va desde el ánodo, polo negativo, al cátodo, polo positivo.

- Las **celdas o cubas electrolíticas** requieren una fuente externa de energía eléctrica para desarrollar la reacción química de oxidación-reducción que no tiene lugar de modo espontáneo. En muchas de estas reacciones se descompone una sustancia química por lo que dicho proceso recibe el nombre de electrólisis. En ellas el flujo de electrones es forzado a circular del ánodo, en este caso el polo positivo, al cátodo, polo negativo.

El montaje de una celda electrolítica consiste en un conjunto de dos conductores conectados, llamados electrodos, sumergidos en dos disoluciones electrolíticas interconectadas por un puente salino, ya que las dos disoluciones pueden ser distintas y por tanto deben estar separadas para evitar la reacción directa entre productos químicos.

Si las dos disoluciones electrolíticas son iguales, la celda consiste en un único recipiente en el que están sumergidos ambos electrodos. En las celdas electroquímicas utilizadas en el laboratorio para realizar técnicas electroquímicas se añade un tercer electrodo, el electrodo de referencia, que permite medir y por tanto ayudar a controlar las variables de la prueba.

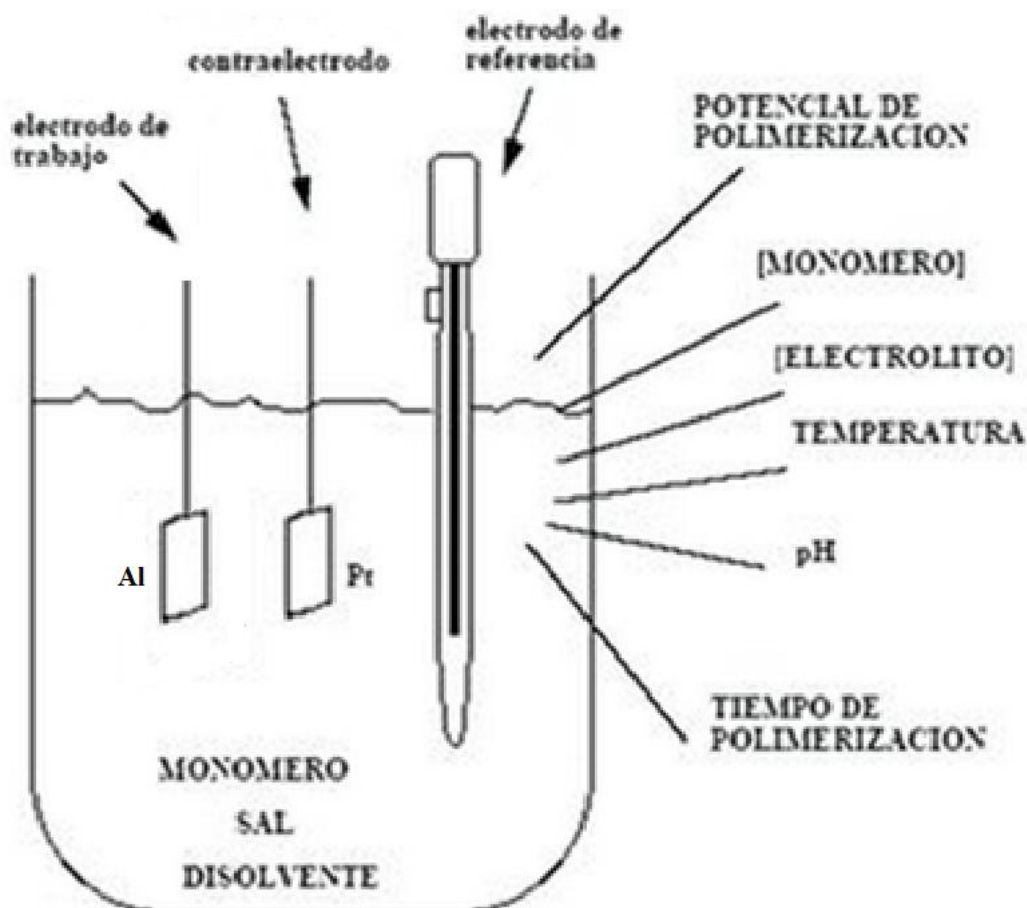


Fig. 7.8. Esquema de la celda electroquímica utilizada en el presente proyecto.

7.3.2. Electroodos

Los electrodos son conductores conectados al conjunto de la celda electroquímica que realizan las funciones de ánodo, cátodo y controlador del potencial de la disolución electrolítica. La posición de los electrodos no es relevante, aunque si debe evitarse el contacto directo entre ellos y con las paredes de la celda.

En una celda electroquímica utilizada para realizar técnicas electroquímicas existen tres tipos de electrodo:

- **Electrodo de trabajo:** es el electrodo que actúa como ánodo de la celda y en el que se depositará el polímero. La condición de ánodo le viene impuesta por la fuente externa de energía eléctrica. El material del electrodo no participa en la reacción química pero propiedades como su rugosidad influyen en la polimerización. Si en las condiciones de trabajo el metal del electrodo se oxida, la electropolimerización no tiene lugar.
- **Contra-electrodo:** es el electrodo que actúa como cátodo de la celda. Si el electrodo de trabajo y el contra-electrodo presentan sus caras el uno al otro y la separación entre ambas es acorde a su tamaño, se facilita la realización de las técnicas electroquímicas.
- **Electrodo de referencia:** es el electrodo que no participa en la reacción de la celda. Se utiliza para medir y controlar, manteniendo siempre constante y conocido, el potencial de la disolución en la celda.

7.3.3. Potenciostato

El potenciostato (o potenciostato – galvanostato) es el dispositivo electrónico que permite controlar una celda electroquímica de tres electrodos (el de trabajo, el contra y el de referencia) y regular el potencial y la corriente en la celda. Va conectado con un ordenador de trabajo que permite utilizar el *software* de control para ejecutar los experimentos electroanalíticos.

Para llevar a cabo su función, los potenciostatos disponen de diversas salidas de corriente que les permiten conectarse a los correspondientes electrodos para realizar el montaje de la celda electroquímica, además de una salida para la toma de tierra.

7.4. Metodología experimental

En el presente subcapítulo se listan los materiales, reactivos y equipos utilizados y se explica el procedimiento de seguridad, el relativo al medio ambiente y el procedimiento experimental seguido en las técnicas electroquímicas realizadas.

7.4.1. Material, reactivos y equipos

El material de laboratorio utilizado en la fase experimental se indica en la siguiente lista y se muestra en la imagen contigua:

- Matraz aforado de 25 mL
- Probeta de 100 mL
- Micropipeta de 10-1000 μL
- Vasos de precipitados de 100 mL
- Espátula
- Varilla de vidrio
- Tubos de ensayo
- Tapones



Fig. 7.9. Fotografía del material de laboratorio.

Los reactivos necesarios para realizar la electropolimerización y los ensayos de polarización de *Tafel*, se indican a continuación:

- 3,4-etilendioxitiofeno o EDOT ($C_6H_6O_2S$) – como monómero.
- Acetonitrilo o ACN (CH_3CN) – como solvente.
- Tetrabutilamonio hexafluorofosfato o TBAPF₆ ($(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(PF_6)$) – como electrolito dopante.
- Perclorato de litio ($LiClO_4$) – como electrolito dopante.
- Novaclean® AL 86 LF (solución de H_3PO_4) – como pretratamiento.
- Octanotiol ($CH_3(CH_2)_7SH$) – para la formación de SAM.
- Dodecanotiol ($CH_3(CH_2)_{11}SH$) – para la formación de SAM.
- Agua destilada (H_2O) – como solvente.
- Cloruro sódico ($NaCl$) – como electrolito.
- Bisulfito sódico ($NaHSO_3$) – como electrolito.

Los equipos utilizados para realizar las técnicas electroquímicas ha sido el siguiente:

- *Potenciostato I*: Potenciostato-Galvanostato *AutoLab 302N* conectado a un ordenador *Pentium IV Extrem* con el programa *GPES v4.9 (General Purpose Electrochemical System)*.
- *Potenciostato II*: Potenciostato-Galvanostato *Versastat II* conectado a un ordenador *Intel Core 2 Duo* con el programa *Electrochemistry PowerSuite v.2.5*.
- Celda electroquímica de 50 mL.
- Varillas de aluminio 2024-T3 – como electrodo de trabajo.
- Varillas de platino – como contra-electrodo.
- Electrodo de calomelanos (SCE) – como electrodo de referencia.
- Celda electroquímica para ensayos de corrosión con capilar de *Luggin*.

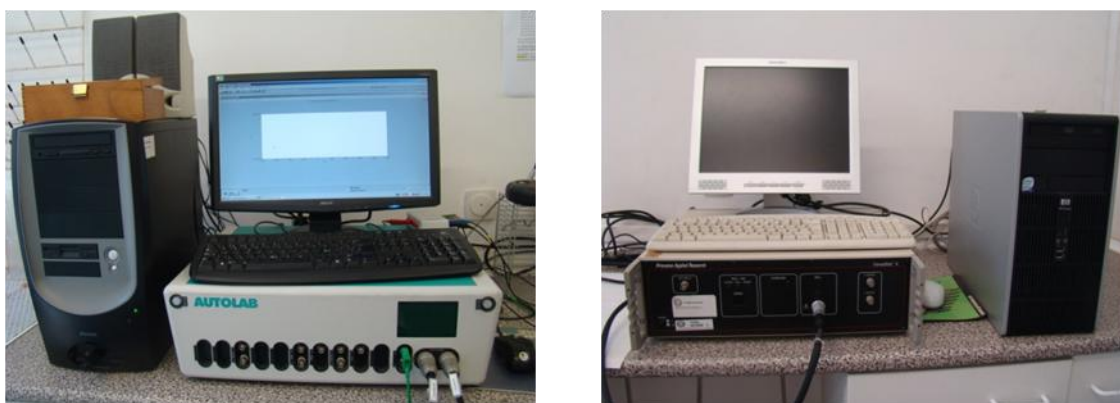


Fig. 7.10. Fotografía del *Potenciostato I* (izquierda) y del *Potenciostato II* (derecha).



Fig. 7.11. Fotografía de la celda electroquímica utilizada sin conectar a la fuente externa de energía eléctrica.

Los equipos utilizados para realizar los ensayos en la fase de análisis y caracterización del recubrimiento, se indican a continuación:

La perfilometría se ha realizado con un perfilómetro mecánico *Veeco Dektak 150* del CRnE (*The Center for Research in NanoEngineering*) de la UPC (*Universitat Politècnica de Catalunya*).



Fig. 7.12. Perfilómetro *Veeco Dektak 150* [18].

La espectroscopía infrarroja se ha realizado con un espectrofotómetro FTIR Nicolet 6700 equipado con una fuente láser de He/Ne, beamsplitter de CsI, detector DTGS-CsI, cristal de germanio y software OMNIC para detección en un rango espectral de 225 a 6400 cm^{-1} , con el módulo acoplado ATR (reflectancia total atenuada) del CRnE (*The Center for Research in NanoEngineering*) de la UPC (*Universitat Politècnica de Catalunya*).



Fig. 7.13. Espectrofotómetro FTIR Nicolet 6700 con el accesorio ATR incorporado [18].

La microscopía óptica se ha realizado con un microscopio *Olympus SZX16* del CRnE (*The Center for Research in NanoEngineering*) de la UPC (Universitat Politècnica de Catalunya).



Fig. 7.14. Microscopio óptico *Olympus SZX16* [18].

La microscopía electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy*) se ha realizado con un equipo *Zeiss Neon 40* del CRnE (*The Center for Research in NanoEngineering*) de la UPC (Universitat Politècnica de Catalunya).

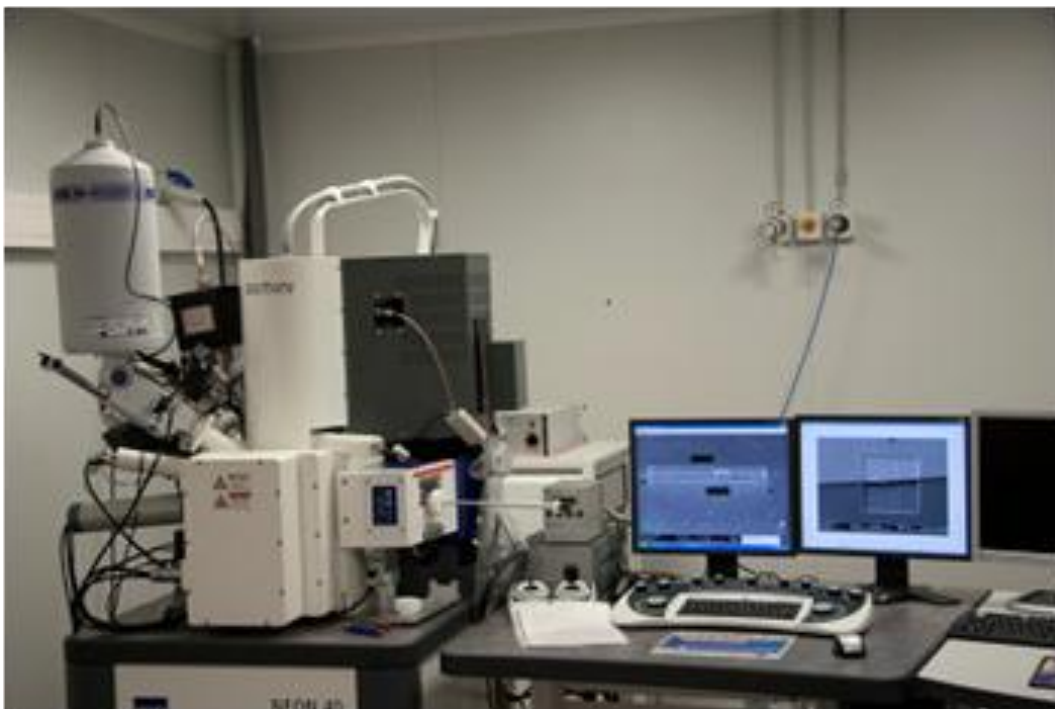


Fig. 7.15. Microscopio electrónico de barrido SEM (*Scanning Electron Microscope*) [18].

7.4.2. Seguridad

En todo momento se ha respetado la normativa general de seguridad del laboratorio, utilizando los reactivos de manera responsable, con pleno conocimiento de los peligros inherentes que comporta su manipulación. Para ello se han empleado siempre guantes de látex, bata de laboratorio y gafas de seguridad.

Por otro lado, constantemente se han observado las precauciones anti-quemaduras al guardar y extraer el material de la estufa y, además, la preparación de todas las disoluciones siempre ha sido realizada bajo la campana extractora de gases.

7.4.3. Medio ambiente

Todos los productos, subproductos y residuos han sido desechados en el depósito o desagüe correspondiente a sus características, ya sean residuos orgánicos clorados o no clorados, productos inorgánicos ácidos, básicos, etc.

Además, siempre se ha seguido el manual de buenas prácticas del laboratorio, que contempla una clasificación de los desechos materiales en función de su naturaleza, separando todo este material desechable en sus recipientes asignados para papel o absorbentes, para vidrio y para plásticos.

7.4.4. Procedimiento experimental

De una manera genérica, para todas las técnicas electroquímicas empleadas el procedimiento experimental que se ha seguido ha sido el mismo, ya que se utiliza el mismo material, equipo, instrumental, montaje y *software*. Las únicas variaciones consisten en el uso de la celda electroquímica de forma diferente y la aplicación de una distinta rutina en el *software*.

La descripción del procedimiento experimental utilizado en la técnicas electroquímicas realizadas se presenta a continuación:

- **Encendido del equipo:** encendido del ordenador y luego del potencióstato. Para encender el *Potenciostato I* hay un par de botones: el primero es propiamente el del encendido del dispositivo para trabajar con el ordenador y el segundo activa la funcionalidad de la celda. Por razones de seguridad, se debe encender el dispositivo y después apagar la funcionalidad de la celda hasta el momento de usarla.
- **Montaje de la celda:** se coloca el material de laboratorio para tener la celda lista para el ensayo. La celda electroquímica se coloca en un soporte universal con una

pinza, para poder tener una buena visibilidad del interior y, más adelante, poder posicionar correctamente los electrodos.

- **Preparación del electrolito:** se realiza la preparación de la disolución que actúa como medio electrolito en la celda. En la primera fase del proyecto, para la formación de los recubrimientos, se estudian dos métodos de electropolimerización vía cronoamperometría, eligiéndose uno de ellos para realizar la polimerización en las fases posteriores del proyecto.

Técnica electroquímica	Cronoamperometría		Polarización de <i>Tafel</i>	
Electrolito	Disol. de ACN, TBAPF ₆ 0,1 M, EDOT 0,1 M	Disol. de ACN, LiClO ₄ 0,1 M, EDOT 0,3 M	Disol. acuosa, NaCl 3,5%	Disol. acuosa, NaHSO ₃ 3%

Tabla 7.5. Composición de los electrolitos en las técnicas utilizadas [19] [20] [21].

- **Pretratamiento del electrodo de trabajo:** cuando se realiza la electropolimerización vía cronoamperometría para la caracterización y los ensayos de corrosión del recubrimiento, se utiliza un pretratamiento sobre el electrodo de trabajo, sumergiéndolo en una disolución acuosa de *Novaclean*® AL 86 LF durante un periodo de tiempo. La superficie sumergida debe ser al menos de 1×1 cm, de modo que el pretratamiento afecte a todo el área en que más adelante se realizará la polimerización. Tras la exposición a este desengrasante y desoxidante de alto poder corrosivo, el aluminio debe aclararse bien con agua para evitar que quede un remanente residual del pretratamiento sobre la superficie, cuya sobreexposición genera picaduras y deterioro en la aleación. En la primera fase del proyecto se estudian diversos parámetros del pretratamiento que, en caso de demostrarse eficaz, se escoge el mejor de los grupos trabajados para seguir con los análisis en las fases posteriores.

Grupo	NC 80 8 min.	NC 60 8 min.	NC 60 6 min.
Pretratamiento	<i>Novaclean</i> ® 80 g/L durante 8 minutos	<i>Novaclean</i> ® 60 g/L durante 8 minutos	<i>Novaclean</i> ® 60 g/L durante 6 minutos

Tabla 7.6. Condiciones de los distintos pretratamientos.

- **Generación de SAMs sobre los electrodos de trabajo:** antes de iniciar la electropolimerización pero siempre después del pretratamiento aplicado a los electrodos de trabajo, algunos de ellos han sido sometidos a distintos tiempos de inmersión con un par de alcanotioles diferentes para conseguir la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) sobre cada uno de ellos. Una vez terminada la inmersión, las probetas han sido secadas con un secador para no rozar la superficie y con el fin de escurrirlas bien de las gotas de alcanotioles que pudieran quedar. Esta manipulación debe hacerse siempre con cuidado tratando de no tocar las probetas con los dedos para no aportar nuevas impurezas a la aleación por alguna grasa o la sudoración de las manos. Como antes, la superficie sumergida debe ser al menos de $1 \times 1 \text{ cm}$.

Alcanotiol	Tiempo de inmersión		
	Octanotiol	Sin inmersión	Baño de octanotiol durante 2 horas
Dodecanotiol	Baño de dodecanotiol durante 2 horas		Baño de dodecanotiol durante 24 horas

Tabla 7.7. Condiciones de los distintos baños de inmersión en alcanotioles.

