

## Resumen

El presente proyecto estudia las propiedades físicas y químicas de un recubrimiento de polianilina, sobre aluminio AA2024-T3, una aleación de aluminio muy utilizada en la industria, el sector de la aviación y el aeroespacial. La polianilina es un polímero conductor con muchas aplicaciones dentro de los campos tecnológico y biológico, y también actúa como potente protector contra la corrosión. Además, se analizarán los efectos, sobre las propiedades de dicho recubrimiento del *Novaclean*®, un desengrasante y desoxidante ácido de la compañía *Henkel* S.A., utilizado como pretratamiento superficial en la síntesis del polímero para la mejora de la polimerización y la protección contra la corrosión del recubrimiento.

La primera parte del proyecto consiste en el estudio de la síntesis del polímero conductor por vía electroquímica. Para ello, se lleva a cabo una evaluación de los principales métodos de electropolimerización de anilina sobre aluminio y una optimización de los parámetros enfocada a la presente aplicación. Además, también se estudian las condiciones del pretratamiento de *Novaclean*® y se ajustan para proporcionar una potenciación de la síntesis del recubrimiento.

En la segunda fase, se realiza el análisis y caracterización del recubrimiento. Para estudiar las características físicas y químicas del recubrimiento de polímero conductor, se emplean dos técnicas espectroscópicas, la infrarroja de transformada de Fourier (IR-TF o FTIR por sus siglas en inglés) y la ultravioleta-visible (UV-Vis); dos técnicas microscópicas, la óptica y la electrónica de barrido (SEM); y, la perfilometría.

En la tercera y última fase, se estudia la capacidad de protección contra la corrosión del recubrimiento y la eficiencia del pretratamiento. Se observarán dichas propiedades desde dos ángulos, uno cualitativo realizándose ensayos de corrosión acelerados en un robot automatizado y uno cuantitativo en el que se utilizan las técnicas de Polarización de *Tafel* y resistencia a la polarización para medir el potencial, la intensidad y la velocidad de corrosión.

Los resultados del presente proyecto no han sido satisfactorios. Aunque el pretratamiento mejora los resultados del recubrimiento de polianilina, éste no aporta protección contra la corrosión adicional al aluminio. Además, debido a la aparición de un repentino problema de causa desconocida en la polimerización, no se ha podido completar el ensayo cuantitativo mediante las técnicas de Polarización de *Tafel* y resistencia a la polarización.



# Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>3</b>
<b>1. GLOSARIO</b>	<b>7</b>
<b>2. PREFACIO</b>	<b>9</b>
<b>3. INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
3.1. Objetivos del proyecto	11
3.2. Alcance del proyecto	11
<b>4. CORROSIÓN</b>	<b>13</b>
4.1. Tipos de corrosión	13
4.1.1. Corrosión seca o directa a alta temperatura	13
4.1.2. Corrosión húmeda o electroquímica	14
4.2. Cinética de la corrosión	15
4.2.1. Velocidad de corrosión	15
4.2.2. Polarización	15
4.2.3. Pasivación	16
4.2.4. Diagrama de Evans	17
4.3. Protección contra la corrosión	17
4.3.1. Adecuación de los materiales	17
4.3.2. Modificación del diseño	18
4.3.3. Modificación del medio agresivo	18
4.3.4. Protección anódica	18
4.3.5. Protección catódica	18
4.3.6. Recubrimientos protectores	19
<b>5. POLÍMEROS CONDUCTORES</b>	<b>21</b>
5.1. Clasificación de los polímeros conductores	22
5.2. Conductividad eléctrica	22
5.2.1. Teoría de bandas	23
5.2.2. Dopado	24
5.3. Aplicaciones de los polímeros conductores	26
<b>6. COMPONENTES</b>	<b>27</b>
6.1. Polianilina	27
6.1.1. Estados de oxidación	27

6.1.2.	Conductividad de la polianilina .....	29
6.1.3.	Electropolimerización de la anilina .....	30
6.2.	Aluminio.....	32
6.2.1.	Aluminio puro .....	32
6.2.2.	Aleaciones de aluminio .....	33
6.2.3.	Clasificación de las aleaciones de aluminio .....	33
6.2.4.	Corrosión del aluminio .....	36
6.2.5.	Aluminio AA2024-T3 .....	37
6.3.	Novaclean® .....	38
<b>7.</b>	<b>TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS</b> .....	<b>40</b>
7.1.	Electropolimerización .....	40
7.2.	Cronoamperometría.....	41
7.3.	Polarización de <i>Tafel</i> .....	42
7.4.	Resistencia de polarización .....	43
<b>8.</b>	<b>INSTRUMENTAL</b> .....	<b>45</b>
8.1.	Celda electroquímica.....	45
8.2.	Electrodos .....	46
8.3.	Potenciostato-galvanostato .....	47
<b>9.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>48</b>
9.1.	Material, reactivos e instrumentación .....	48
9.2.	Seguridad.....	52
9.3.	Medio ambiente .....	52
9.4.	Procedimiento experimental.....	52
<b>10.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>56</b>
10.1.	Síntesis.....	56
10.1.1.	Electropolimerización .....	56
10.1.2.	Pretratamiento .....	59
10.2.	Caracterización .....	62
10.2.1.	Perfilometría .....	62
10.2.2.	Espectroscopia infrarroja .....	64
10.2.3.	Espectroscopia ultravioleta-visible .....	68
10.2.4.	Microscopia óptica .....	70
10.2.5.	Microscopia electrónica de barrido.....	74
10.3.	Ensayos de corrosión .....	79
10.3.1.	Ensayo de corrosión acelerado .....	79
10.3.2.	Polarización de <i>Tafel</i> .....	83

10.3.3. Resistencia de polarización .....	84
10.4. Problema de polimerización.....	85
<b>11. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL _____</b>	<b>87</b>
<b>12. PRESUPUESTO _____</b>	<b>89</b>
<b>13. CONCLUSIONES _____</b>	<b>91</b>
<b>14. AGRADECIMIENTOS _____</b>	<b>93</b>
<b>15. BIBLIOGRAFÍA _____</b>	<b>95</b>
Referencias bibliográficas .....	95
Bibliografía complementaria .....	97