- **Preparación de los electrodos:** se introducen los electrodos en la celda, se sumergen en el electrolito y se conectan al potenciostato. Para facilitar el correcto funcionamiento de la celda, el electrodo de trabajo (aleación de aluminio 2024-T3) y el contra-electrodo (platino) deben tratar de sumergir la misma superficie ($1 \times 1 \text{ cm}$), correspondiente al área de polimerización. Además, deben presentar sus caras uno al otro y la separación entre ambos debe ser acorde a su tamaño. El electrodo de referencia utilizado es un electrodo saturado de calomelanos (SCE, por sus siglas en inglés). A la hora de realizar los ensayos de corrosión, el electrodo de referencia se coloca dentro de un capilar de *Luggin*. Por último, todos los orificios abiertos de la celda que no quedan ocupados por los electrodos deben cerrarse completamente, utilizando tapones para ello.
- **Configuración del ensayo:** se utiliza el *software* para programar las condiciones y parámetros del ensayo. En el *Potenciostato I* se utiliza el programa *GPES (General Purpose Electrochemical System)* y en el *Potenciostato II* se utiliza el programa *Electrochemistry PowerSuite*.

Cronoamperometría con TBAPF₆	Cronoamperometría con LiClO₄	Polarización de Tafel
Tiempo equilibrio: 5 s	Tiempo equilibrio: 5 s	Tiempo equilibrio: 5 s
Potencial: 1,4 V	Potencial: 1,4 V	Rango Potencial: -1,25 a 1 V
Tiempo polimerización: 300 - 700 s	Tiempo polimerización: 60 - 100 s	Velocidad barrido: 1 mV/s

Tabla 7.8. Parámetros de las técnicas electroquímicas [19] [20] [21].

- **Ejecución del ensayo:** se inicia y realiza el ensayo. Trabajando con el *Potenciostato I*, antes de iniciar cada experimento debe encenderse el botón que activa la funcionalidad de la celda. El electrolito de la celda puede reutilizarse para realizar diversas pruebas consecutivas antes de su desgaste.
- **Finalización:** se desechan los subproductos y residuos siguiendo el manual de buenas prácticas del laboratorio, se deshace el montaje de material y equipo siguiendo las mismas precauciones que para el montaje y preparación del ensayo y finalmente se limpia, recoge y guarda todo el material utilizado.

8. RESULTADOS

8.1. Síntesis

En esta primera fase, se trabaja el método y los parámetros de polimerización electroquímica del recubrimiento de PEDOT sobre la aleación de aluminio, se ajustan las condiciones del pretratamiento de *Novaclean*® y todo ello se aplica sobre probetas a las que posteriormente se les ha generado una monocapa autoensamblada (SAM) con alcanotioles.

8.1.1. Electropolimerización en aluminio 2024-T3

La siguiente figura, utilizada como referencia para determinar de manera cualitativa el éxito de la polimerización, enseña el diagrama de electropolimerización de PEDOT sobre aluminio puro utilizando la técnica electroquímica de la cronoamperometría. La curva que se presenta es el resultado de la deposición del monómero que hay en el medio electrolito y muestra el comportamiento ideal a seguir de las electropolimerizaciones en los sistemas estudiados.

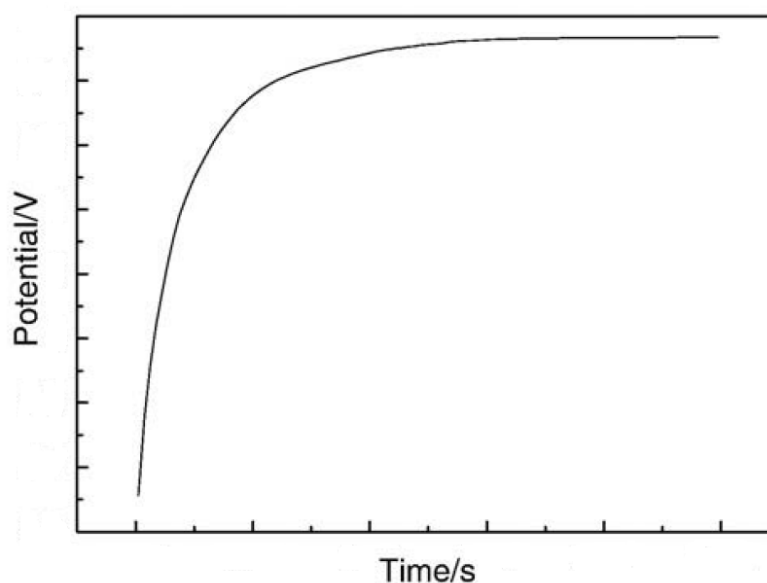


Fig. 8.1. Gráfico que muestra la evolución en el tiempo de la electropolimerización de PEDOT sobre aluminio puro vía cronoamperometría en las siguientes condiciones: ACN, TBAPF₆ 0,1 M, EDOT 0,1 M, contra-electrodo de Pt, electrodo de referencia SCE y voltaje de 1,4 V [20].

8.1.1.1. Dopante: TBAPF₆

La figura 8.2. muestra los resultados obtenidos al realizar los primeros ensayos de electropolimerización de EDOT sobre la aleación de aluminio 2024-T3, utilizando la técnica electroquímica de la cronoamperometría con TBAPF₆ como dopante, donde se observa que la electropolimerización mediante este procedimiento sigue cualitativamente el mismo patrón que en la figura 8.1.

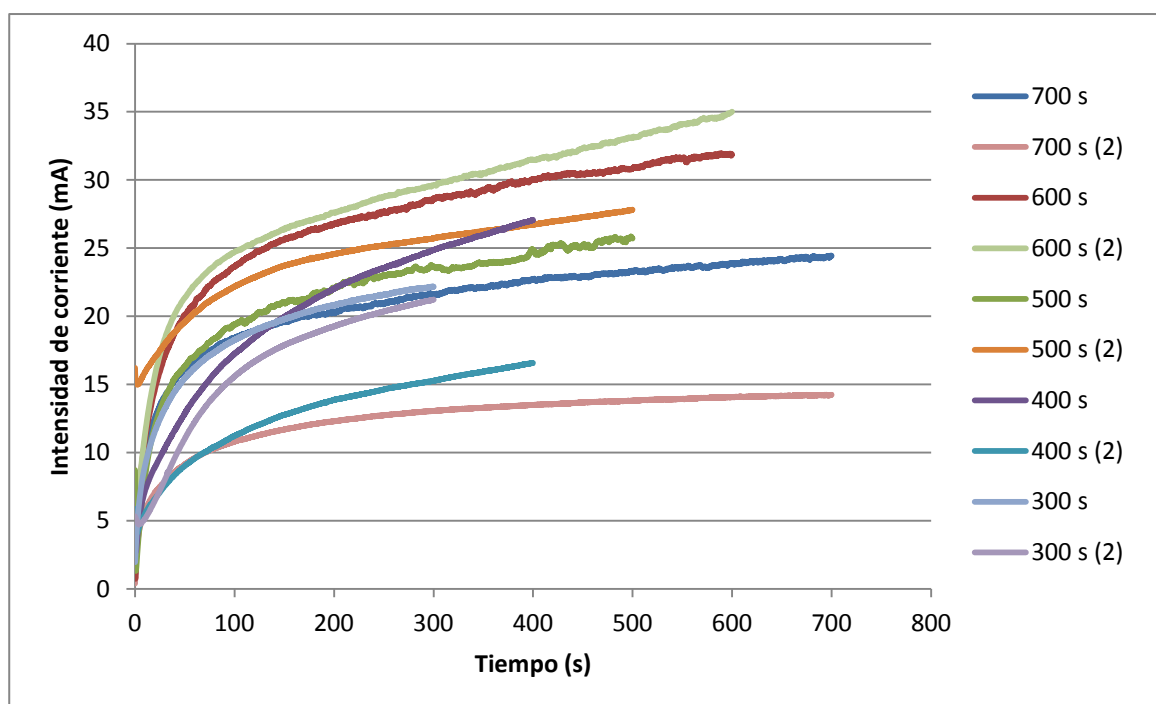


Fig. 8.2. Gráfico de la electropolimerización de EDOT sobre aluminio 2024-T3 vía cronoamperometría: Disol. de ACN, TBAPF₆ 0,1 M, EDOT 0,1 M, contra de Pt, potencial de trabajo (SCE): 1,4 V y a los tiempos de polimerización contemplados en la leyenda.

En primer lugar parece observarse una tendencia de proporcionalidad entre el tiempo de polimerización en los ensayos y la intensidad de corriente que genera la carga depositada sobre las probetas de aluminio. Esto deja de suceder en las pruebas con los tiempos más elevados, dejando los ensayos de 600 segundos como aquellos que parecen haber sido los mejores en cuanto a carga depositada.

Sin embargo, el recubrimiento que se ha obtenido con este procedimiento no es del todo satisfactorio. La razón es que en la deposición del polímero para todos los tiempos elevados se producen una gran cantidad de grumos del polímero apelmazados sobre la superficie de la aleación, pero que resultan muy poco adherentes. A tiempos bajos, en cambio, nunca llega a formarse una capa de recubrimiento homogénea en toda la superficie. Tras probar de ajustarse con la máxima precisión el tiempo de polimerización, se observa que con estas

condiciones no parece haber un instante exacto en que el recubrimiento sea totalmente homogéneo pero sin grumos, ya que la deposición siempre empieza a producirse de manera apelmazada desde el inicio, siendo entorno a los 10 minutos de polimerización cuando, por lo general, las probetas quedan totalmente recubiertas.

Después de realizar estas primeras pruebas y de no obtenerse resultados, se probaron diversos ensayos más variando la concentración del monómero, la concentración del dopante, el potencial de trabajo... Aun así, nunca se llega a producir una buena polimerización, con crecimiento homogéneo del recubrimiento de EDOT sobre la aleación de aluminio, razón por la cual se descarta el método de polimerización con este dopante.

8.1.1.2. Dopante: LiClO_4

La figura 8.3 muestra los resultados obtenidos al realizar la electropolimerización de EDOT sobre la aleación de aluminio 2024-T3, utilizando la técnica electroquímica de la cronoamperometría con LiClO_4 como agente dopante.

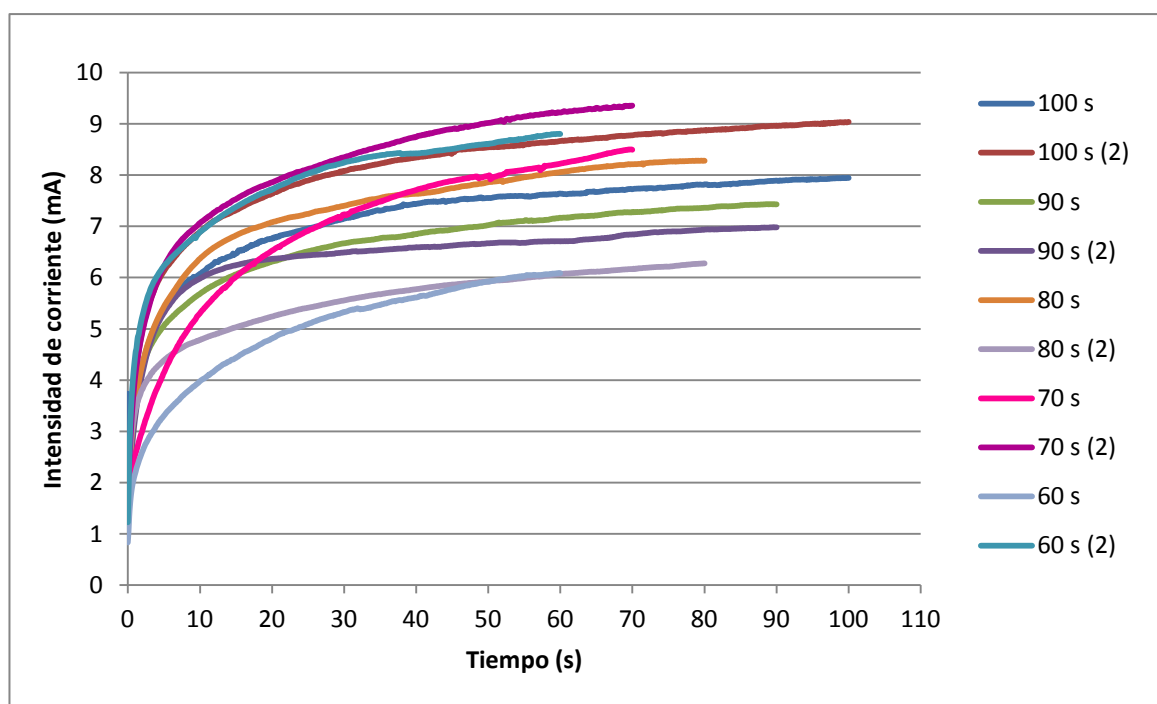


Fig. 8.3. Gráfico de la electropolimerización de EDOT sobre aluminio 2024-T3 vía cronoamperometría: Disol. de ACN, LiClO_4 0,1 M, EDOT 0,3 M, contra de Pt, potencial de trabajo (SCE): 1,4 V y a los tiempos de polimerización contemplados en la leyenda.

Lo primero, observando la figura 8.3. puede verse que el comportamiento de las electropolimerizaciones con este procedimiento también se ajusta al patrón cualitativo esperado, según la figura 8.1.

En estas pruebas realizadas, para los distintos tiempos de polimerización estudiados parece que la intensidad de corriente generada por la carga depositada sobre las probetas de aluminio sea bastante más pareja que en el caso del otro agente dopante, aunque ligeramente de menor magnitud. Ambos aspectos son coherentes, porque a tiempos de polimerización más pequeños es lógico pensar que se acumula menos carga y las diferencias no son tan acentuadas.

Visualmente, los recubrimientos que produce este dopante con estas condiciones sobre la aleación de aluminio 2024-T3 ofrecen una mejor consistencia y adherencia ligeramente mayor que el anterior, pero también siguen observándose grumos y heterogeneidad del recubrimiento por la superficie de la probeta expuesta. Aunque la intensidad de corriente generada no muestre diferencias relevantes entre los distintos ensayos, los tiempos de polimerización de 70 segundos han dado la media más alta para un recubrimiento aceptablemente homogéneo sin llegar a apelmazarse en exceso el PEDOT depositado.

Como en el caso anterior, hasta dar con las mejores condiciones se realizaron diversos ensayos previos variando la concentraciones, tiempos y potencial. Se empezó probando con EDOT 0,1 M, pero nunca llegaba a producirse un recubrimiento homogéneo, ni con tiempos de polimerización más elevados. El potencial de 1,40 V parece indiscutible para el EDOT.

Por este motivo, la cronoamperometría a 1,40 V (SCE) y 70 segundos, con una disolución de ACN, agente dopante LiClO₄ 0,1 M y EDOT 0,3 M es el método de electropolimerización que se utiliza para la preparación de las probetas en las siguientes fases del proyecto.

8.1.2. Pretratamiento con *Novaclean*®

En este punto se muestran los resultados obtenidos cuando se introduce la fase de pretratamiento con *Novaclean*® AL 86 LF sobre el electrodo de trabajo, al realizar la electropolimerización de EDOT en las probetas de ensayo.

En base a los ensayos previos realizados con este compuesto, se definen principalmente tres grupos de trabajo para su evaluación como pretratamiento químico de superficie de la aleación de aluminio.

Grupo	NC 80 8 min.	NC 60 8 min.	NC 60 6 min.
Pretratamiento	<i>Novaclean</i> ® 80 g/L durante 8 minutos	<i>Novaclean</i> ® 60 g/L durante 8 minutos	<i>Novaclean</i> ® 60 g/L durante 6 minutos

Tabla 8.1. Condiciones de los distintos pretratamientos con *Novaclean*®.

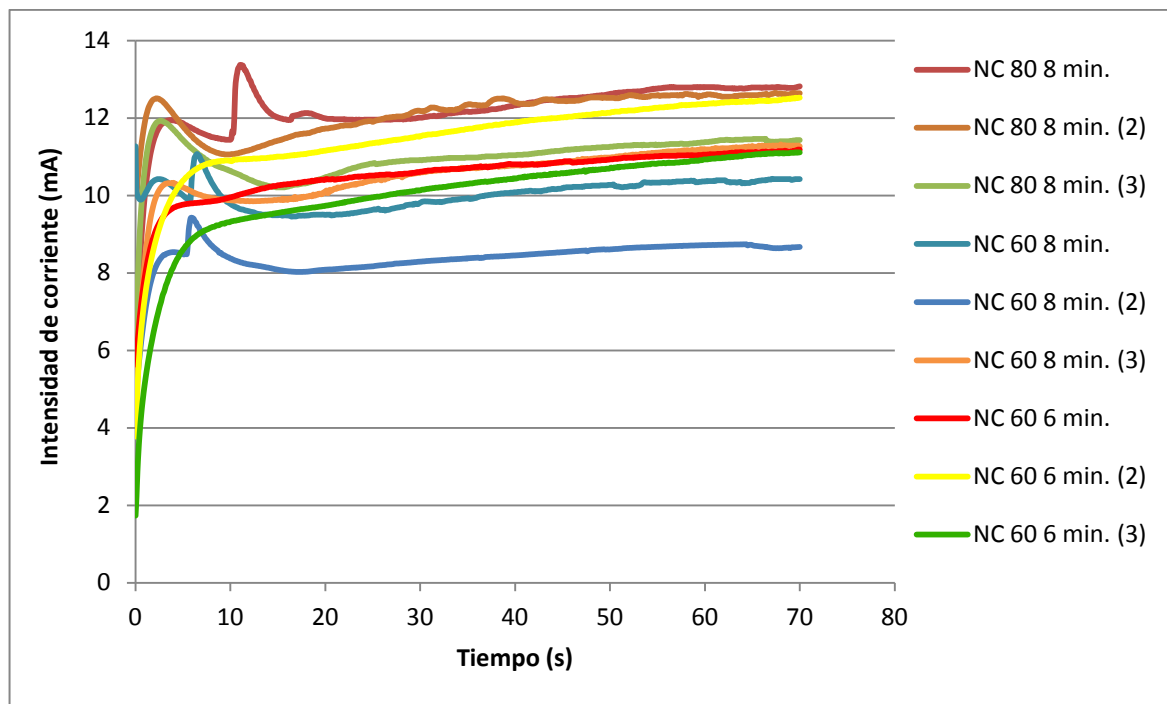


Fig. 8.4. Gráfico de la electropolimerización de EDOT sobre aluminio 2024-T3 con pretratamientos de *Novaclean*® vía cronoamperometría: Disol. de ACN, LiClO_4 0,1 M, EDOT 0,3 M, contra de Pt, potencial de trabajo (SCE): 1,4 V y tiempo 70 s.

La figura 8.4. muestra el resultado de la electropolimerización de EDOT sobre la aleación de aluminio 2024-T3 para los tres pretratamientos de superficie definidos en la tabla 8.1.

En el gráfico se puede observar que, a medida que se aumenta la concentración de *Novaclean*® o el tiempo de exposición a éste, unos picos de intensidad de corriente no deseados aparecen durante los primeros instantes de la polimerización.

En las curvas de polimerización del grupo NC 80 8 min. estas inestabilidades se magnifican porque se tiene el efecto combinado de un mayor tiempo de pretratamiento con la concentración más elevada. No hay que olvidar que el *Novaclean*® es un agente químico muy agresivo, cuyo pH ácido alrededor del 1,5 le confiere un elevado poder corrosivo. En el grupo NC 60 8 min. se siguen apreciando alteraciones en las curvas, pero ya se observa una reducción de su magnitud por la concentración más rebajada del pretratamiento.

Así pues, el uso de este desoxidante y desengrasante diluido a baja concentración (60 g / L) y aplicado en tiempo reducido (6 minutos), como ocurre en las polimerizaciones realizadas con el grupo NC 60 6 min., no produce irregularidades en la intensidad de corriente generada por la deposición de la carga sobre la aleación de aluminio.