# 1. Glosario

Término	Descripción	Unidades
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>	-
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	-
E	Potencial eléctrico	Voltio [V]
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosión	$E^0$ Potencial de equilibrio
$E_f$	Potencial de <i>Flade</i>	$E_f^0$ Potencial de <i>Flade</i> de equilibrio
$E_C$	Potencial catódico	$E_{\text{polim}}$ Potencial de polimerización
$E_A$	Potencial anódico	$\Delta E$ Incremento de Potencial
R	Resistencia eléctrica	Ohmio [ $\Omega$ ]
I	Intensidad de corriente eléctrica	Ampere [A]
$i_c$	Corriente capacitiva	$i_f$ Corriente farádica
$l$	Longitud	Metro [m]
A	Área o Sección	Metro cuadrado [m <sup>2</sup> ]
t	Tiempo	Segundo [s]
Q	Carga eléctrica	Coulomb [C]
$Q_{\text{polim}}$	Carga de polimerización	
i	Densidad de corriente eléctrica	A/m <sup>2</sup>
$i_{\text{corr}}$	Densidad de corrosión	
n	Número de electrones de la reacción	mol e <sup>-</sup>
F	Constante de <i>Faraday</i>	96480 C
$v_{\text{corr}}$	Velocidad de corrosión	mol/m <sup>2</sup> ·s

$\eta$	Polarización	V
$\eta_A$	Polarización por activación	
$\eta_C$	Polarización por concentración	
$\eta_R$	Polarización por resistencia	
pH	Potencial de hidrógeno	-
G	Conductancia eléctrica	Siemens [S]
$\rho$	Resistividad o resistencia eléctrica específica	$\Omega/m$
$\sigma$	Conductividad	S/m
$\mu$	Movilidad de los electrones	$m^2/V \cdot s$
e	Carga del electrón	$1,602 \cdot 10^{-19} C$
PAni	Polianilina	-
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i>	-
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i>	-
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>	-
D	Coeficiente 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	-
SEM	<i>Scanning Electron Microscope/Microscopy</i>	-
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>	-
UV-Vis	Ultravioleta-visible (Espectroscopia)	-
IMEM	<i>Innovació en Materials i Enginyeria Molecular</i>	-



## 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) desarrolla una línea de investigación relacionada con el estudio de nuevas formulaciones anticorrosivas para la protección de acero y aluminio, con énfasis en el estudio de la corrosión.

Una de las principales técnicas en la formulación de recubrimientos y pinturas que ofrezcan protección contra la corrosión consiste en el uso de polímeros conductores. Sus orígenes se remontan a 1997, cuando un estudiante del Instituto Tecnológico de Tokio dirigido por el Dr. *Hideki Shirakawa*, cometió un error mientras trabajaba con poliacetileno, agregando mil veces más catalizador (yodo) del requerido en las instrucciones. Dicho error, generó grandes cambios en la estructura del polímero resultante obteniéndose una conductividad eléctrica mil millones de veces superior a la esperada, siendo el nuevo valor comparable al de los metales orgánicos. Este descubrimiento llevó a una colaboración con los investigadores *Alan MacDiarmid* y *Alan Heeger*, la publicación por la cual se les concedió el Premio Nobel de Química en el año 2000. Desde entonces el campo de los polímeros conductores ha experimentado un avance increíble, siendo la polianilina uno de los polímeros conductores más estudiados, debido a su conductividad, la existencia de diferentes formas de oxidación, su gran estabilidad y la facilidad de síntesis permitiendo aplicaciones que van desde la protección contra la corrosión, las membranas inteligentes, los biosensores y las LED's hasta las aplicaciones militares.

En el presente proyecto y a través del Grupo IMEM (*Innovació en Materials i Enginyeria Molecular*) del *Departament d'Enginyeria Química* de la ETSEIB (Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona) se pretende ampliar los conocimientos de la aplicación de la polianilina como protección contra la corrosión.



## 3. Introducción

### 3.1. Objetivos del proyecto

En el presente proyecto se pretende evaluar las propiedades generales y la capacidad de protección contra la corrosión de un recubrimiento de polianilina sobre aluminio AA2024-T3 y analizar las variaciones que se producen en sus propiedades al introducir en la síntesis del polímero un pretratamiento de la superficie del aluminio con Novaclean®. Los principales objetivos se describen a continuación:

- Determinar un método experimental de generación electroquímica de polianilina, a partir del monómero, sobre aluminio AA2024-T3 compatible con la aplicación de un pretratamiento de Novaclean®.
- Estudiar y comparar las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos de polímero obtenidos.
- Estudiar y comparar la capacidad de protección contra la corrosión de los recubrimientos de polímero obtenidos, definiendo la posible aplicación y las condiciones de actuación como protector contra la corrosión.

### 3.2. Alcance del proyecto

El recubrimiento empleado en el presente proyecto consiste en una capa de polianilina preparada electroquímicamente vía cronoamperometría utilizando un potencial constante de 1,25 V. Para estudiar el efecto del pretratamiento se establecen tres grupos de ensayo, e grupo de control, sin pretratamiento y dos grupos con pretratamientos distintos. Además, para analizar mejor la evolución de las propiedades del recubrimiento y el efecto del pretratamiento, se establecen tres tiempos de polimerización, dos de ellos cortando la síntesis en dos momentos clave de su desarrollo y otro dejándola avanzar hasta un estado muy avanzado, asimilable al estado estacionario. La combinación de los tres grupos de ensayo con los tres tiempos de polimerización crea un total de 9 tipos distintos de recubrimiento de polianilina. El estudio de la morfología del recubrimiento, se realiza comparando los 9 tipos de recubrimiento entre sí, mediante las técnicas de la perfilometría, la espectroscopia infrarroja, la espectroscopia ultravioleta-visible, la microscopia óptica y la microscopia electrónica de barrido. El estudio de la capacidad de protección contra la corrosión se realiza comparando los 9 tipos de recubrimiento entre sí y con el aluminio AA2024-T3 sin proteger, mediante técnicas cualitativas y cuantitativas.



## 4. CORROSIÓN

De forma intuitiva y simple se puede definir la corrosión como el ataque del entorno sobre el metal provocando un deterioro.

La definición estándar internacional de corrosión (ISO 8044:1999) dice que la corrosión es la interacción fisicoquímica entre un metal y su entorno que provoca cambios en las propiedades del metal y que normalmente llevan a la incapacidad para realizar su función, del metal, del entorno o del sistema técnico del que forman parte [1].

La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) amplía la definición anterior considerando que la corrosión es una reacción superficial irreversible de un material (metal, cerámico o polimérico) con su entorno que resulta en la consunción del material o en la disolución dentro del material de un componente del entorno. Normalmente, pero no necesariamente, la corrosión provoca efectos que van en detrimento del uso del material considerado. Los procesos exclusivamente físicos o mecánicos como la fusión o evaporación, abrasión o fractura mecánica no se engloban dentro del término corrosión [2].

El ataque, interacción o reacción con el entorno mencionados en las definiciones anteriores viene dado porque los materiales, y en especial los metales, se encuentran en la naturaleza de forma estable como especies combinadas (óxidos, sales, complejos etc.), por tanto, al ser expuestos al entorno, tienden espontáneamente a estabilizarse química y energéticamente volviendo a su estado natural combinado.

### 4.1. Tipos de corrosión

La corrosión se puede clasificar siguiendo distintos criterios: la naturaleza de la sustancia corrosiva, el mecanismo de la corrosión, la morfología del ataque, el medio que la produce o por las condiciones físicas que la motivan. A continuación se explicarán los tipos de corrosión clasificados en función de la naturaleza de la sustancia corrosiva, dado que es la clasificación más sencilla e inclusiva. Siguiendo dicho criterio, existen dos tipos de corrosión: la corrosión seca o directa a alta temperatura y la corrosión húmeda o electroquímica.

#### 4.1.1. Corrosión seca o directa a alta temperatura

Este tipo de corrosión, tiene lugar cuando el material trabaja con gases a temperaturas elevadas (en calderas, reactores, etc.). En estas condiciones no es posible tener una película conductora que pueda actuar como electrolito. De manera que la corrosión tiene lugar a través de una reacción química directa entre metal y gas (habitualmente oxígeno). El

metal suele recubrirse del producto de la oxidación y el proceso de corrosión continua por difusión.

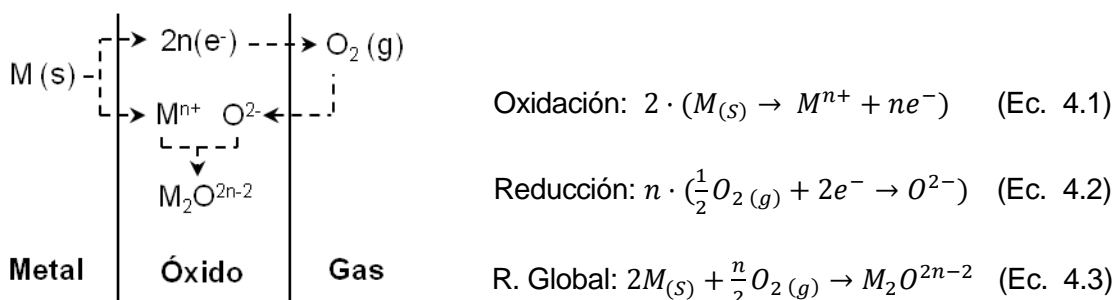


Fig. 4.1. Modelo corrosión seca

### 4.1.2. Corrosión húmeda o electroquímica

Este tipo de corrosión tiene lugar cuando dos materiales metálicos con distinto potencial eléctrico, están en contacto con un líquido conductor de la electricidad, el electrolito; este puede ser cualquier disolución salina (p. ej.: el agua de mar o la lluvia) o la humedad ambiental (atmosférica y del suelo). Por esta razón es el tipo de corrosión más extendido, apareciendo en tanques, tuberías, carcasas, barcos, etc. En el metal de mayor potencial (ánodo), se produce la oxidación debido a la tendencia de los electrones a ir hacia potenciales menores, generándose corriente eléctrica. Los cationes formados en el ánodo al pasar a la disolución, producen la corrosión, dado que parte del metal pasa a la disolución en forma de ión. El metal de menor potencial (cátodo), que permanece inmune a la corrosión, recibe los electrones dándose la reducción.

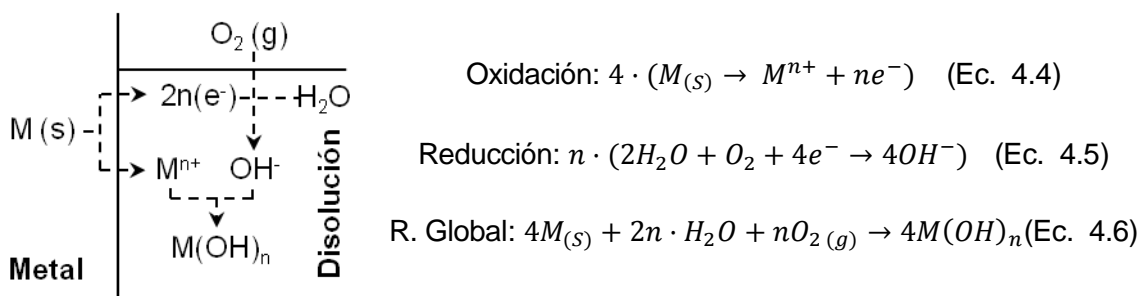


Fig. 4.2. Modelo corrosión húmeda en medio aireado.

## 4.2. Cinética de la corrosión

### 4.2.1. Velocidad de corrosión

En el estudio de la corrosión, poder prever y calcular la velocidad de corrosión es de vital importancia. Se define la velocidad de corrosión como la cantidad de material, por unidad de tiempo, que se elimina como consecuencia de la reacción; depende de la intensidad de corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo, dado que, cuanto mayor sea, mayor será la velocidad del proceso de corrosión:

$$v_{corr} = i_{corr}/nF \quad (\text{Ec. 4.7})$$

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

Las dos variables que pueden afectar la velocidad de corrosión son la resistencia eléctrica y la polarización, pero en las pilas, la proximidad de los electrodos limita la resistencia, dejando la polarización como variable principal.