Sin embargo, llegados a este punto en donde se ha determinado cuáles eran las mejores condiciones en el uso del pretratamiento, lo siguiente que hay que plantearse es: ¿Realmente la aplicación de *Novaclean*® en las condiciones acotadas mejora la electrodeposición del polímero sobre la aleación de aluminio en las mismas condiciones pero sin el pretratamiento?

La figura 8.5 se presenta tratando de dar respuesta a esta cuestión:

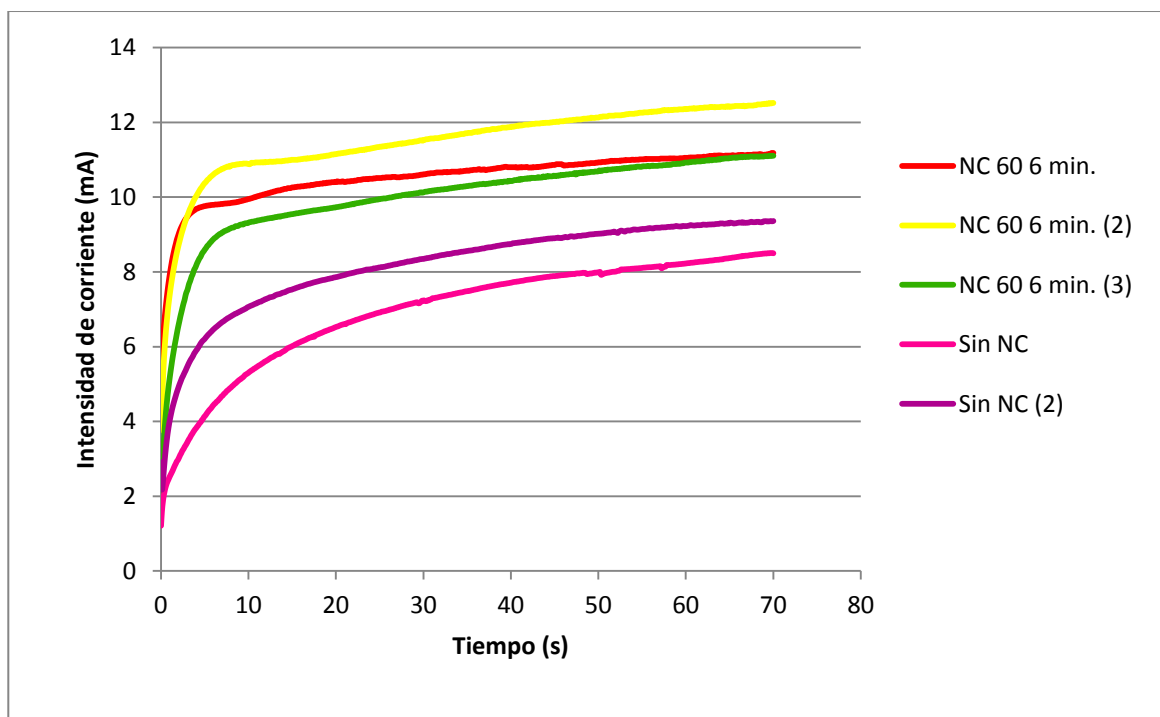


Fig. 8.5. Gráfico comparativo de la electropolimerización de EDOT sobre aluminio 2024-T3 con el pretratamiento NC 60 6 min. respecto al mismo procedimiento de electropolimerización sin el pretratamiento de *Novaclean*®.

Tras evaluar la información proporcionada por la figura 8.5., se puede concluir que el uso del pretratamiento mejora ligeramente la electrodeposición realizada sobre las probetas de la aleación de aluminio 2024-T3. Aunque esta pequeña mejoría sea poco relevante y del mismo orden de magnitud, hay que destacar que este efecto se consigue con una alta dilución del pretratamiento decapante y con un tiempo de aplicación del mismo bastante reducido.

Como consecuencia de todo esto, el pretratamiento previo de *Novaclean*® NC 60 6 min. y la cronoamperometría de 70 segundos a 1,4 V (SCE) con una disolución de ACN, agente dopante LiClO_4 0,1 M y EDOT 0,3 M son condiciones que se fijan para las electropolimerizaciones posteriores que se realizarán en la siguiente fase de síntesis: la formación de monocapas (SAMs) mediante baños del aluminio en alcanotioles.

8.1.3. Electropolimerización sobre SAMs de alcanotioles

Tras someter las probetas de aluminio 2024-T3 al pretratamiento previo con *Novaclean*®, la figura 8.6 muestra en detalle la continuación del proceso que se ha seguido para la generación de monocapas autoensambladas (SAMs) con los alcanotioles estudiados.

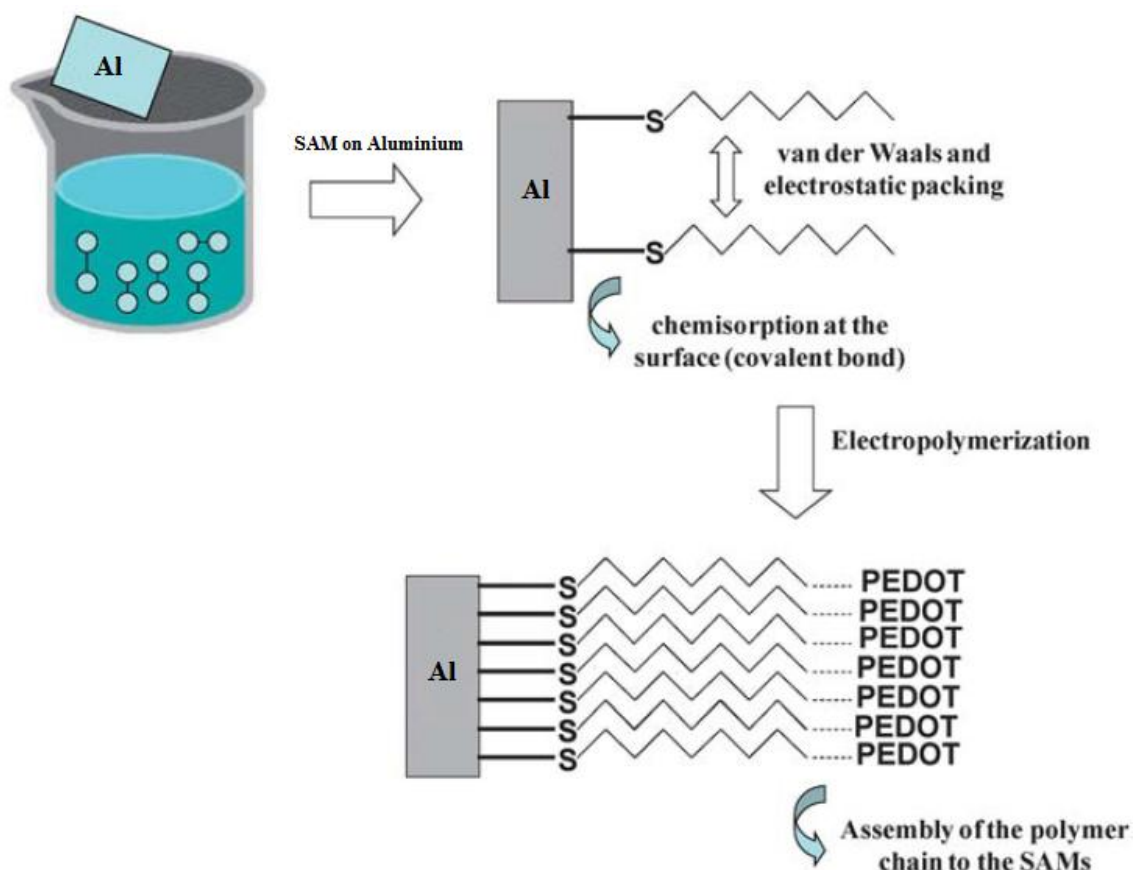


Fig. 8.6. Representación gráfica del proceso seguido para la formación de SAMs de octanotiol y dodecanotiol sobre la aleación de aluminio 2024-T3 [21].

Este proceso se ha realizado para los dos alcanotioles diferentes evaluados en el proyecto, el octanotiol y el dodecanotiol, ajustando las probetas de aluminio pretratadas a diferentes tiempos de inmersión para cada uno de los baños. Así pues, se establece un tiempo de inmersión relativamente corto, de dos horas, y paralelamente se somete algunas de las probetas a un tiempo de inmersión mayor, siendo 24 horas el tiempo de exposición de las muestras a cada uno de los baños.

La aplicación del pretratamiento sobre las probetas de aluminio y la posterior combinación de los diferentes tiempos de inmersión para la formación de SAMs en cada uno de los

alcanotioles genera 5 tipos de recubrimiento de PEDOT diferentes, identificados en la siguiente tabla:

Tiempo de inmersión / Alcanotiol	<i>Sin inmersión</i>	<i>2 horas</i>	<i>24 horas</i>
<i>Octanotiol</i>	POLI-AI	OCT 2 h	OCT 24 h
<i>Dodecanotiol</i>		DODEC 2 h	DODEC 24 h

Tabla 8.2. Tipos de recubrimientos de PEDOT evaluados.

8.2. Caracterización

En esta segunda fase, se analiza el recubrimiento de polímero conductor, evaluando sus propiedades físicas y químicas por medio de la perfilometría, la espectroscopía infrarroja (FTIR), la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

8.2.1. Perfilometría

Para empezar, es necesario señalar que el gran número de datos tratados en esta prueba limita, tanto a nivel informático como a nivel visual, el uso y la presentación que se puede hacer de los mismos, por este motivo se han seleccionado los perfiles más representativos de cada recubrimiento que serán los que se muestren en este apartado.

Además, debido a la razón anteriormente expuesta y con el fin de evitar que el solapamiento de los datos en una misma gráfica comparativa genere una sensación mareante y caótica en su interpretación, se ha decidido apostar por la presentación por separado de algunos de los resultados con tal de ofrecer una idea lo más entendible posible.

Aclarado esto, los datos obtenidos sobre los perfiles de los recubrimientos proporcionados por el estudio de evaluación perfilométrica son los presentados a continuación en las gráficas de las figuras 8.7., 8.8., y 8.9.

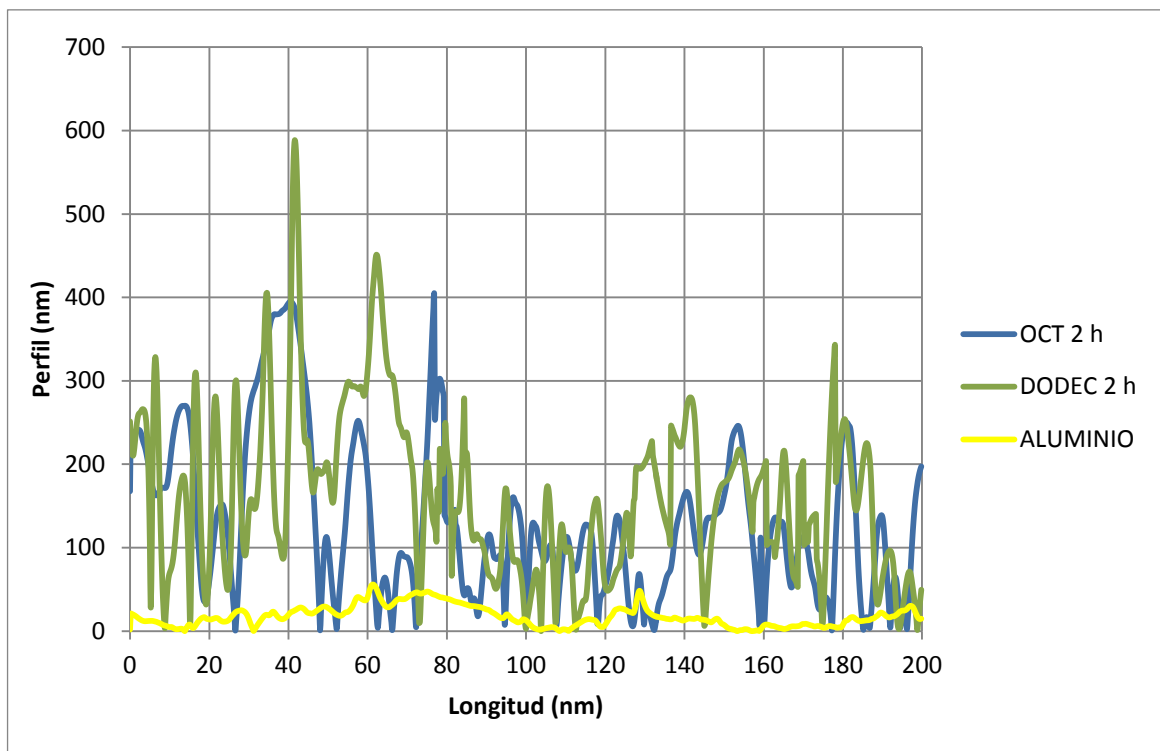


Fig. 8.7. Comparación de perfiles entre la aleación de aluminio 2024-T3 y los recubrimientos sobre SAMs correspondientes a inmersiones de tiempo corto: OCT 2 h. y DODEC 2 h.

La figura 8.7. muestra los resultados correspondientes de realizar el perfil del recubrimiento de PEDOT sobre probetas de aluminio 2024-T3 recubiertas con SAMs de octanotiol y de dodecanotiol generadas en 2 horas de tiempo de inmersión. Para tener una mejor idea del espesor del recubrimiento, también se presenta el perfil de la aleación de aluminio 2024-T3 sin ningún tipo de recubrimiento.

Lo primero que llama la atención en el gráfico es este perfil prácticamente llano del aluminio en comparación con los otros dos, prueba fidedigna de la existencia de un recubrimiento en éstos últimos por encima de la superficie del metal.

Por otro lado, no se aprecian diferencias significativas entre los contornos de los dos recubrimientos, ambos significativamente abruptos con algún pico destacado que supera los 400 nm (en concreto, un pico del recubrimiento generado sobre el SAM de dodecanotiol roza los 600 nm) a la vez que también muestran hendiduras que caen a nivel de superficie. Este hecho resulta coherente si se tiene en cuenta el aspecto visual de los recubrimientos: todos con un apariencia de grumos apelmazados que pueden aglutinarse formando poros en el recubrimiento.

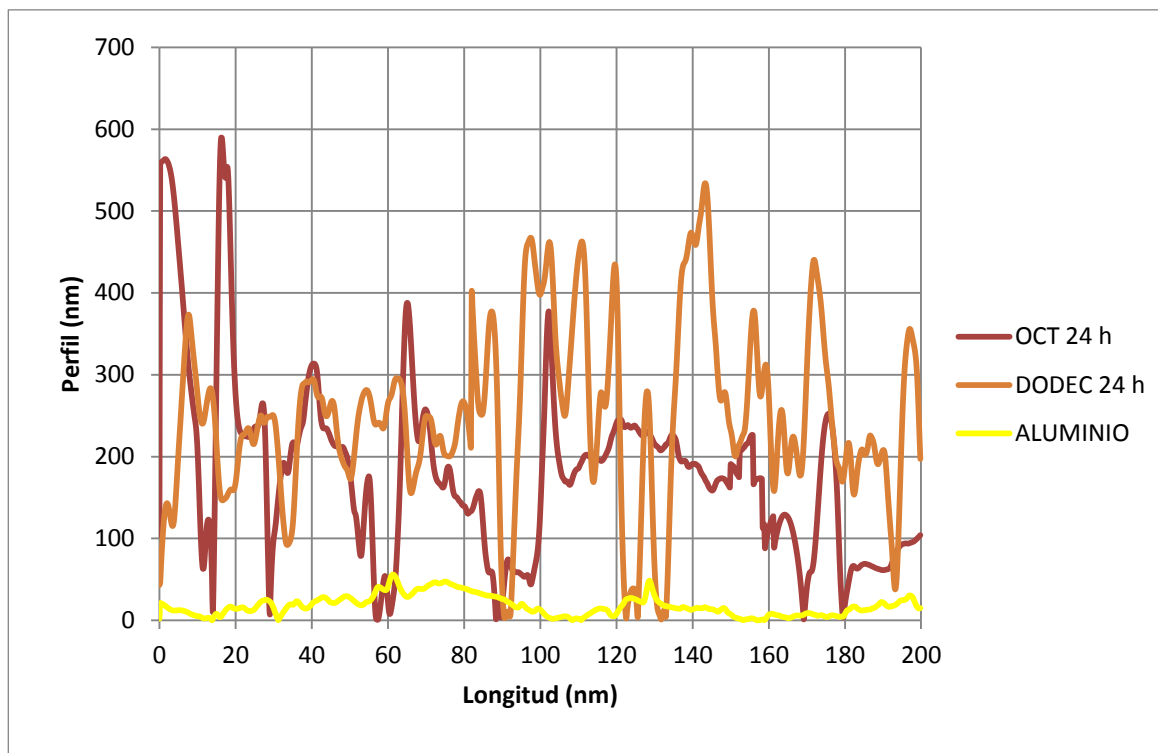


Fig. 8.8. Comparación de perfiles entre la aleación de aluminio 2024-T3 y los recubrimientos sobre SAMs correspondientes a inmersiones de tiempo mayor: OCT 24 h. y DODEC 24 h.

En segundo lugar, la figura 8.8. muestra los datos correspondientes a la evaluación del perfil del recubrimiento de PEDOT sobre probetas de aluminio 2024-T3 recubiertas con SAMs de octanotiol y de dodecanotiol generadas en 24 horas de tiempo de inmersión. En la gráfica se incluye de nuevo el perfil de la aleación de aluminio 2024-T3 sin ningún tipo de recubrimiento, para disponer de un mejor criterio comparativo.

Se puede observar claramente como, de nuevo, esta gráfica confirma la existencia de una capa de recubrimiento por encima de la superficie del metal en los dos casos donde se ha practicado la electropolimerización. Para los recubrimientos, el trazado de la línea vuelve a mostrarse escarpado, con algún pico por encima de los 500 nm de grosor y también con incisiones en la capa del recubrimiento hasta la superficie de aluminio, lo que confirma cierta irregularidad en el espesor del recubrimiento, lo mismo que sucedía en la figura 8.7. para los recubrimientos generados sobre los SAMs de tiempo corto.

Sin embargo, quizás en el caso de los SAMs de 24 horas sí que se aprecia un menor número de estas hendiduras respecto a los SAMs de 2 horas. Pero no sólo eso, sino que además parece ser que el espesor medio de las capas electrodepositadas para SAMs de 24 horas podría estar ligeramente por encima del grosor de las capas que se muestran en el gráfico de la figura 8.7.

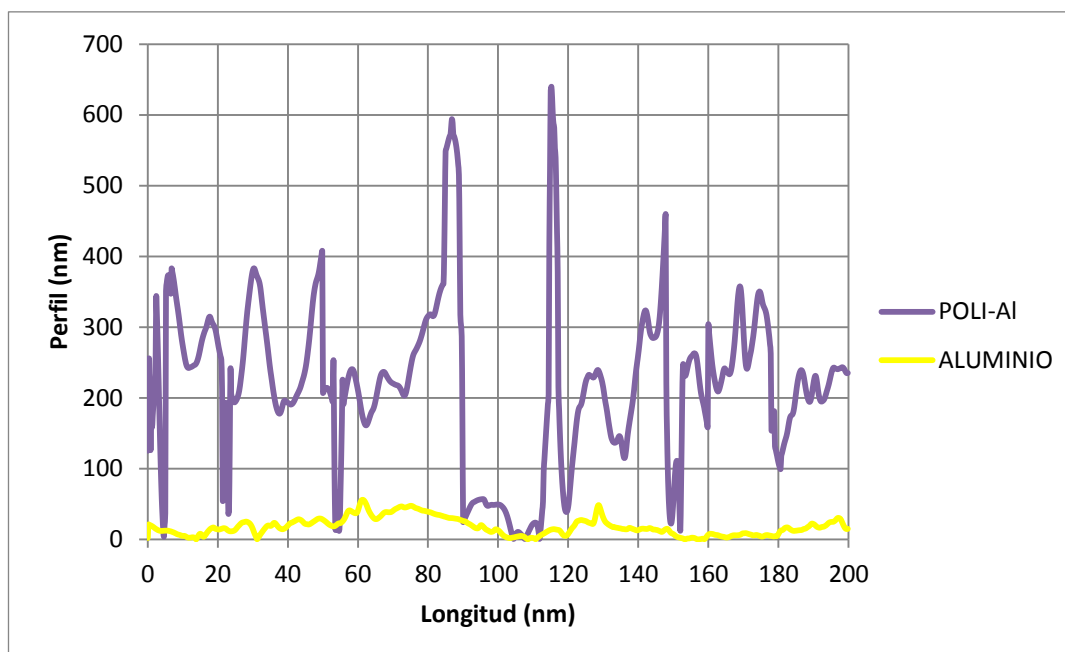


Fig. 8.9. Comparación de perfiles entre la aleación de aluminio 2024-T3 y el recubrimiento practicado sobre la aleación sin inmersión en alcanotioles: POLI-AI

Finalmente, la figura 8.9. muestra los datos de la perfilometría realizada en el recubrimiento de PEDOT sobre la probeta de aluminio 2024-T3 sin generación de SAMs de ninguno de los alcanotioles, comparada con el perfil de la aleación de aluminio sin ningún tipo de electropolimerización sobre su superficie.

Esta gráfica sigue el mismo patrón que las evaluadas anteriormente. Tiene un espesor medio entre los 200-300 nm cuya uniformidad se ve adulterada por la presencia de poros que penetran en el recubrimiento llegando a nivel de superficie del metal.

Aprovechando que la silueta del perfil del POLI-AI se muestra sola (la línea prácticamente plana del perfil del aluminio no se solapa), merece la pena comentar que los dos picos más altos entorno a los 600 nm que se muestran en el centro de la silueta no son representativos. Esto es debido a la siguiente particularidad en el procedimiento previo al análisis: como mínimo, en un par de muestras de cada recubrimiento se practicó intencionadamente una incisión sobre el PEDOT depositado y se forzó que el barrido realizado por el perfilómetro pasara por encima del corte, con el fin de observar mejor el espesor del recubrimiento respecto la profundidad hasta nivel de superficie del metal en el hueco provocado. La técnica funciona, pero en contraposición, todo ese material que ocupaba el hueco que impositivamente se ha creado no desaparece, sino que queda apartado y se acumula a los laterales del hueco amontonándose encima de la capa de recubrimiento que ya había en ambos lados.

8.2.2. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de interés en la región infrarroja están asociados a las transiciones de energía vibracional en los enlaces de las moléculas: tensión-contracción, flexiones y otros movimientos complejos. Para que los enlaces entre átomos puedan vibrar y de esta manera se pueda llevar a cabo el IR, es necesario que en los compuestos analizados exista un porcentaje notable de enlaces covalentes.

Las siguientes figuras se utilizan como referencia para identificar cualitativamente la presencia de los dos principales compuestos cuyos espectros deberían verse reflejados en los recubrimientos estudiados.

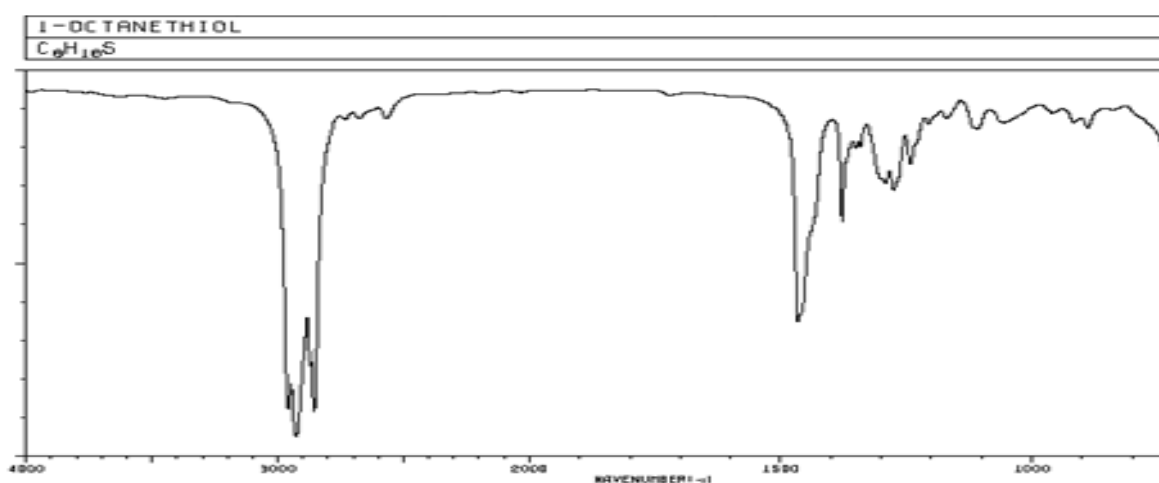


Fig. 8.10. Espectro IR del octanotiol, equivalente al espectro IR del dodecanotiol [22].

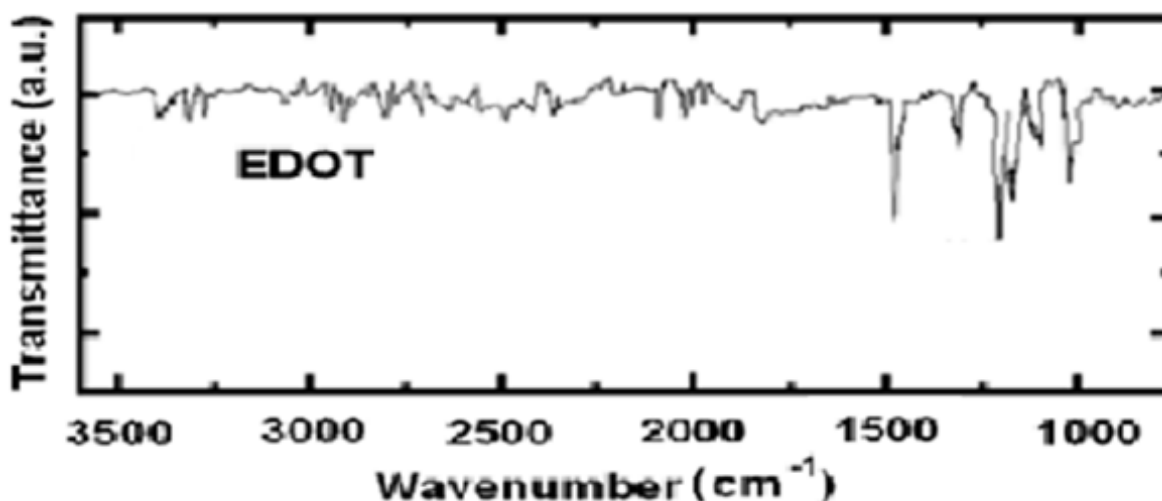


Fig. 8.11. Espectro IR del EDOT [23].

Por lo que a este proyecto concierne, todos los compuestos utilizados para realizar los recubrimientos de los ensayos son orgánicos y, como tales, presentan enlaces covalentes en su estructura molecular.

Así pues, a continuación se presentan y evalúan cualitativamente los espectros IR de algunas de las pruebas llevadas a cabo. Como ha sucedido en la prueba anterior, la espectroscopía infrarroja es una técnica que puede llegar a manejar muchísimos datos. Por consiguiente, para una mejor presentación de los mismos, se han seleccionado los más significativos de las probetas de ensayo en los recubrimientos experimentales realizados.

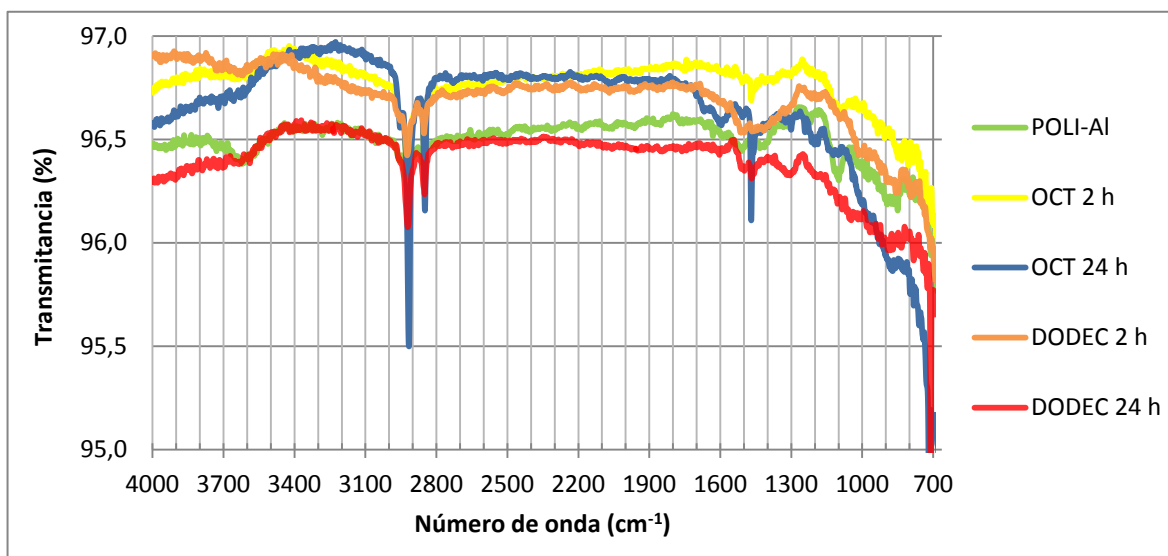


Fig. 8.12. Comparación de espectros IR para los 5 tipos de recubrimientos.

La figura 8.12. es una comparativa mediante la superposición de los espectros obtenidos para cada uno de los 5 tipos de recubrimientos realizados. Como era de esperar, los espectros de las pruebas experimentales se ajustan al perfil deseado según las figuras 8.10. y 8.11. Para todos ellos, destacando más aún para los cuatro recubrimientos de PEDOT sobre SAMs de alcanotioles, sobresalen un par de picos entorno a los 2870 y 2960 cm^{-1} de intensidad moderada-alta que corresponden a los enlaces C-H y S-H, siendo los picos que más despuntan los obtenidos para el recubrimiento OCT 24 h. La zona comprendida entre los 2800 y los 1600 cm^{-1} es bastante regular, pero sobre los 2550 cm^{-1} aunque de intensidad muy débil debe localizarse un pequeño pico del grupo S-H para los cuatro recubrimientos realizados sobre los alcanotioles que han generado las SAMs. Por debajo de los 1600 cm^{-1} empieza una elevada superposición de picos irregulares que se hace difícil tratar por separado: sobre los 1460 cm^{-1} , el pico que se distingue también pertenece a enlaces C-H, pero asimismo en toda esa zona aparecen igualmente señales de la presencia de los enlaces C=C (1400-1600 cm^{-1}), C-C (700-780 y 1000-1460 cm^{-1}), C-O-C (1080-1240 cm^{-1}) y C-S-C (<700 y 970-1000 cm^{-1}), presentes en todos los recubrimientos.

8.2.3. Microscopía óptica

Las imágenes presentadas a continuación muestran con microscopía óptica la superficie de la aleación de aluminio 2024-T3, permitiendo apreciar la textura, el color y sobre todo los evidentes defectos de superficie que presentan las probetas de ensayo.

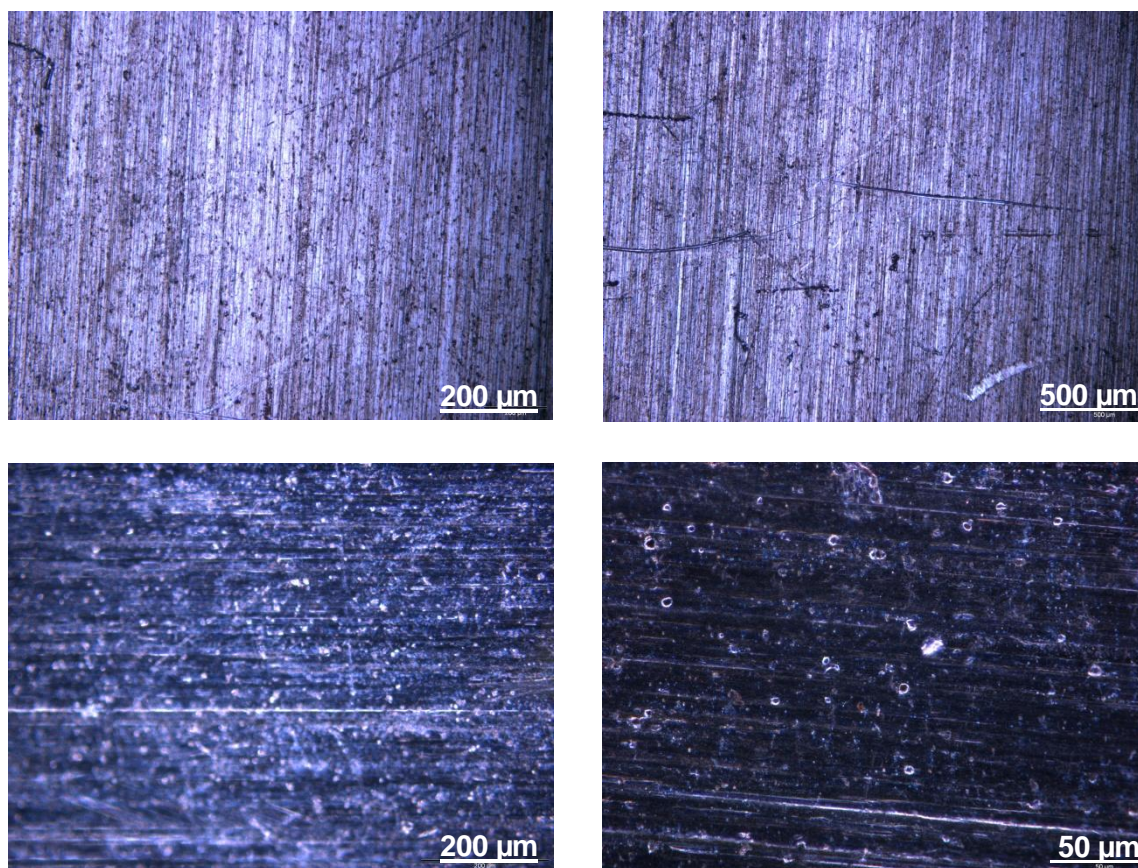


Fig. 8.13. Imágenes de microscopía óptica del aluminio 2024-T3 utilizado en los ensayos.

En las imágenes de la figura 8.13. ya se aprecia claramente como las probetas de partida para este ensayo están llenas de imperfecciones y de verdaderas picaduras (como puede comprobarse claramente en la imagen de abajo a la derecha tomada a 20000 aumentos).

Pero estos defectos superficiales pueden agravarse en caso de no acotarse del todo bien las condiciones del pretratamiento de *Novaclean*® pues, debido a su elevado poder corrosivo, ataca rápidamente las superficies deteriorándolas más de lo que ya puedan estar. Esto es seguramente lo que ocurría en los pretratamientos del grupo NC 80 8 min. y, en menor medida, en el NC 60 8 min., que combinaban concentraciones o tiempos de exposición más elevados al *Novaclean*®. Los efectos de esa sobreexposición al pretratamiento, añadidos a los ya de por sí evidentes de las probetas de aluminio para las pruebas, se enseñan en la figura 8.14.

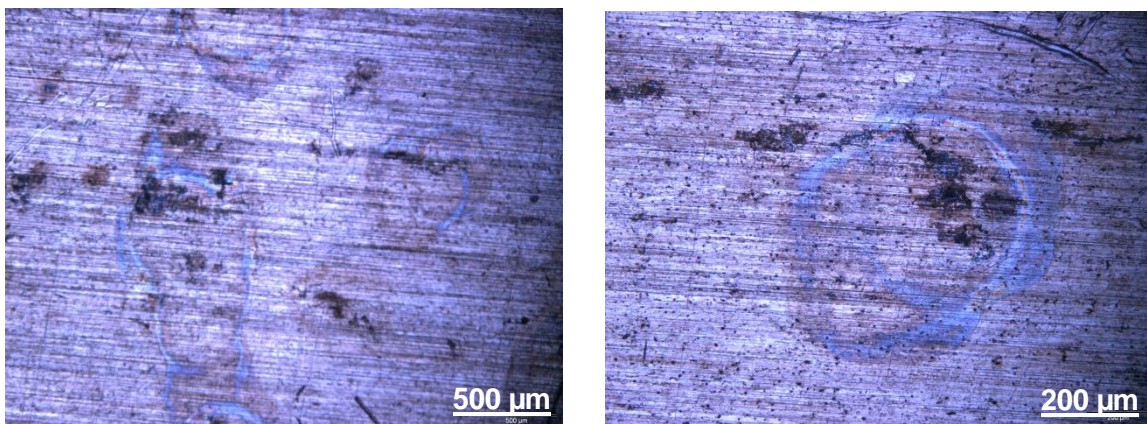


Fig. 8.14. Imágenes de microscopía óptica del aluminio 2024-T3 atacadas por sobreexposición al pretratamiento de *Novaclean*®.

Por lo que respecta a los recubrimientos, las imágenes obtenidas por microscopía óptica son muy similares entre ellas, así que las que se presentan y valoran a continuación son las del DODEC 24 h, cuyos defectos se observaron también en el resto de recubrimientos.

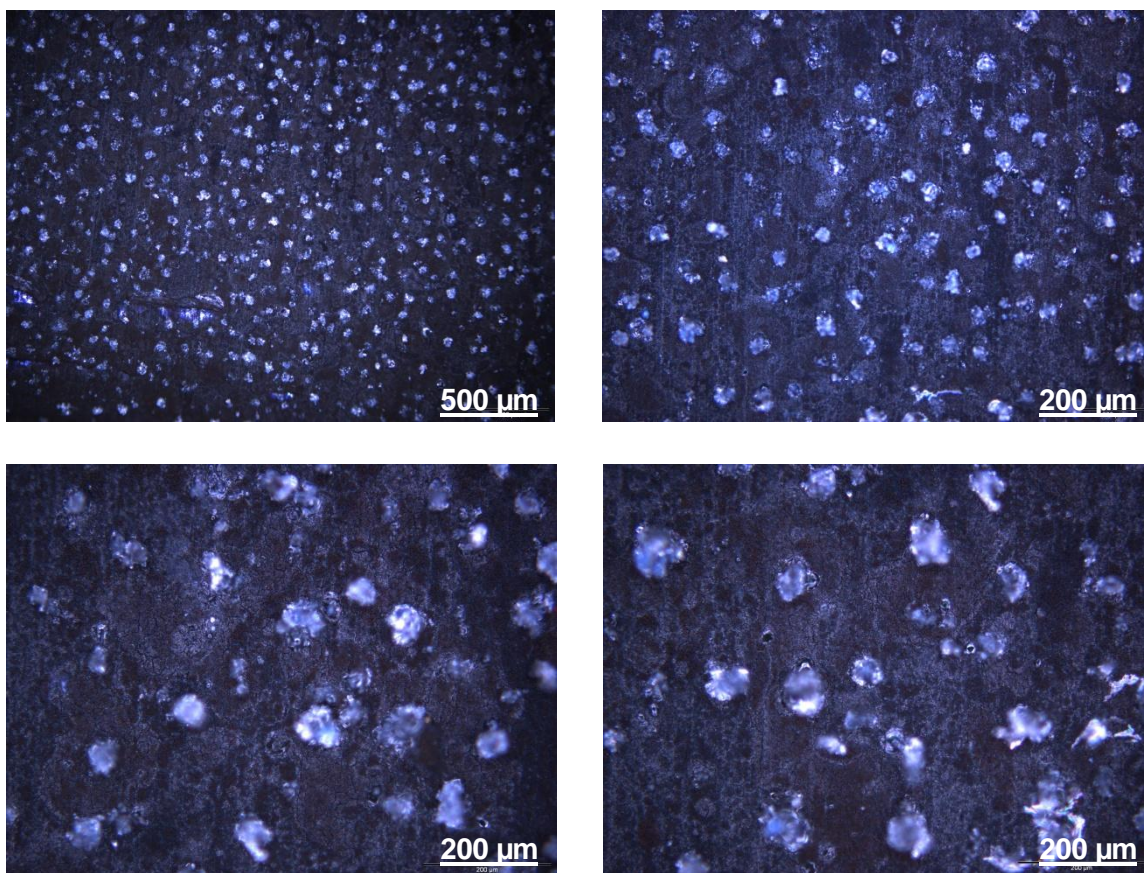


Fig. 8.15. Imágenes de microscopía óptica de los recubrimientos de PEDOT.