### 4.2.2. Polarización

La polarización es la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos que tiene lugar en algunos metales (como el aluminio o el manganeso) al cerrarse el circuito eléctrico. La circulación de corriente altera el equilibrio previo, haciendo variar el potencial. La magnitud de la variación se la suele denominar *sobretensión* (o *sobrevoltaje* o *sobrepotencial*) y mide la diferencia entre el potencial de electrodo a una intensidad de corriente determinada y el potencial de electrodo en condiciones de equilibrio.

$$\eta = E - E^0 \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Existen tres clases de polarización: polarización de activación, polarización de concentración y polarización de resistencia.

- **Polarización por activación:** es el resultado de la barrera que supone la energía de activación para que la reacción en el electrodo tenga lugar. Se puede calcular con la siguiente ecuación descrita por *Tafel* en 1905:

$$\eta_A = \beta \cdot \log(i/i_0) \quad (\text{Ec. 4.9})$$

$i_0$  es la densidad de corriente de intercambio en equilibrio.

$\beta$  pendiente de *Tafel*, donde:  $\beta > 0$  para la semireacción de oxidación

$\beta < 0$  para la semireacción de reducción.

$\beta$  e  $i_0$  son constantes para cada metal y medio y varían con la temperatura.

- **Polarización por concentración:** aparece cuando se producen cambios en la concentración del electrolito en las inmediaciones de la superficie del electrodo a causa del flujo de corriente, creándose una zona de agotamiento. Se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\eta_c = -\frac{RT}{n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (\text{Ec. 4.10})$$

$i_L$  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:** es consecuencia de la caída de tensión, debido a una resistencia elevada que se produce en las interfaces electrodo-electrolito. Se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\eta_R = I \cdot R \quad (\text{Ec. 4.11})$$

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

$I$  es la intensidad de corriente.

### 4.2.3. Pasivación

La pasivación es un proceso en que disminuye la velocidad de corrosión, debido a la acumulación, de un compuesto estable producto de la corrosión sobre el metal que se está corroyendo. Dicha acumulación actúa como una capa de barrera con el electrolito. Provocar este proceso de forma intencionada es utilizado como técnica de protección contra la corrosión en algunos metales, como por ejemplo, el anodizado del aluminio. El *Potencial de Flade* es el potencial correspondiente al restablecimiento de las condiciones activas, precede el aumento de corriente que se observa cuando un metal pasivo se despasiva; depende del pH según la ecuación siguiente:

$$E_f = E_f^0 - 0,059 \cdot pH \quad (\text{Ec. 4.12})$$



#### 4.2.4. Diagrama de Evans

En el diagrama de Evans se representa gráficamente las curvas de polarización anódica y catódica, relacionando el potencial ( $E$ ) con la densidad de corriente ( $i$ ).

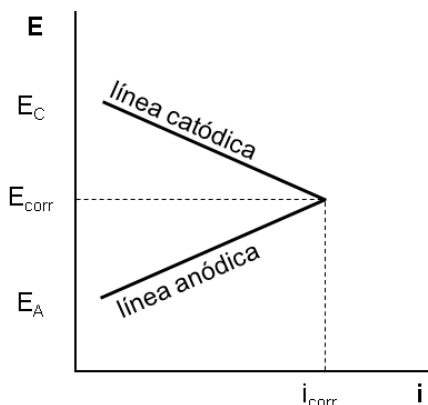


Fig. 4.3. Diagrama de Evans

En los procesos de corrosión aparece una corriente eléctrica que abandona el ánodo y se dirige al cátodo, por tanto, la corriente que abandona la zona anódica debe ser igual y de signo contrario a la corriente que llega a la zona catódica; la velocidad de oxidación anódica es igual a la velocidad de reducción catódica. Al realizar la intersección de las curvas de polarización anódica y catódica obtendremos el potencial y la densidad de corriente de corrosión; esta última, es proporcional a la velocidad de corrosión (Ec. 4.7).

### 4.3. Protección contra la corrosión

Los métodos de protección frente a la corrosión tienen por finalidad prolongar la vida útil de los materiales; los más habituales son: adecuación de los materiales, modificación del diseño, modificación del medio agresivo, protecciones catódicas o anódicas y aplicación de recubrimientos protectores.

#### 4.3.1. Adecuación de los materiales

La adecuación de los materiales es el primer paso en la protección de la corrosión, y consiste en la correcta selección de los materiales con el fin de adecuarlos a la aplicación y al medio. Esto no significa encontrar un material capaz de resistir cualquier medio, sino, conociendo el medio de trabajo, seleccionar el material más apropiado. También es importante, conocer los tratamientos u operaciones (p. ej.: soldaduras) a los que será sometido, para evitar la desprotección local. La selección de un material más adecuado no evita la necesidad de utilizar otros métodos de protección.

### **4.3.2. Modificación del diseño**

Abarca las modificaciones sobre el sistema para prevenir problemas de corrosión. Después de cumplir los requisitos técnicos del sistema (mecánicos, eléctricos, térmicos, etc.), se debe actuar sobre factores que intervienen en la corrosión: acabado superficial, ausencia de huecos innecesarios, exposición a la humedad, gradientes térmicos o de aireación, tensiones mecánicas, contactos entre distintos metales, control de los niveles de corrosión existentes, facilitar el mantenimiento y sustitución, etc.

### **4.3.3. Modificación del medio agresivo**

Este método consiste en introducir en el medio unos compuestos llamados inhibidores, 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. Los inhibidores se pueden clasificar por su mecanismo de actuación, en anódicos, catódicos o mixtos si forman una capa protectora en la zona anódica, catódica o ambas a la vez (en los procesos corrosivos electroquímicos también pueden actuar disminuyendo la conductividad entre el metal y el medio). También se pueden clasificar por la composición química: (orgánicos e inorgánicos), y en función de su aplicación. Los inhibidores actúan por: adsorción de una capa sobre la superficie metálica, formación de una capa pasiva, transformación de la capa de óxido en capa protectora o modificación de la agresividad del medio. Los inhibidores se utilizan en cantidades muy pequeñas (1% en disolución) y se puede medir su eficacia con la reducción porcentual de pérdidas de peso por corrosión que evitan.