Las imágenes de la figura 8.15. (a 2000 y 5000 aumentos) corresponden a los recubrimientos de PEDOT practicados sobre las probetas de aluminio 2024-T3. Enseguida llama la atención que, en medio del recubrimiento oscuro y grueso de PEDOT, se observan esos puntitos metálicos que aparecían en las imágenes de todos los recubrimientos.

En la figura 8.16. pueden verse estas imperfecciones sobre el recubrimiento de PEDOT con más detalle.

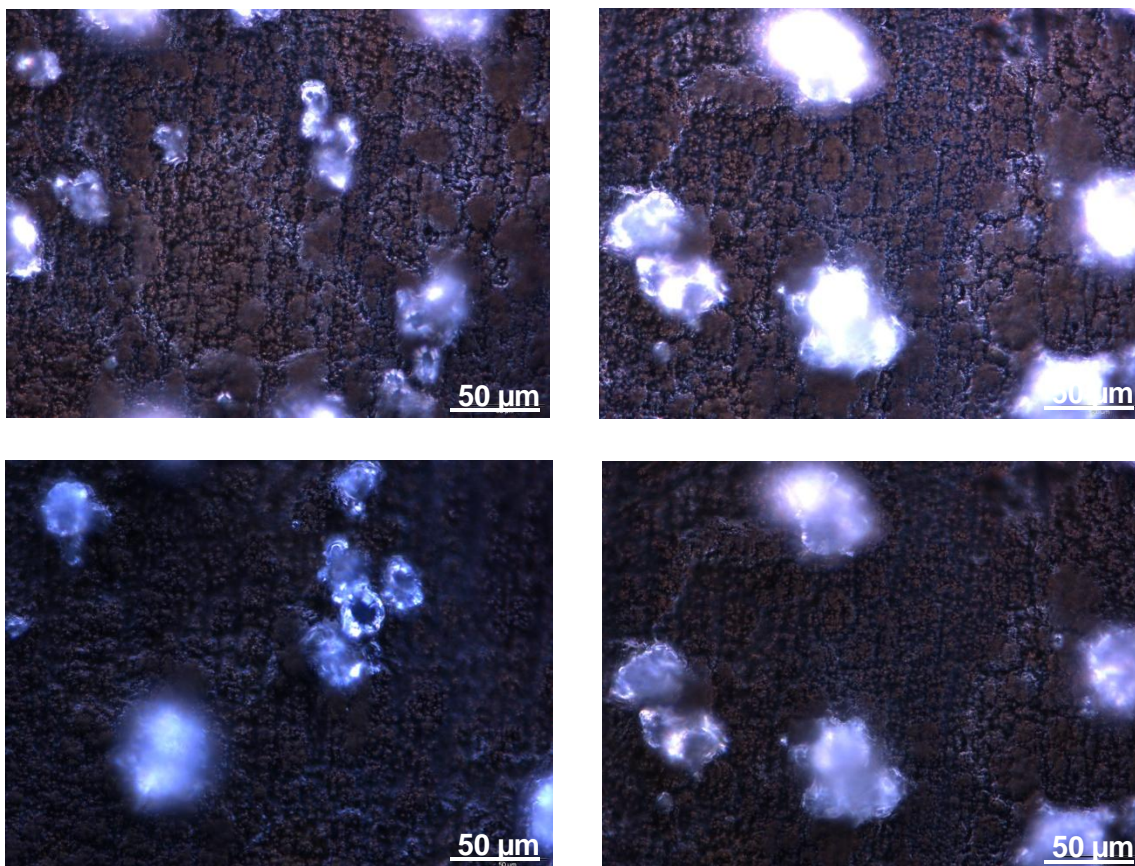


Fig. 8.16. Imágenes de microscopía óptica del detalle de las imperfecciones aparecidas sobre los recubrimiento de PEDOT en las probetas de ensayo de aluminio 2024-T3.

Descartada una mala praxis en la conservación de las muestras por no observar contaminación en la espectroscopía infrarroja y aun así contemplar este fenómeno en repetidas ocasiones tras guardar las probetas en vacío y protegidas de la luz, en un primer momento se pensó que podrían ser las picaduras iniciales que se observan en el aluminio puro, pero al comprobar que sobresalen del recubrimiento verdoso-marrón y granuloso de PEDOT, se cree que podrían estar relacionados con óxidos metálicos que empiezan a formarse debido al perfil irregular de la capa de PEDOT, muy abrupta y resquebrajada, que llega a nivel de superficie del aluminio, como se ha observado en la perfilometría.

8.2.4. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*) permite la realización de un análisis EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), que identifica los elementos químicos presentes en la superficie del material estudiado proporcionando la composición expresada en porcentaje en masa. Como contrapunto, aquellos elementos minoritarios o trazas cuya composición sea inferior al 1% en masa no pueden ser detectados.

La técnica EDS del SEM se ha utilizado para analizar las probetas de aluminio 2024-T3 utilizadas como sustrato en la polimerización.

Composición	Aluminio (Al)	Cobre (Cu)	Magnesio (Mg)	Manganeso (Mn)
<i>Nominal (%)</i>	90,75 – 94,7	3,8 – 4,9	1,2 – 1,8	0,3 – 0,9
<i>Ensayo 1</i>	92,45	5,32	1,58	0,65
<i>Ensayo 2</i>	91,59	5,82	1,74	0,85
<i>Ensayo 3</i>	92,16	5,51	1,78	0,55
<i>Ensayo 4</i>	91,69	5,77	2,01	0,53
<i>Ensayo 5</i>	91,93	5,66	1,74	0,67

Tabla 8.3. Composición de las probetas de aluminio 2024-T3 mediante EDS.

En la tabla 8.3. se puede observar como el porcentaje de aluminio y de manganeso está dentro del margen de composición nominal para todos los ensayos. Por otro lado, sólo una de las pruebas da un alto contenido en magnesio por encima del rango y, paralelamente, queda constancia de la presencia de cobre en todas las probetas por encima de los límites de composición definidos para esta aleación.

El límite de sensibilidad del 1% en masa ha provocado datos anómalos para el silicio, el hierro o el zinc, componentes para los que se han obtenido resultados de composición de 0,00% o ni siquiera se alcanza a detectar el elemento.

Más allá de la determinación de la composición de la aleación, a partir de este punto se presentan las imágenes de alta resolución tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), capaz de penetrar mucho más sobre las superficies y en los recubrimientos de PEDOT realizados sobre las probetas de aluminio 2024-T3.

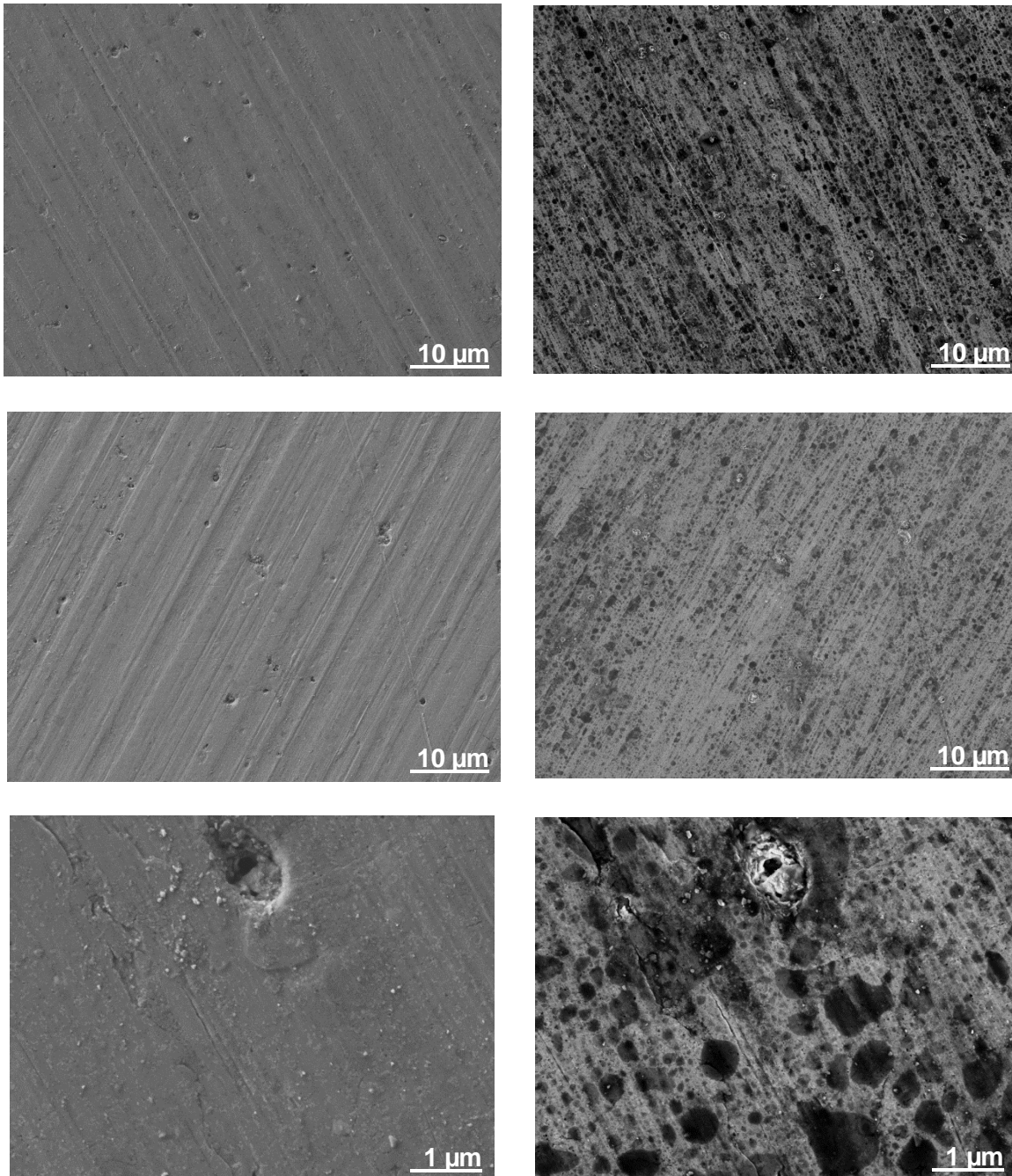


Fig. 8.17. Comparativa de micrografías SEM del aluminio 2024-T3 utilizado en los ensayos mediante dos filtros de luz diferentes.

En primer lugar, sin embargo, las imágenes anteriores muestran las imperfecciones del aluminio que compone las probetas utilizadas en los ensayos. Como puede verse en la figura 8.17., en las imágenes captadas por el SEM (la misma a un lado y a otro, comparada con filtros de luz diferentes), el deterioro y falta de uniformidad de la superficie de estas probetas de aluminio 2024-T3 es de grandes dimensiones. De por sí, esto ya supone un inconveniente a tener en cuenta como razón que podría justificar ciertos problemas de polimerización del PEDOT sobre las probetas de aluminio 2024-T3 utilizadas en los experimentos.

Como se ha hecho antes con el microscopio óptico, también se pretenden mostrar más problemas añadidos que pueden aparecer si se hace un uso excesivo del pretratamiento de *Novaclean*®, ya sea por una aplicación del producto demasiado concentrado o por un tiempo de aplicación demasiado prolongado. Las consecuencias de ello pueden ser la aparición de picaduras o grietas de gran tamaño, tal y como se enseña en las imágenes de la figura 8.18.

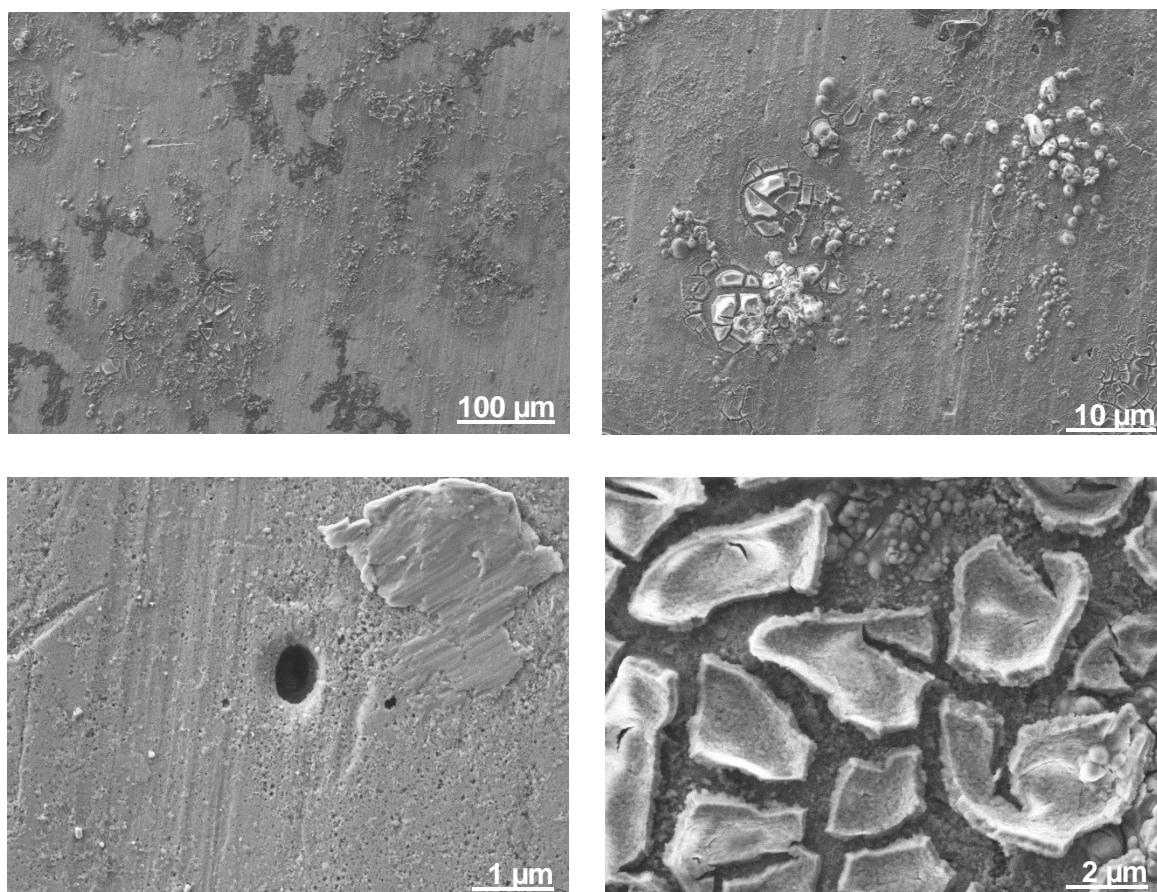


Fig. 8.18. Micrografías SEM del aluminio 2024-T3 atacadas por sobreexposición al pretratamiento de *Novaclean*®.

A continuación, estos han sido los resultados respecto a los recubrimientos de PEDOT electrodepositados sobre las probetas de aluminio 2024-T3, cuatro de ellos con generación de monocapas autoensambladas de alcanotioles y un quinto sin SAM cuyas imágenes sirven aquí de referencia.

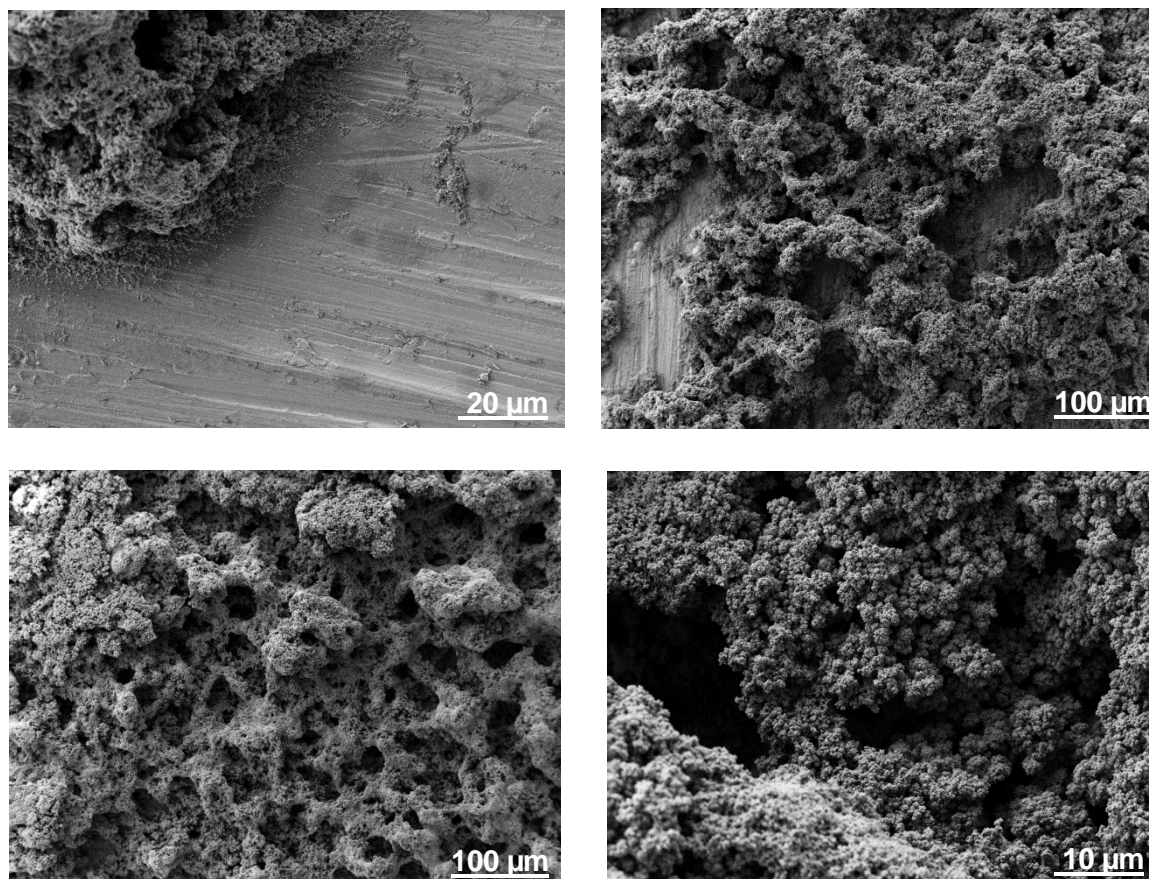


Fig. 8.19. Micrográficas de SEM del recubrimiento POLI-Al.

Las micrográficas anteriores muestran con microscopía óptica de barrido la superficie del recubrimiento de PEDOT sobre las probetas de aluminio 2024-T3 ausentes de SAMs. En la primera de las imágenes, arriba a la izquierda, se puede apreciar como el polímero se ha desarrollado encima del aluminio y se muestra el límite de la interfase de polimerización muy bien definido. La segunda de ellas, arriba a la derecha, da una idea de lo poco uniforme que resulta el recubrimiento, con zonas abiertas que han quedado sin polimerizar llegando hasta la propia superficie del aluminio. La siguiente, abajo a la izquierda, confirma la estructura muy porosa, grumosa y apelmazada que produce el recubrimiento de PEDOT sobre estas probetas de ensayo. Y la última de las imágenes, abajo a la derecha, evidencia la profundidad del recubrimiento en algunos puntos, lo que contrasta claramente con la segunda de las micrográficas y resulta totalmente coherente con los resultados obtenidos en las pruebas de perfilometría realizadas.

Son muchas las micrografías captadas para cada uno de los 4 recubrimientos realizados sobre monocapas de alcanotioles y, en su mayoría, los mismos detalles anteriormente descritos han sido observados: profundidad, porosidad, apelmazamiento y polimerización no uniforme, poco compacta y que llega a penetrar hasta la superficie.

Aun así, tal y como se muestra a continuación, se visualizan algunas zonas de los recubrimientos donde los grumos apelmazados de PEDOT parecen mostrarse de manera más tupida.

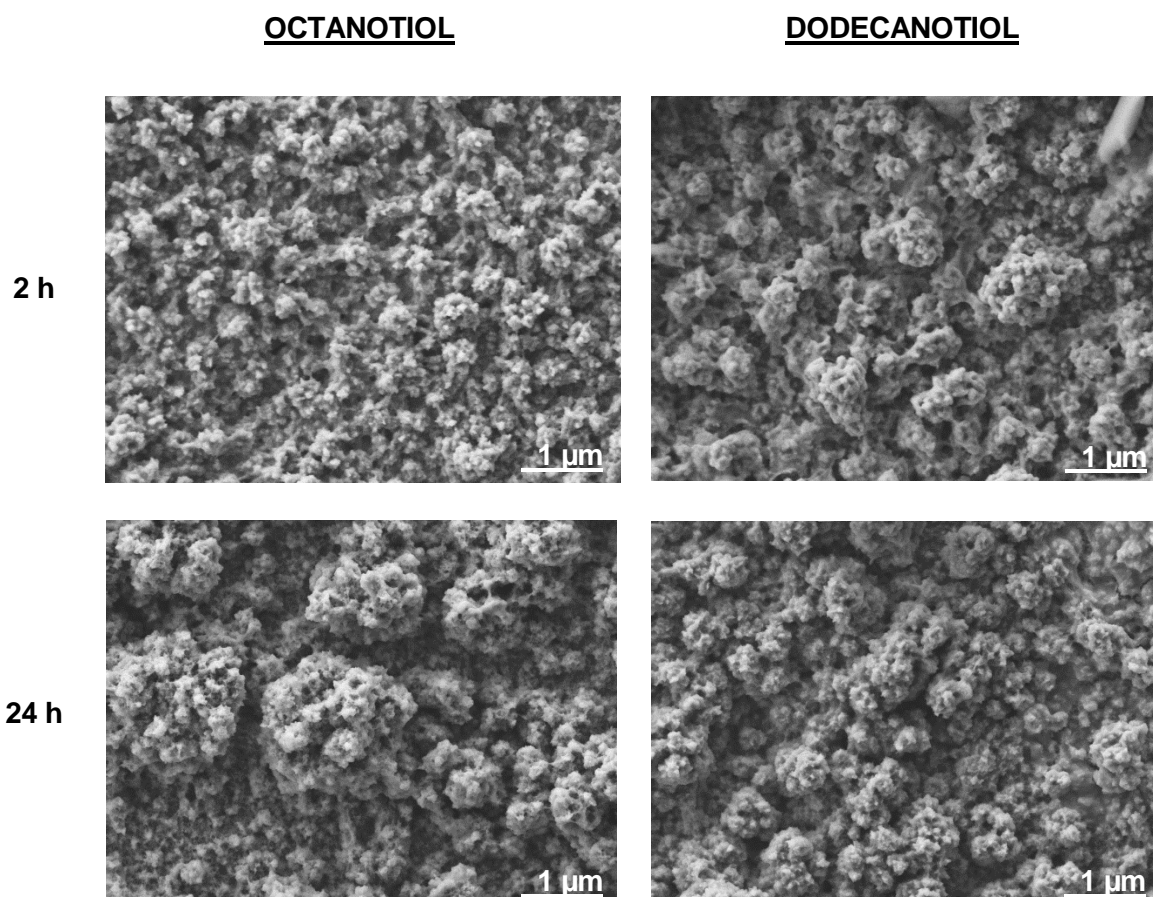


Fig. 8.20. Micrografías de SEM de los recubrimientos realizados sobre monocapas autoensambladas de alcanotioles (SAMs): OCT 2 h, DODEC 2 h, OCT 24 h y DODEC 24 h.

En la figura 8.20. pueden verse los recubrimientos OCT 2 h, DODEC 2 h, OCT 24 h y DODEC 24 h. en los que se aprecian las grandes similitudes entre los granos de polímero que ha sido electrodepositado sobre las monocapas autoensambladas al aluminio. No parecen observarse diferencias reseñables entre recubrimientos, más allá de la forma debido al crecimiento impredecible de los grumos.

De todos modos, algo llamativo que pudo contemplarse encima de los cuatro recubrimientos sobre SAMs, pero quizás con una ligera tendencia a mostrarse en favor de los grupos con SAMs de tiempo de inmersión corto, fue la siguiente mena de acumulación cristalina, como se puede ver en la figura 8.21.

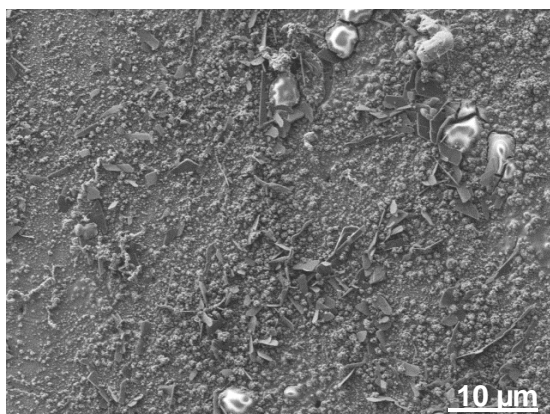
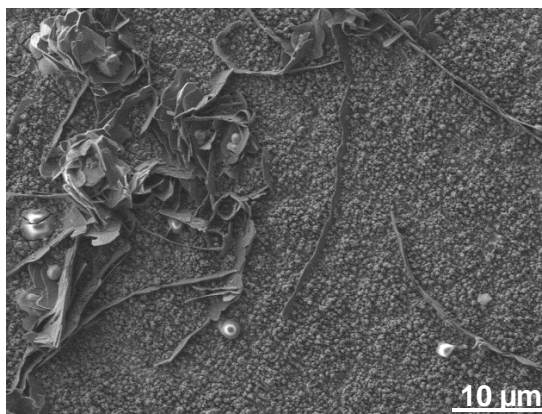
OCT 2 h**DODEC 2 h**

Fig. 8.21. Micrografías de SEM donde se observan las hojas cristalinas aparecidas en algunos puntos de los recubrimientos OCT 2 h y DODEC 2 h.

Las micrografías anteriores muestran imágenes del tipo de formaciones cristalinas que pudieron ser observadas en algunas zonas de los recubrimientos de PEDOT para los grupos OCT 2 h y DODEC 2 h, ambos de tiempo corto de inmersión. Se deduce que los cristales deberían de estar compuestos por los alcanotioles y ser el resultado de irregularidades en la formación de la monocapa de octanotiol y dodecanotiol.

Cualquier interacción con los defectos identificados hasta el momento podría ser la causa de la aparición de este fenómeno, razón por la que también habrían sido detectados aunque en menor medida en los otros dos recubrimientos. Pero el hecho de percibirlo de manera un poco más sensible en las monocapas autoensambladas (SAMs) generadas en tiempos de inmersión cortos lleva a imaginar que su origen pueda estar relacionado con el propio mecanismo de autoensamblaje, en el que quizás para tiempos reducidos los alcanotioles no hayan logrado reordenarse de manera óptima sobre la superficie del sustrato.

Esta especie de “*hojas cristalinas*” fue muy sensible a la radiación del haz de electrones del SEM y se volatilizaron enseguida que fueron enfocadas.

8.3. Ensayos de corrosión

En esta tercera y última fase, se analiza la capacidad de protección contra la corrosión del recubrimiento de PEDOT midiendo la velocidad de corrosión: cualitativamente, con un ensayo de corrosión acelerado, y por otro lado, cuantitativamente, con la técnica de polarización de *Tafel*.

8.3.1. Ensayos de corrosión acelerados

Este ensayo se basa en la utilización de un robot automatizado, patentado por el grupo IMEM (*Innovació en Materials i Enginyeria Molecular*), formado por cuatro elementos: dos brazos mecánicos con desplazamiento vertical, en los que se enganchan las probetas a ensayar; dos recipientes de 60 litros con una disolución acuosa de cloruro de sodio ($NaCl$) al 3,5% (simulando el agua de mar) y otra de bisulfito sódico ($NaHSO_3$) al 3% (simulando un entorno aún más agresivo), uno debajo de cada brazo mecánico; unos sets de bombillas enfocadas a las probetas para favorecer el secado y, para coordinarlo todo, una unidad programable que repite cíclicamente un movimiento de 1 h. en el que sumerge las probetas 15 minutos, las escurre 30 minutos, las ilumina 10 minutos y las escurre 5 minutos más.



Fig. 8.22. Imágenes del robot automatizado del grupo IMEM.

Debido a la naturaleza cualitativa de los ensayos, éstos han consistido en el análisis visual de la degradación de los recubrimientos para cada una de las dos disoluciones planteadas mediante el seguimiento diario de las probetas situadas en los brazos extensibles del robot.

Así pues, para valorar el estado y calidad de los recubrimientos de PEDOT, de partida se han tomado fotografías de todas las probetas de ensayo de los 5 recubrimientos evaluados, se han montado en los brazos extensibles del robot para cada una de las dos disoluciones iniciando el ciclo automatizado y se ha seguido la evolución del deterioro documentándolo

diariamente mediante fotografías hasta dar por finalizado el ensayo a los 14 días para la disolución de cloruro de sodio y 7 días para la disolución de bisulfito sódico.

Las fotografías de la figura 8.23. detallan la evolución de los recubrimientos para la solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5%.




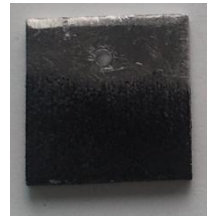





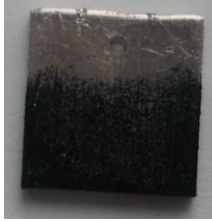





	Imagen inicial	1ª Semana	2ª Semana
<i>POLI-AI</i>			
<i>OCT 2 h</i>			
<i>OCT 24 h</i>			
<i>DODEC 2 h</i>			
<i>DODEC 24 h</i>			

Fig. 8.23. Fotografías del ensayo de corrosión acelerado de 14 días de duración para la disolución de NaCl 3,5%.

Análogamente, las fotografías de la figura 8.24. enseñan el desarrollo experimentado por los recubrimiento para la solución acuosa de bisulfito de sodio (NaHSO_3) al 3%.

Es necesario indicar que, en este caso, el ensayo se dio por concluido a la semana debido a la rápida descomposición sufrida por los recubrimientos en un medio tan corrosivo.

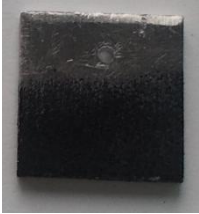



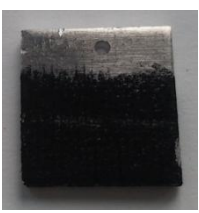



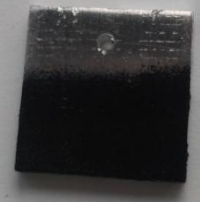

	Imagen inicial	1ª Semana
<i>POLI-AI</i>		
<i>OCT 2 h</i>		
<i>OCT 24 h</i>		
<i>DODEC 2 h</i>		
<i>DODEC 24 h</i>		

Fig. 8.24. Fotografías del ensayo de corrosión acelerado de 7 días de duración para la disolución de NaHSO_3 3%.

En primer lugar, las imágenes de la figura 8.23. muestran las fotografías de la progresión de las probetas sometidas al ensayo de corrosión acelerado, donde ya desde los primeros días el ataque del NaCl marca todas las probetas con pequeñas ampollas (*blisters*) y regueros de sal para todos los grupos de ensayo. No se aprecia diferencia entre los distintos grupos experimentales y lo único reseñable que se observa en la evolución temporal es un ligero aumento en el número y tamaño de las marcas dejadas por el ataque corrosivo.

Por otra parte, en las fotografías de la figura 8.24. se visualiza la comparación de los recubrimientos en el instante inicial de los ensayos con NaHSO₃ y lo que queda de ellos en el momento en que la prueba se da por acabada. Para todos los grupos de ensayo hubo una rápida desaparición del recubrimiento de PEDOT, seguramente, por la combinación de dos posibles causas: por un lado, la propia naturaleza física de los recubrimientos, porosos y con hendiduras que llegan a nivel de la superficie del metal, y por otro lado, la alta agresividad de un medio tan corrosivo como el que plantea el bisulfito, pudiendo penetrar hasta los cimientos de los recubrimientos estudiados debilitando su anclaje, consistencia y robustez, y esto favorecería el desprendimiento del recubrimiento. Por otro lado, llama la atención la película de óxido de aluminio, Al₂O₃, muy visible en los grupos de OCT 24 h y DODEC 24 h, presente sobre todo en la zona de aluminio desnuda de recubrimiento y formada espontáneamente por interacción con el oxígeno del aire [24].

8.3.2. Polarización de Tafel

Cuando anteriormente en el punto 4.4.2.4. se ha introducido el concepto de pasivación, la figura 4.4. mostraba una curva de polarización ideal para un metal que se pasiva. A la práctica, las curvas de polarización en casos de pasivación siguen esa misma tendencia pero pueden tomar formas distintas en función de cuál sea el metal, o incluso en función de la variación de las condiciones del medio para un mismo material.

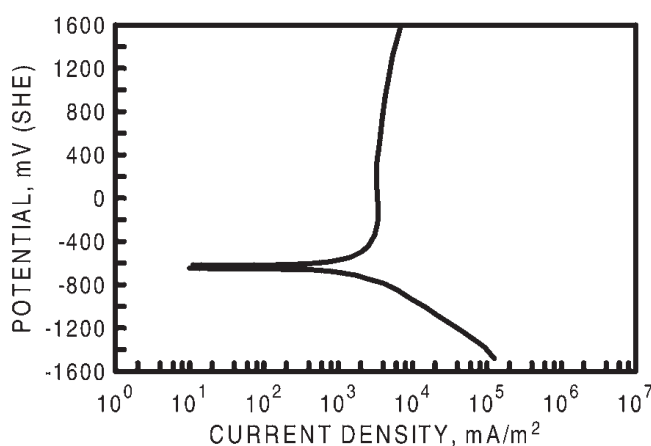


Fig. 8.25. Representación gráfica de la curva de polarización con la pasivación del aluminio en medio ácido compuesto por H₂SO₄ 1N [24].

La figura 8.25. se va a tomar como referencia para observar una posible pasivación en los gráficos de la aleación de aluminio presentados a continuación, donde se muestran los resultados obtenidos de las curvas de polarización de *Tafel* realizadas en dos medios de distinta agresividad para los recubrimientos de los ensayos.

Debido a la extrema similitud entre todas las curvas pertenecientes al mismo grupo y con el objetivo de simplificar a nivel visual la lectura de los gráficos, se ha seleccionado un perfil representativo de cada recubrimiento.

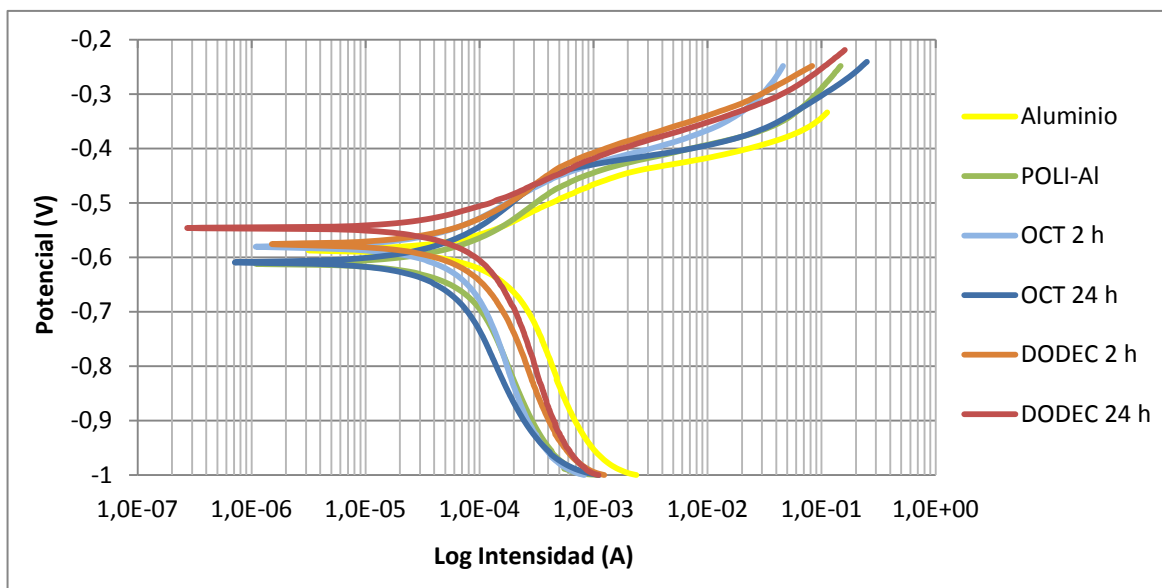


Fig. 8.26. Curvas de polarización de *Tafel* para la solución de cloruro sódico (NaCl).