### **4.3.4. 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 la velocidad de corrosión. Se utiliza en metales como el Titanio, Cromo, Aluminio, Magnesio, Cadmio, Hierro y Níquel con tendencia a la pasivación. La pasivación se consigue utilizando dos métodos: aleando con un metal con mayor tendencia a la pasivación, la tendencia de la aleación aumenta respecto al metal puro; y, aleando con un metal que aumente el área catódica, favoreciendo la formación de pilas de corrosión que aumentan el potencial hasta alcanzar el de pasivación.

### **4.3.5. Protección catódica**

Se basa, en la aportación de carga eléctrica negativa al 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. Así, se forma una pila galvánica en la que el ánodo auxiliar actuará de forma espontánea como ánodo de la reacción corroyéndose.

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 inviables económicamente.

#### 4.3.6. 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 el medio. Se clasifican en función del tipo de material de recubrimiento: metálicos, inorgánicos e orgánicos.

- **Recubrimientos metálicos:** en función de la manera de proteger que utilice el recubrimiento metálico, pueden ser, nobles, se utiliza un metal más noble que aquel que se quiere proteger para que pare el ataque corrosivo, y de sacrificio, donde 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, debido a las bajas constantes dieléctricas de los compuestos orgánicos. Su punto débil es la adherencia al material y la resistencia mecánica. Los dos procedimientos más utilizados son el revestimiento con planchas y el revestimiento con pinturas. Se

utilizaran planchas cuando los cambios de temperatura o la erosión podrían causar porosidad a las pinturas evitando su efecto protector.

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

En las pinturas se extiende un fluido pigmentado (pintura) hasta formar una película de poco espesor, el fluido se solidifica creando una capa sólida, impermeable, opaca y adherida. Las pinturas están formadas por un vehículo líquido, ligando más disolvente, un pigmento sólido en suspensión, que proporciona la opacidad y la impermeabilidad, y aditivos (dispersantes, secantes, catalizadores, etc.).

## 5. POLÍMEROS CONDUCTORES

La mayoría de los polímeros son pobres conductores de la electricidad debido a la ausencia de electrones libres capaces de participar en la conducción. Pero dentro de la familia de los polímeros, están los comúnmente conocidos como polímeros conductores, polímeros que tienen propiedades conductivas eléctricas similares a los metales. La conductividad de los polímeros conductores está regida por un mecanismo distinto al de los metales, esta se basa en el dopado y en la existencia de extensas cadenas de enlaces dobles conjugadas que facilitan el movimiento de electrones a lo largo de la cadena polimérica.

Este fenómeno de conductividad en polímeros se ha observado en hasta una docena de polímeros entre ellos compuestos como el poliacetileno, polipirrol, poliparafenileno y polianilina, siendo este último el polímero conductor elegido como principal componente del presente trabajo.

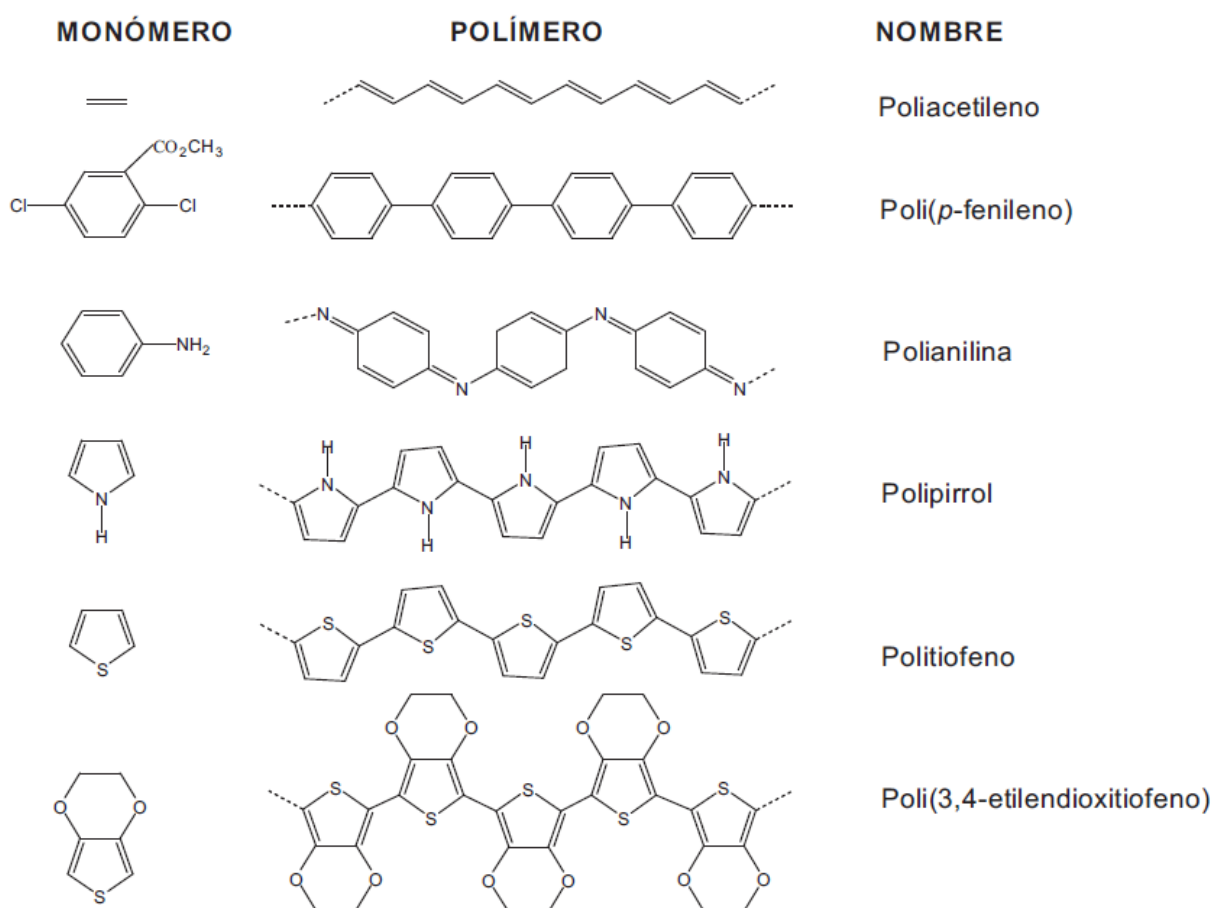


Fig. 5.1. Estructura química de algunos polímeros conductores [3].