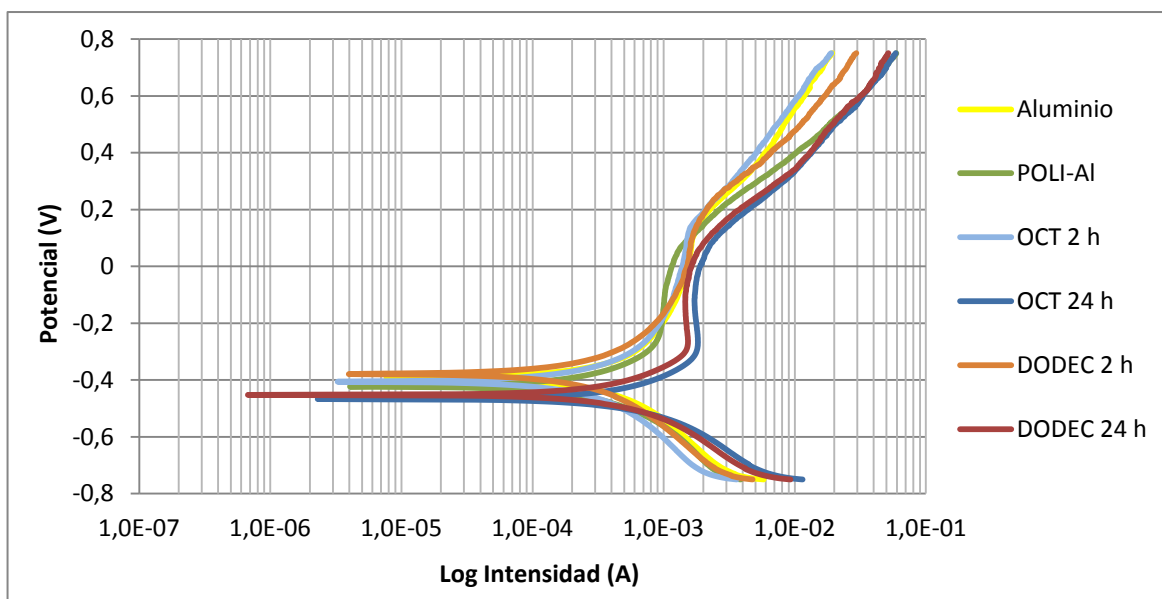


Fig. 8.27. Curvas de polarización de *Tafel* para la solución de bisulfito sódico (NaHSO₃).

En la figura 8.26. se observan los resultados obtenidos de las curvas de polarización de *Tafel* para las muestras de la aleación de aluminio 2024-T3 y los recubrimientos evaluados, en una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% de pH relativamente neutro pero que simula la agresividad del agua de mar. Prácticamente no existe diferencia alguna entre los distintos grupos experimentales, siendo los resultados muy parecidos dentro de un mismo grupo y entre grupos, mostrando un potencial de corrosión (E_{corr}) entre -0,55 y -0,62 V y una intensidad de corrosión (i_{corr}) del orden de 10^{-5} y 10^{-6} A de magnitud. En ninguna de las pruebas realizadas se llega a visualizar cierto grado de pasivación, por lo que en estas condiciones el deterioro por la corrosión siempre evoluciona.

En la figura 8.27. se pueden ver los resultados experimentales de las curvas de polarización de *Tafel* de las muestras de la aleación de aluminio 2024-T3 y los recubrimientos estudiados, en una solución más agresiva (pH ácido, aproximadamente 3) formada por bisulfito sódico (NaHSO_3) al 3%. Los potenciales de corrosión (E_{corr}) se sitúan entre los -0,38 y los -0,46 V y la intensidad de corrosión (i_{corr}) también está entre los 10^{-4} y 10^{-5} A. Pero en este caso algo llama la atención...

Dos de los grupos de ensayo (OCT 24 h y DODEC 24 h) presentan un inicio de pasivación correspondiente a la zona vertical de la curva donde la intensidad de corrosión se mantiene constante independientemente del potencial. ¿Cómo es posible que se observe protección por pasivación en la solución de bisulfito cuando no se ha observado en la otra solución menos agresiva?

En contacto con el aire, el aluminio experimenta espontáneamente la rápida formación de una película de óxido. Esta película inicial que se genera es óxido de aluminio (alúmina, Al_2O_3) y crece como consecuencia de la difusión (por el gradiente de concentraciones) de los iones de aluminio en la superficie del metal y el medio, a través de la interfaz de solución. Debido al efecto barrera de la película pasiva las reacciones anódica y catódica se inhiben.

Sin embargo, la estructura de la película de óxido es compleja tanto física como químicamente, variando de cristalina a amorfa dependiendo de las condiciones de formación, y contiene en mayor o menor grado una distribución de defectos producidos por las impurezas u otras partículas intermetálicas aleadas al sustrato de aluminio.

En contacto con el agua, los óxidos de la película se hidratan y las propiedades van cambiando a medida que el film se disuelve y desaparece, afectando en primera instancia las zonas de mayor vulnerabilidad donde la película pasiva es menos protectora, por lo que las reacciones anódica y catódica localizadas son más altas en los defectos del film.

En relación a esto, a $\text{pH} > 9$, la película de óxido se disuelve con facilidad y el metal se corroe progresivamente y en mayor grado a medida que el pH aumenta su alcalinidad. Sin

embargo, a $\text{pH} < 4$, el óxido de la película se convierte termodinámicamente en inestable, pero en general la velocidad de disolución que tiene es más pequeña, por lo que persiste más tiempo en esas soluciones acuosas. Como consecuencia, las curvas de polarización en las soluciones ácidas ocasionalmente representan el comportamiento de polarización de un pasivo preexistente debido a la película de óxido [24].

Vista la coherencia cualitativa de los resultados, ahora, de manera cuantitativa, estos han sido los datos extraídos de los ensayos de polarización de *Tafel* para los recubrimientos experimentales evaluados en las dos soluciones de estudio:

	E_{corr} (V)	I_{corr} (A)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ω)
Aluminio	-0,592	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$	$5,65 \cdot 10^{+2}$
POLI-AI	-0,616	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$5,36 \cdot 10^{+2}$
OCT 2 h	-0,586	$4,91 \cdot 10^{-5}$	$6,22 \cdot 10^{-5}$	$5,02 \cdot 10^{+2}$
OCT 24 h	-0,609	$4,69 \cdot 10^{-5}$	$5,93 \cdot 10^{-5}$	$4,48 \cdot 10^{+2}$
DODEC 2 h	-0,582	$5,27 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$	$5,21 \cdot 10^{+2}$
DODEC 24 h	-0,553	$4,82 \cdot 10^{-5}$	$6,18 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{+2}$

Tabla 8.4. Resultados obtenidos para los diferentes recubrimientos en la realización de las curvas de polarización de *Tafel* para la solución de NaCl 3,5%.

	E_{corr} (V)	I_{corr} (A)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ω)
Aluminio	-0,392	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$7,14 \cdot 10^{+1}$
POLI-AI	-0,415	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$7,56 \cdot 10^{+1}$
OCT 2 h	-0,404	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^{+1}$
OCT 24 h	-0,460	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$7,25 \cdot 10^{+1}$
DODEC 2 h	-0,381	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	$7,43 \cdot 10^{+1}$
DODEC 24 h	-0,452	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$6,92 \cdot 10^{+1}$

Tabla 8.5. Resultados obtenidos para los diferentes recubrimientos en la realización de las curvas de polarización de *Tafel* para la solución de NaHSO₃ 3%.

donde E_{corr} es el potencial de corrosión en voltios (V), I_{corr} la intensidad de corrosión en amperios (A), i_{corr} la densidad de corrosión en amperios por centímetro cuadrado (A/cm^2) y R_p la resistencia a la polarización en ohmios (Ω).

Así pues, en base a lo descrito en el punto 4.4.2.1. sobre la velocidad de corrosión, v_{corr} , definida como la cantidad de material por unidad de tiempo y de superficie que es eliminado como consecuencia del proceso corrosivo, sabiendo que además es directamente proporcional a la densidad de corrosión, i_{corr} , según la ecuación 4.22 que de nuevo se presenta aquí:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr}}{nF} \quad (\text{Ec. 8.1})$$

donde v_{corr} es la velocidad de corrosión en ($mol/m^2 \cdot s$), i_{corr} la densidad de corrosión en amperios por metro cuadrado (A/m^2), n es el número de electrones de la reacción ($mol e^- / mol$) y F la constante de Faraday ($96480 C/mol e^-$).

Se calcula la velocidad de corrosión, v_{corr} , para cada uno de los distintos grupos de ensayo en cada uno de los dos medios experimentales, tomando como valor de la densidad de corrosión, i_{corr} , la obtenida en cada experimento, siendo F el valor descrito de la constante de Faraday y asignando $n = 3$ correspondiente al número de electrones que intervienen en la reacción de oxidación del aluminio tal y como muestra la ecuación 8.2:



Para poder expresar la velocidad de corrosión (v_{corr}) de la manera tradicional, es necesario disponer del peso molecular del aluminio ($PM = 26,98 gr/mol$) y también de su densidad ($\rho = 2,7 gr/cm^3$).

De este modo, mediante los factores de conversión pertinentes, la velocidad de corrosión (v_{corr}) queda definida como la medida de la pérdida de peso expresada en miligramos por decímetro cuadrado y día (md) o en milímetros por año ($mm/año$).

A continuación se presenta un ejemplo de cálculo para el grupo Aluminio en solución de cloruro sódico al 3,5%. La misma metodología ha sido utilizada en todos los grupos experimentales para determinar las velocidades de corrosión particulares y confeccionar los resultados definitivos que se presentan en la tabla 8.6.

$$v_{corr}(\text{Aluminio, NaCl}) = \frac{7,17 \cdot 10^{-5} \left(\frac{A}{cm^2}\right) \times 10000 \left(\frac{cm^2}{m^2}\right)}{3 \left(\frac{mol e^-}{mol}\right) \times 96480 \left(\frac{C}{mol e^-}\right)} = 2,48 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2 \cdot s}$$

Y mediante factores de conversión se expresa la velocidad de corrosión en mdd ($\frac{mg}{dm^2 \cdot dia}$):

$$v_{corr} = 2,48 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2 \cdot s} \times \frac{26,98 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ gr}} \times \frac{1 \text{ m}^2}{100 \text{ dm}^2} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ dia}} = 57,75 \text{ (mdd)}$$

Del mismo modo, también se obtiene la velocidad de corrosión en $mm/año$:

$$v_{corr} = 2,48 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2 \cdot s} \times \frac{26,98 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ m}^2}{10000 \text{ cm}^2} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{2,7 \text{ gr}} \times \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} \times \frac{3600 \text{ s} \times 24 \times 365}{1 \text{ año}} = 0,78 \text{ (mm/año)}$$

Finalmente, la tabla 8.6. reúne los valores calculados de la velocidad de corrosión, v_{corr} , para todas las probetas de ensayo utilizadas en los dos medios experimentales, NaCl al 3,5% y NaHSO₃ al 3%, sin recubrimiento para el grupo Aluminio y con recubrimiento de PEDOT para los grupos POLI-AI, OCT 2 h, OCT 24 h, DODEC 2 h y DODEC 24 h, los cuatro últimos con generación de SAMs de octanotiol y dodecanotiol a distintos tiempos de inmersión.

	v_{corr} solución NaCl 3,5%		v_{corr} solución NaHSO ₃ 3%	
	(mdd) $\frac{mg}{dm^2 \cdot dia}$	$\frac{mm}{año}$	(mdd) $\frac{mg}{dm^2 \cdot dia}$	$\frac{mm}{año}$
Aluminio	57,75	0,78	146,58	1,98
POLI-AI	56,38	0,76	149,80	2,03
OCT 2 h	50,09	0,68	146,58	1,98
OCT 24 h	47,76	0,65	140,13	1,89
DODEC 2 h	52,99	0,72	144,16	1,95
DODEC 24 h	49,77	0,67	136,91	1,85

Tabla 8.6. Velocidades de corrosión calculadas para los diferentes grupos de ensayo.

Si hay algún aspecto que puede destacarse observando a primera vista las velocidades de corrosión de los distintos grupos de ensayo presentados en la tabla 8.6. este es, efectivamente, la confirmación de un mayor deterioro en las probetas de ensayo utilizadas en la solución ácida de bisulfito sódico, NaHSO₃, respecto a la progresión de la corrosión que experimentan las empleadas en la solución salina de cloruro de sodio, NaCl, que se ajusta más bien a las condiciones de un ambiente marítimo.

No cabe duda que esto era un resultado esperado. Sin embargo, sí que podría generar algún interrogante la magnitud de los valores obtenidos. ¿Eso es mucho o es poco? ¿Es coherente la velocidad de corrosión calculada con la que suelen presentar las aleaciones de aluminio?

Para dar respuesta a estas cuestiones, se presenta la siguiente tabla:

v_{corr} (mm/año)	Valoración
0,1	Prácticamente resistente
1,0	Bastante resistente
2,5 hasta 3,0	Resistencia insuficiente
> 3,0	Inútil por causas de corrosión química, térmica o mecánica

Tabla 8.7. Valoración de la estabilidad de una aleación de aluminio en función de su pérdida de masa [25].

Según la valoración proporcionada por la tabla 8.7., la totalidad de las probetas que han participado en los ensayos en NaCl al 3,5% podrían ser consideradas como bastante resistentes frente a la corrosión en este medio de estudio, independientemente de las condiciones del recubrimiento aplicado o de la aplicación del mismo.

Aun así, sí que se percibe una sutil disminución de la velocidad de corrosión en medio salino para aquellas probetas con recubrimientos de PEDOT a las que se les ha practicado la generación de una monocapa autoensamblada (SAM) con inmersión de 24 horas en alcanotioles, esto es OCT 24 h y DODEC 24 h, siendo el recubrimiento sobre SAM de octanotiol el que ha demostrado ser más eficaz en este ensayo.

En comparación con el resto de probetas, la aleación de aluminio desnuda es la que presentaría un deterioro ligeramente mayor, seguida por el grupo POLI-AI, que tiene el recubrimiento de PEDOT aplicado directamente sobre la superficie de aluminio, sin ninguna monocapa de por medio, cosa que vendría a confirmar la efectividad de las SAMs para la mejora del anclaje de los recubrimientos sobre la superficie del sustrato.

Y por último, de manera no tan significativa pero no por ello menos destacable, las velocidades de corrosión de los grupos de ensayo OCT 2 h y DODEC 2 h se sitúan en medio del rango, con tendencia a acercarse a sus homónimos de tiempo largo de inmersión, sobre todo el OCT 2 h cuya velocidad de corrosión calculada casi puede equipararse a la obtenida para el DODEC 24 h.

Ya para acabar, abordando los resultados que han sido obtenidos en los ensayos en medio ácido de NaHSO_3 al 3% puede comprobarse que, desafortunadamente, la valoración en este entorno que según la tabla 8.7. debe darse a la aleación de aluminio 2024-T3 y, por consiguiente, a los recubrimientos de PEDOT aplicados y las SAMs generadas sobre su superficie, no sería del todo satisfactoria.

En base a la información que la tabla proporciona, los grupos de ensayo evaluados no llegarían a ser considerados malos por ofrecer una resistencia insuficiente a los ataques corrosivos del bisulfito, pero tampoco su utilización quedaría justificada dado que su comportamiento dista mucho de ofrecer una buena resistencia.

Más allá de la dificultad para adaptar el material a la elevada agresividad del medio, el análisis de los recubrimientos de PEDOT aplicados, por su parte, conduce a interpretaciones diferentes en función de si éstos habían sido electrodepositados sobre monocapas autoensambladas adheridas al aluminio o directamente sobre la superficie de la aleación. Para este último caso, contrasta ver como la velocidad de corrosión del grupo POLI-AI, a pesar del recubrimiento, ha acontecido ser la menos favorable de todo el conjunto, superando la barrera de los 2 mm/año y quedando por encima del aluminio desnudo, cuyo deterioro observado ha resultado comparable al del grupo OCT 2 h con recubrimiento de PEDOT y SAM.

Aunque por otro lado, los demás recubrimientos de PEDOT sobre SAMs han logrado reducir la progresión de la corrosión, ya de por sí alta en el bisulfito, con respecto a la experimentada por el aluminio. El grupo DODEC 2 h, en contraposición al recubrimiento sobre el otro alcanotiol en tiempo corto de inmersión, ha ofrecido una leve mejoría en cuanto resistencia al deterioro se refiere.

Pero definitivamente, han sido los grupos de ensayo OCT 24 h y DODEC 24 h, con recubrimientos de PEDOT sobre monocapas autoensambladas de octanotiol y dodecanotiol, respectivamente, generadas en tiempos de inmersión de 24 horas, los que han resultado ser más resistentes a los ataques corrosivos, destacando el recubrimiento DODEC 24 h como el que mejor respuesta ha dado en las pruebas experimentales realizadas y demostrando de este modo una mayor capacidad de protección frente al avance de la corrosión en la aleación de aluminio 2024-T3 en este medio.

9. CONCLUSIONES

Respecto a las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos de PEDOT y su caracterización, las conclusiones que se extraen son las siguientes:

- Las electropolimerizaciones practicadas con perclorato de litio (LiClO_4) como dopante ofrecieron una deposición en superficie más homogénea teniendo en cuenta que, trabajando con la aleación de aluminio 2024-T3, la presencia de grumos de polímero apelmazados y poco adherentes fue inevitable.
- La utilización de *Novaclean*® como pretratamiento desengrasante y desoxidante se demostró eficaz para una concentración y tiempo de exposición bajos.
- Las pruebas de perfilometría evidenciaron la existencia de recubrimientos poco uniformes con hendiduras que penetraban a nivel de superficie del metal. En los SAMs generados con tiempos de inmersión de 24 horas pareció confirmarse un menor número de incisiones y un mayor espesor medio del recubrimiento.
- La espectroscopía infrarroja proporcionó evidencia documental de las vibraciones de los enlaces entre átomos a las longitudes de onda coherentes según la bibliografía. Se obtuvieron unos espectros de los recubrimientos muy similares y no se apreció contaminación de cualquier otro agente externo.
- La microscopía óptica permitió observar el recubrimiento de PEDOT grumoso y oscuro, junto con la presencia de posibles óxidos metálicos que podrían haberse empezado a formar en localizaciones donde la capa de recubrimiento estuviera más resquebrajada, llegando a nivel de superficie de la aleación.
- La microscopía electrónica de barrido permitió realizar un análisis EDS que determinó la existencia de cobre por encima del margen nominal para aleación de aluminio 2024-T3. Esto explicaría la presencia de los óxidos metálicos observados.
- Las micrografías tomadas por el SEM evidenciaron un crecimiento del polímero no homogéneo, formándose pequeños núcleos donde crece el recubrimiento y a partir de los cuales se extiende por la superficie, creándose una textura desigual, en algunas zonas más tupida pero en otras muy porosa y con diferentes niveles de profundidad.

Respecto a la capacidad de protección contra la corrosión del recubrimiento de PEDOT, las conclusiones que se obtienen son las siguientes:

- Los ensayos de corrosión acelerados para el NaCl al 3,5% evidenciaron la formación de pequeñas ampollas (*blisters*) y regueros de sal para todos los grupos de ensayo sin llegar a observarse diferencias significativas entre grupos más allá de la forma y tamaño de las marcas dejadas por el ataque corrosivo.
- Los ensayos de corrosión acelerados para el NaHSO₃ al 3% propiciaron la desaparición de los recubrimientos en pocos días, seguramente, por el efecto combinado de unos recubrimientos porosos y con hendiduras hasta la superficie del metal y la alta agresividad del medio, haciendo menos robusto el anclaje del recubrimiento lo que habría facilitado su desprendimiento. Por otro lado, se pudo observar la aparición de una película de óxido de aluminio, muy visible para los recubrimientos sobre SAMs de 24 horas.
- En las pruebas de polarización de *Tafel* realizadas en NaCl al 3,5%, independientemente de los recubrimientos y a pesar de la falta de indicios de pasivación en las curvas, según las velocidades de corrosión (v_{corr}) calculadas, la aleación de aluminio 2024-T3 sería, por lo general, bastante resistente en un ambiente marino. Las mínimas velocidades de corrosión (v_{corr}) se dieron en las probetas que tenían aplicados los recubrimientos de PEDOT sobre SAMs de los alcanotioles generadas en 24 horas de inmersión.
- En las pruebas de polarización de *Tafel* realizadas en NaHSO₃ al 3%, las curvas confirmaron un inicio de pasivación inestable para los recubrimientos con SAMs de 24 horas de inmersión en octanotiol y dodecanotiol, grupos que también presentaron las menores velocidades de corrosión (v_{corr}) calculadas para este medio. Este principio de pasivación resultó coherente con la película de óxido de aluminio observada en los ensayos de corrosión acelerados. Aun así, las velocidades de corrosión (v_{corr}) generales fueron superiores a las obtenidas en la solución salina. Según la bibliografía consultada, la aleación de aluminio 2024-T3, a pesar de cualquiera de los recubrimientos de ensayo, no tendría un uso justificado en el contexto de un ambiente tan agresivo.
- En términos generales, la mayoría de las pruebas realizadas sugieren que los recubrimientos de PEDOT con SAMs generadas en tiempos de inmersión prolongados en ambos alcanotioles, ofrecen una mejor capacidad de protección contra el avance de la corrosión para la aleación de aluminio 2024-T3.

10. RECOMENDACIONES FUTURAS

En un marco general, el evidente deterioro y falta de uniformidad de las probetas de aluminio de partida, ya de por sí podría suponer un inconveniente a tener en cuenta como razón que justificaría ciertos problemas de polimerización encontrados. Por esta razón las electropolimerizaciones deberían realizarse siempre sobre muestras completamente pulidas, limpias, lisas, uniformes y sin arañazos por el mecanizado.

Los recubrimientos estudiados presentaron propiedades diferentes en función del dopante aplicado al polímero conductor y de la manipulación del resto de variables del sistema en la electrodeposición. Con el objetivo de tratar de reducir más de lo que se pudo el tamaño de los grumo de polímero observados acotando al máximo las variables del sistema, en futuros proyectos se propone explorar los efectos que tendrían nuevos agentes dopantes en las electropolimerizaciones de PEDOT sobre la aleación de aluminio 2024-T3.

Tras la utilización de *Novaclean*® como pretratamiento a una concentración y tiempo de exposición bajos, en los gráficos de las cronoamperometrías pudo comprobarse una ligera mejoría en la intensidad de corriente generada por la deposición de carga sobre la aleación de aluminio. Pero también es necesario mencionar que, debido al elevado poder corrosivo de este producto y a la observación posterior en los microscopios de ciertos defectos de superficie que podrían no estar todos asociados a una mala calidad de las probetas, se propondría limitar aún más las variables de concentración y de tiempo de exposición a este pretratamiento en futuras aplicaciones.

Por lo que respecta a la formación de monocapas autoensambladas de alcanotioles, el análisis mediante el SEM reveló la existencia de una especie de “*hojas cristalinas*” muy volátiles observadas en mayor medida en los recubrimientos sobre SAMs de tiempo corto de inmersión (2 horas), por lo que se cree que deberían estar compuestas por los alcanotioles y ser el resultado de irregularidades en el mecanismo de formación de dichas SAMs. Por otro lado, en las pruebas de polarización de *Tafel*, tanto para la solución salina como la de bisulfito, las mínimas velocidades de corrosión (v_{corr}) se dieron en las probetas que tenían aplicados los recubrimientos de PEDOT sobre SAMs generadas en 24 horas de inmersión, cosa que vendría a confirmar la efectividad de las SAMs en tiempos prolongados de inmersión en alcanotioles para la mejora del anclaje de los recubrimientos sobre la superficie del sustrato. En el caso concreto de los ensayos con bisulfito, las curvas de polarización de los dos grupos con SAMs de 24 horas llegaron incluso a presentar un inicio de pasivación.

Ante estos resultados, se recomendaría optimizar la estabilización de las monocapas sobre el sustrato con tiempos de inmersión más prolongados, en futuros proyectos que investiguen el efecto de las SAMs en sistemas de recubrimientos y de protección contra la corrosión.

11. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL

El proceso de Evaluación del Impacto Ambiental (EIA) es un procedimiento administrativo científico-técnico que permite identificar y predecir qué efectos ejercerá sobre el ambiente, una actividad, obra o proyecto, cuantificándolos y ponderándolos para conducir a la toma de decisiones.

De esta manera, el objetivo de la EIA consiste en evaluar los impactos que dicha actividad, obra o proyecto pueda ocasionar sobre el equilibrio ecológico, para prevenir, controlar, mitigar y compensar los posibles perjuicios que se puedan producir sobre el medio, manteniendo la calidad de vida y la preservación de los recursos naturales.

Por lo que respecta a la realización del presente proyecto, el primer aspecto importante a tener en cuenta en la evaluación del impacto ambiental está relacionado con la generación de los residuos, por una parte en forma de sólidos, como probetas de aluminio con recubrimientos de PEDOT, y por otro lado, residuos líquidos del medio electrolito utilizado en las electropolimerizaciones, monómero sobrante, exceso de alcanotioles y restos de *Novaclear*® y sus disoluciones.

Por eso es importante destacar que la totalidad de los residuos generados como consecuencia de la docencia o la investigación realizada en el Grupo IMEM (*Innovació en Materials i Enginyeria Molecular*), son clasificados por separado en bidones de 5 y 20 litros de capacidad, diferenciándose los residuos por familias: líquidos orgánicos clorados, líquidos orgánicos no clorados, líquidos inorgánicos, plásticos, vidrios, metales y papeles y materiales absorbentes. Estos bidones se encuentran en el mismo laboratorio y, periódicamente, son enviados al punto de recogida establecido por el *Departament d'Enginyeria Química* de la UPC (*Universitat Politècnica de Catalunya*) para la gestión de su contenido.

Así pues, el solvente (acetonitrilo), el monómero (EDOT), el pretratamiento (*Novaclear*®) y los alcanotioles para la formación de SAMs (octanotiol y dodecanotiol) agotados o sobrantes han sido destinados al bidón correspondiente de residuos líquidos orgánicos no clorados, con la siguiente matización: en las electropolimerizaciones, cuando el dopante añadido a la solución del disolvente y el monómero ha sido el LiClO_4 , la disolución utilizada ha sido desechada al bidón de residuos orgánicos clorados. Sin embargo, para las electrodeposiciones realizadas inicialmente con el disolvente, el monómero y TBAPF_6 como agente dopante, la disolución después de usada fue depositada al bidón de residuos orgánicos no clorados.

Por su parte, en los ensayos de corrosión acelerados, el exceso de bisulfito sódico sobrante de la preparación de los medios experimentales ha sido depositado en el bidón de residuos líquidos inorgánicos.

En última instancia, las probetas de la aleación de aluminio con los recubrimientos de PEDOT adheridos han sido destinadas al bidón de residuos sólidos metálicos.

El siguiente aspecto significativo de la evaluación del impacto ambiental es la generación de emisiones de gases contaminantes debido al consumo energético.

Los equipos principales utilizados, su consumo energético y el tiempo de uso aproximado se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Equipo	Consumo (kW)	Tiempo de uso (h)	Total (kW·h)
Campana extractora	0,25	20	5
Estufa calefactora y de vacío	2	12	24
Potenciostato + Ordenador	0,25 + 0,13	75	28,5
<i>TOTAL</i>			57,5 \approx 58

Tabla 11.1. Consumo energético calculado en función de los equipos principales y según el tiempo de uso aproximado.

El Observatorio de la Electricidad, en su boletín de Febrero de 2015, establece el ratio de generación de emisiones en función del consumo eléctrico [26].

En base a ello, la producción de gases contaminantes estimados en la realización del presente proyecto se muestra a continuación:

Consumo (kW·h)	Emisiones / Consumo	Total
58	0,160 kg / kW·h CO_2	9,28 \approx 10 kg de CO_2
58	0,357 g / kW·h SO_2	20,71 \approx 21 g de SO_2
58	0,247 g / kW·h NO_x	14,33 \approx 15 g de NO_x

Tabla 11.2. Emisiones totales generadas a lo largo de la realización del presente proyecto.

Finalmente, el último punto importante en la evaluación del impacto ambiental es la relación de beneficios y perjuicios del sistema antes y después de la aplicación de la actividad.

En el presente proyecto se aplica un recubrimiento a una aleación de aluminio para mejorar la protección contra la corrosión que ofrece dicha aleación de aluminio desnuda.

Para conseguir eso, en primero lugar, el pretratamiento químico superficial con *Novaclean*®, aplicado previamente a la electrodeposición del polímero conductor, genera el propio producto como residuo así como disoluciones del mismo, que deben ser desechadas como aguas residuales. Aunque algunos productos de esta formulación pueden ser biodegradables, las aguas residuales requieren tratamiento antes de ser liberadas al medio ambiente o reutilizadas. No se conoce la formulación completa del producto ni su proceso de producción, pero los componentes principales pueden presentar efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente, de acuerdo con la ficha que del mismo se ha presentado en el apartado 7.1.4. de esta memoria.

Del mismo modo, a raíz de la utilización de alcanotioles (octanotiol y dodecanotiol) para la formación de SAMs, también se generan los propios productos como residuos. Como consideración especial para los alcanotioles, también conocidos como mercaptanos, hay que destacar que siempre deben manipularse dentro de la campana extractora como consecuencia del fuerte olor que emiten y que, de no hacerlo, podría resultar molesto para el resto de personas en un ambiente confinado y con ventilación reducida como es un laboratorio. Tras su uso, como ya se ha mencionado, las soluciones han sido debidamente desechadas en el bidón de residuos líquidos orgánicos no clorados.

Por otro lado, la obtención y aplicación de PEDOT implica la generación de residuos en forma de consumo energético en el proceso de electropolimerización, así como residuos procedentes de la producción del monómero. La obtención de polímero mediante electropolimerización consume $4,45 \cdot 10^{-6}$ kW·h, generando 0,71 mg de CO_2 , 1,59 μ g de SO_2 y 1,10 μ g de NO_x por metro cuadrado de recubrimiento. La aplicación del polímero genera residuos en forma de exceso de EDOT, un producto tóxico y nocivo para personas y medio ambiente que debe tratarse con materiales absorbentes y depositarse en contenedores de residuos para su posterior eliminación de acuerdo con las normativas vigentes.

Para terminar, la aplicación del recubrimiento sobre la aleación de aluminio tiene como finalidad un aumento de la durabilidad del sistema, espaciando en el tiempo la sustitución del material y reduciendo las pérdidas y costes (directos e indirectos) derivados de la corrosión. Cumpliendo con el objetivo, no sólo se consigue minimizar la obtención de residuos metálicos y, por consiguiente, el consumo de aluminio, sino que también se aminoran los residuos materiales y energéticos relacionados con su proceso de producción y transformación.

12. PRESUPUESTO

	Concepto	Ud. o Tiempo	Precio unitario (€)	Coste (€)
<i>Equipo</i>	Ordenador	1	1000	1000
	Software	1	2200	2200
	Potenciostato	1	4200	4200
	Celda electroquímica	2	900	1800
<i>Productos</i>	EDOT	2	84,60	169
	Acetonitrilo	2	71,12	142
	Octanotiol	1	37,88	38
	Dodecanotiol	1	42,65	43
	Novaclean®	1	30	30
	Bisulfito sódico	1	19,60	20
	Aluminio 2024-T3	150	0,16	24
<i>Instrumentación</i>	Perfilometría	4	22	88
	Espectroscopía IR	5	16	80
	Microscopía óptica	4	19	76
	Microscopía SEM	5	160	800
<i>R.R.H.H.</i>	Documentación	40	15	600
	Experimentación	325	15	4875
	Análisis resultados	50	15	750
	Confección memoria	130	15	1950
TOTAL PREVIO				18884
IMPREVISTOS (10%)				1888
SUBTOTAL				20773
OVERHEAD UPC (17,7%)				3677
IVA (21%)				4362
TOTAL				28812 ≈ 29000

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al director de mi proyecto, el Sr. José Ignacio Iribarren, toda la atención y dedicación prestada. Hemos compartido buenos momentos y siempre me ha enseñado y aconsejado estupendamente y con mucha amabilidad. Gracias Iñaki.

También deseo agradecer todo el apoyo recibido por el grupo IMEM (*Innovació en Materials i Enginyeria Molecular*), por la buena acogida y por poner a mi disposición todo cuanto he necesitado para la realización de este proyecto, y en especial a la profesora Elaine Armelin, quien también me ha guiado y ayudado a resolver mis dudas.

Dentro del grupo IMEM, además, gracias a todos los compañeros del laboratorio por los consejos y la grata compañía, en particular a M. Mar Pérez, Silvana Maione, Neudys González, Anna Puiggalí y Marc Català.

A su vez, quiero expresar mi gratitud al CRnE (*Centre de Reserca en Nanoenginyeria*) y a sus técnicos, Trifon Trifonov y Monste Domínguez, por sus explicaciones y la utilización de sus equipos e instalaciones para mi investigación.

Por otro lado, deseo dar las gracias a toda mi familia, en especial a mis padres, Jesús Conchello y M^a Àngels Cases, a mi hermano Javi Conchello y a mi “*dina*” María Conchello. Siempre he sentido vuestro apoyo incondicional desde la distancia y sin vosotros nada de esto hubiera sucedido jamás. Os quiero.

Igualmente, agradezco la total y absoluta confianza y fe en mí de mi pareja, Sandra Gracia, a quien quiero y admiro profundamente, que siempre ha estado ahí para levantarme el ánimo en los momentos más difíciles. Y también a toda su familia, padres Salvador Gracia y Rosa Chopo, mi “*kuñao*” David Gracia y gente de Estercuel.

Finalmente, a mis amigos de la universidad gracias por el interés en mi trabajo y a mis amigos de toda la vida, tanto de Xerta como de La Portellada, gracias por conseguir arrancarme siempre una sonrisa y estar a mi lado compartiendo momentos inolvidables.

Gracias a todos.

TONI CONCHELLO CASES



BIBLIOGRAFÍA

Referencias bibliográficas

- [1] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE). *Corrosion Standard Terminology Definitions Glossary*.
[http://www.nace.org/StarterApps/Wiki/Dynamic.aspx?id=1923&__taxonomyid=258, 9 de enero de 2015]
- [2] EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION. WORKING PARTY 7: CORROSION EDUCATION. *Definition of corrosion*.
[<http://www.efcw.org/Working+Parties/WP+Corrosion+Education/Definition+of+Corrosion.html>, 9 de enero de 2015].
- [3] BILURBINA, L., LIESA F., IRIBARREN, J. I. *Corrosión y protección*. Barcelona, Ediciones UPC, 2003. p. 15-37
- [4] CALLISTER, W. D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Vol. 2, Editorial Reverté: 2003, p. 566-605.
- [5] OTERO, E. *Corrosión y degradación de materiales*. Madrid, Editorial Síntesis, 1997, p. 34-39.
- [6] MARCUS, P., OUDAR, J. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. Nueva York, Editorial Dekker Inc., p. 2-10.
- [7] CARBAJAL, M.,D. *Plásticos que conducen la electricidad*. Avance y Progreso, Vol. 20, 2000, p. 43-45.
- [8] ARMELIN, E., IRIBARREN, J. I., CASANOVAS, J., LIESA, F., ALEMÁN, C. *Polímeros conductores con aplicaciones biomédicas y biotecnológicas*. *Química e industria*, Vol. 51, 2004, p. 13-20.
- [9] CASANOVAS, J., ALEMÁN, C. *Introducción a la ciencia de los materiales*. Barcelona, Editorial Cálamo, 2002, p. 241-249.
- [10] STENGER-SMITH, J., D. *Intrinsically electrically conducting polymers: synthesis, characterization and their applications*. *Progress in polymer science*, 1998, 23, p.57-58.

- [11] CHANDTASEKHAR, P. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach*. U.S.A, 1999
- [12] HUFNAGEL, W. *Manual del aluminio*. Editorial Reverté: 1992, 2ª Ed, p. 6-20.
- [13] TOTTEN, G., E., SCOTT MACKENZIE, D. *Handbook of Aluminum, Volume 2 Alloy Production and Materials Manufacturing*. New York, CRC Press, 2003, p. 423-436.
- [14] THE ALUMINUM ASSOCIATION. *International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys*. Arlington, The Aluminum Association Inc., 2009, p. 3-16.
- [http://www.aluminum.org/Content/NavigationMenu/TheIndustry/IndustryStandards/Teal_Sheets.pdf, 12 de febrero de 2015].
- [15] KAUFMAN, J. G. *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers*. ASM International, Ohio, 2000, p. 45.
- [16] BAUCCIO, M. *ASM Metals Reference Book*. Ohio, ASM International, 1993, p. 414.
- [17] HENKEL S.A., Alemania, República federal de. *Fiche de données de sécurité selon au règlement (CE) n° 1907/2006*. Düsseldorf, 2013, p. 3-6.
- [http://bluemsds.tdgmmond.be/files/msds/FR_FR_453341_4.0.PDF, 19 de febrero de 2015].
- [18] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. CENTRE DE RECERCA EN NANOENGINYERIA. *Infraestructura del CRnE*. Barcelona, 2014.
- [http://www.upc.edu/crne/infraestructura/infraestructura-del-crne?set_language=ca, 26 de febrero de 2015].
- [19] SUNDFORS, F., GUSTAFSSON, H., KVARNSTROM, C., IVASKA, A. *Characterisation of the aluminium-electropolymerised poly(3,4-ethylenedioxythiophene) system*. *Journal Solid State Electrochemistry*, 2010, 14, p.1185-1195.
- [20] GUSTAFSSON, H., KVARNSTROM, C., IVASKA, A. *Comparative study of n-doping and p-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesised on aluminium. Thin solid films*. *Journal-Elsevier*, 2008, 517, p. 474-478
- [21] ARADILLA, D., IRIBARREN, J. I., ALEMÁN, C., ESTRANY, F., FERREIRA, C. A., AZAMBUJA, D. *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on self-assembled alkanethiol monolayers for corrosion protection*. *Polymer Chemistry*, 2011, 2, p. 2548-2556.

[22] SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS. *FTIR Database*.

[http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, 12 de marzo de 2015]

[23] BHANDARI, S., DEEPA, M., SRIVASTAVA, A. K., KANT, R. *Post-polymerization functionalization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films by 1-fluoro-2-nitro-4-azidobenzene: electrochromism and redox behavior*. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, p. 2336-2348.

[24] STANSBURI, E.E., BUCHANAN, R.A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM International, Materials Park, Ohio, 2000.

[25] HUFNAGEL, W. *Manual del aluminio*. Editorial Reverté: 1992, 2ª Ed, p. 183.

[26] WWF ESPAÑA. OBSERVATORIO DE LA ELECTRICIDAD. *Observatorio de la electricidad, Febrero 2015*. Madrid, 2015.

[http://awsassets.wwf.es/downloads/oe_feb_2015.pdf, 19 de marzo de 2015].

Bibliografía complementaria

GOMEZ, F. C., ALCARAZ, D. J. *Manual básico de corrosión para ingenieros*. Murcia, Universidad de Murcia, 2004.

MOLERA, P. *Metales resistentes a la corrosión*. Barcelona, Marcombo, 1990.

PANCORBO, F. *Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en edificación*. Barcelona, Marcombo Ediciones técnicas, 2011.

DAVIS, J., R. *ASM Specialty Handbook: "Aluminum and Aluminum Alloys"*. Ohio, ASM International, 1993.

COSNIER, S., KARYAKIN, A. *Electropolymerization: Concepts, materials and applications*. Weinheim, John Wiley & Sons, 2010.

CATALÀ DE HARO, M. *Proyecto Final de Carrera: Caracterización y ensayos de corrosión del aluminio AA2024-T3 recubierto con polianilina como polímero conductor*. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2014.

ARADILLA ZAPATA, D. *Proyecto Final de Carrera: Desarrollo de sistemas altamente electroactivos a partir de polímeros conductores convencionales*. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2008.