## 5.1. Clasificación de los polímeros conductores

Los polímeros conductores o “metales orgánicos” se clasifican en tres categorías [4]:

- **Polímeros orgánicos covalentes:** es este grupo estarían todos los compuestos derivados del acetileno o polímeros heterociclos a los que se somete a un proceso de dopado. Normalmente este proceso, provoca cambios estructurales, que en el caso del poliacetileno dopado reduce su estabilidad, degradándose en presencia de aire en unas pocas horas.
- **Metal-macrocíclicos poliméricos:** este grupo está formado por complejos de metales con un sistema macrocíclico coordinado con un metal de transición, como por ejemplo: Fe, Co, Cr o Ru. Su carácter cuasi unidimensional les permite conducir electrones a lo largo de la dirección de su eje. Presentan propiedades semiconductores sin necesidad de dopado, y una gran estabilidad térmica.
- **Complejos de transferencia de carga:** definen la transferencia parcial de un electrón de una molécula dadora a una molécula aceptora formando un cristal iónico en el que los aniones o los cationes o ambos simultáneamente, sean grupos de cierta complejidad.

## 5.2. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad de un material para dejar pasar la electricidad a través de él. Viene definida a partir de la *Ley de Ohm*:

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

donde  $I$  es la intensidad de corriente, en amperios ( $A$ ) a través de un medio resistente,  $E$  es la caída de potencial, en Voltios ( $V$ ) a través del medio y  $\Omega$  es la resistencia eléctrica del medio, medida en Ohmios ( $\Omega$ ). La resistencia es proporcional a la longitud de la muestra  $l$  e inversamente proporcional a la sección  $A$  de la misma:

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

Donde  $\rho$  es la resistividad medida en ohmios por metro ( $\Omega \cdot m$ ). La inversa de la resistencia es la conductancia, medida en siemens ( $S = \Omega^{-1}$ ) y la inversa de la resistividad  $\sigma$  es la conductividad, expresada en siemens por metro ( $S/m$ ):

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

La conductividad depende de la densidad de portadores de carga y de la rapidez con que se pueden mover en un material:

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

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

En función de la facilidad o dificultad de que este fenómeno ocurra se pueden clasificar los materiales en conductores, semiconductores y aislantes.

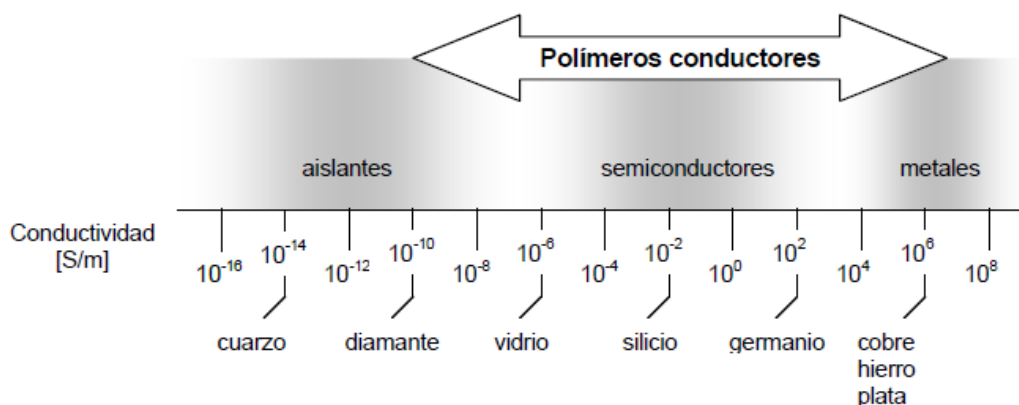


Fig. 5.2. Escala de conductividad de diversos materiales [5].

La conductividad eléctrica depende de la configuración electrónica, y es típicamente, alta en los metales y baja en los polímeros. La conductividad varía con la temperatura; normalmente, para el caso de metales u otros materiales que imitan su comportamiento, como es el caso de los polímeros conductores, la conductividad aumenta con la disminución de temperatura. En cambio, para semiconductores y aislantes el comportamiento es el contrario y generalmente la conductividad disminuye a temperaturas bajas.

### 5.2.1. Teoría de bandas

La teoría cuántica muestra que los átomos presentan niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros; sin embargo, si consideramos una gran cantidad de átomos cercanos, las funciones de onda electrónicas se solapan y la interacción entre ellos provoca que cada nivel energético se divida en un número muy grande de niveles con energías ligeramente diferentes espaciados de forma casi continua, conocidos también como bandas energéticas. Estas bandas de energía, llamadas también bandas permitidas, se encuentran separadas entre ellas por brechas en los niveles de energía, denominadas bandas prohibidas. El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido.

La conductividad eléctrica de un material depende de la facilidad de los electrones de saltar de la banda de valencia, la banda más energética ocupada por electrones, hasta la banda de conducción, la capa menos energética sin ocupar. La conductividad será mayor cuanto menor energía requieran los electrones para realizar el salto de banda.

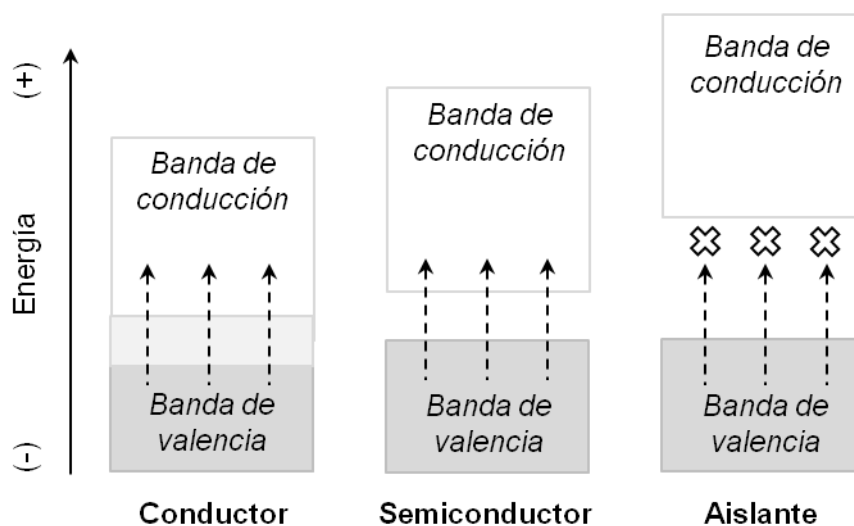


Fig. 5.3. Esquema de bandas para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

En los metales, la banda de valencia y la de conducción son prácticamente la misma. En los semiconductores, las bandas están cercanas y al excitar un electrón de valencia, se le proporciona la energía suficiente para que pase a la banda de conducción. En los aislantes, las bandas están muy separadas, y es muy difícil que ocurra el salto de banda. La conductividad aumentara si se modifican factores que otorguen energía suficiente en los electrones para realizar el salto, como por ejemplo la temperatura.

### 5.2.2. Dopado

La teoría de bandas no explica el comportamiento de los materiales orgánicos electroconductores. En estos materiales, se considera que el mecanismo dominante en el transporte de carga son los polarones y bipolarones. Estos son los términos físicos para denominar a los radicales cationes (birradicales bicatiónes en el caso de los bipolarones), parcialmente deslocalizados a lo largo de varias unidades monoméricas de un polímero.



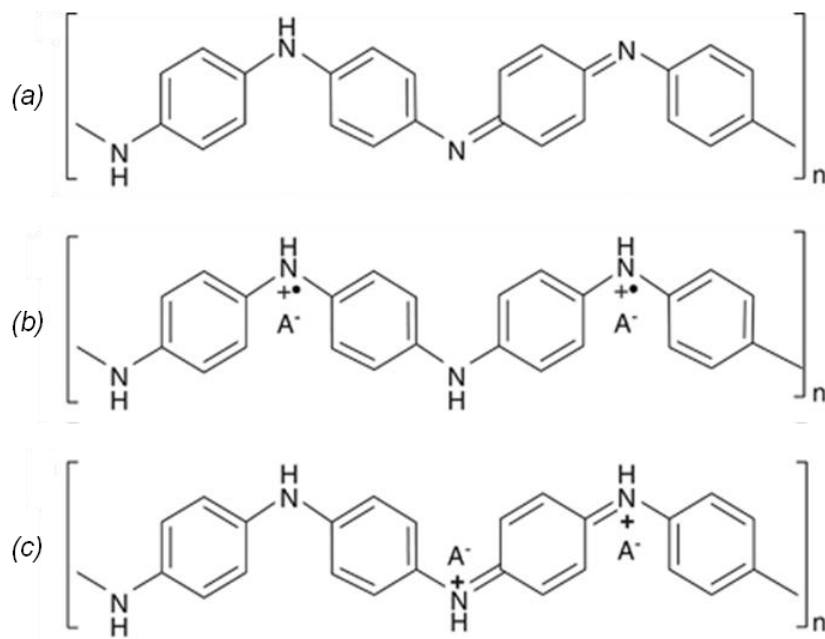


Fig. 5.4. Representación de cadena polimérica: (a) polianilina, (b) polianilina con dos polarones separados, (c) polianilina con un bipolarón [6].

Los polarones y bipolarones son complejos transmisores de carga formados mediante aditivos que aceptan o donan electrones, llamados agentes dopantes. Los polarones se producen cuando el nivel de dopado es bajo y los bipolarones cuando es mayor, son móviles de manera que se desplazan a través de la cadena.

Existen dos tipos de dopado: el dopado  $p$  que se realiza extrayendo electrones de la banda de valencia quedando la molécula cargada positivamente; y el dopado  $n$ , que se realiza cediendo electrones a la banda de conducción, quedando la molécula cargada negativamente. Un contra-ión neutraliza la carga eléctrica total de la molécula [7].

La movilidad de los polarones y bipolarones determina la conductividad, dependiendo esta de tres factores: transporte intramolecular, transporte entre cadenas y el contacto entre partículas. La combinación de factores microscópicos y macroscópicos dificulta el desarrollo de un modelo cuantitativo de la conducción.

### 5.3. Aplicaciones de los polímeros conductores

Las propiedades de los polímeros conductores como baja densidad, elevada flexibilidad y facilidad de producción, otorgan una gama de aplicaciones muy amplia y variada, a continuación se presentan algunas de ellas a modo de ejemplo [3] [8]:

- 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.

La principal aplicación de los polímeros conductores es en la que se basa el presente trabajo: la protección contra la corrosión.

## 6. COMPONENTES

En el siguiente apartado se explicarán las características esenciales de los tres principales componentes utilizados en el presente trabajo: la polianilina, el polímero conductor utilizado y analizado como protector contra la corrosión; el aluminio AA2024-T3, la aleación de aluminio que se busca proteger; y, el *Novaclean*® de *Henkel*, S.A. un desengrasante y desoxidante industrial utilizado y evaluado como pretratamiento superficial para la mejora de la electropolimerización y protección contra la corrosión de la propia anilina.

### 6.1. Polianilina

La polianilina pertenece al grupo de polímeros conductores, siendo probablemente el primer polímero conductor conocido, dado que era utilizado para colorear en la industria textil hace ya más de un siglo. Debe su popularidad a sus propiedades únicas: la existencia de diversos estados de oxidación, actividad eléctrica y óptica, bajo coste del monómero, fácil reversibilidad redox, estabilidad ambiental, etc.

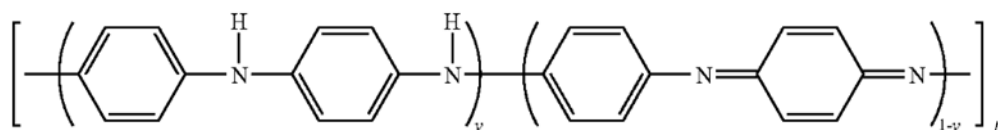


Fig. 6.1. Estructura química genérica de la polianilina [9].

#### 6.1.1. Estados de oxidación

A diferencia de otros polímeros conductores, la polianilina se puede presentar en función de su estado de oxidación en tres formas diferentes:

- **Leucoemeraldine:** forma totalmente reducida de la polianilina, conocida como *leucoemeraldine base* (LB).
- **Emeraldine:** forma medio oxidada, conocida como *emeraldine base* (EB);
- **Perningraniline:** es la forma oxidada, conocida como *perningraniline base* (PNB).

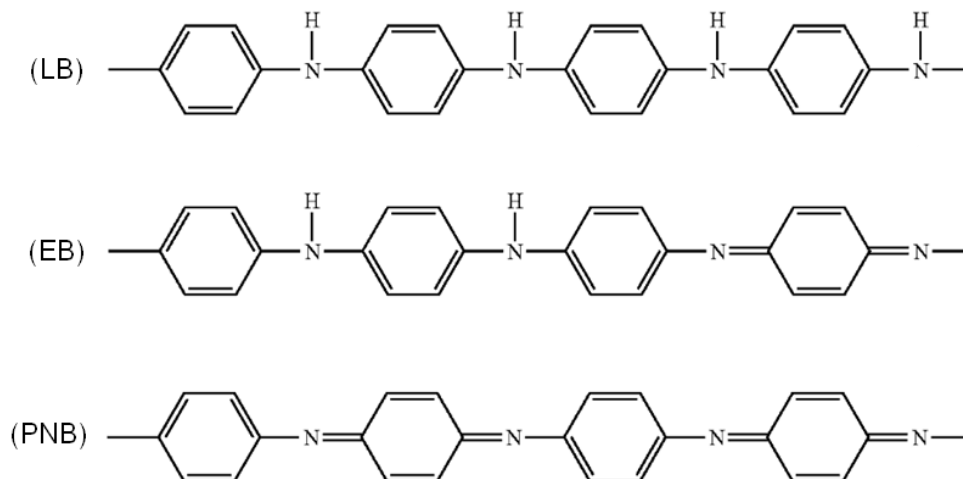


Fig. 6.2. Estructura química de los estados de oxidación de la polianilina [9].

Los estados de oxidación presentados arriba, se encuentran en su forma básica llamada *base*. La *emeraldine* y la *perningraniline* pueden doparse o protonarse para obtener la forma sal o combinada llamada *salt*. Todas las transiciones entre las distintas formas de polianilina se manifiestan con un cambio de color y conductividad.

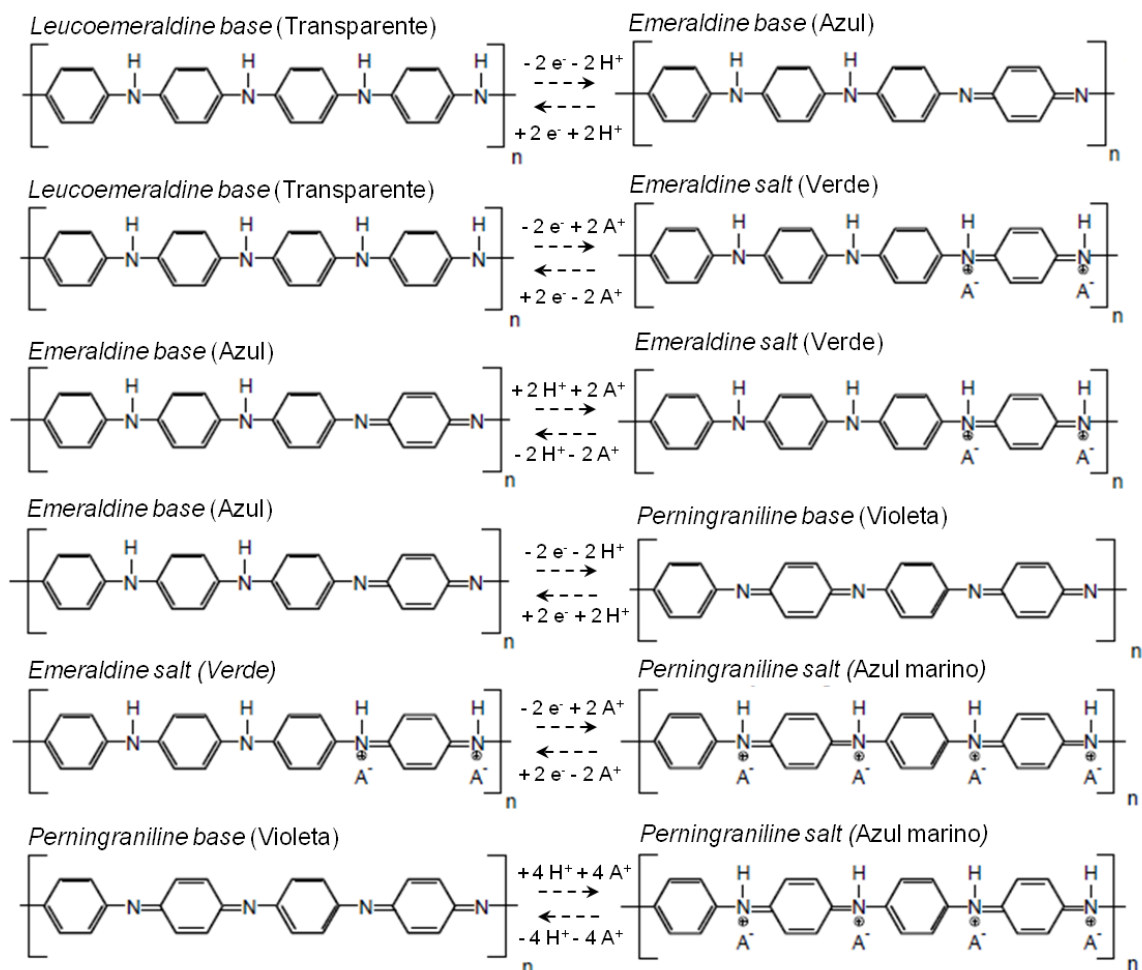


Fig. 6.3. Estructuras químicas y transiciones de las diferentes formas de la polianilina [10].

La única forma de polianilina que presenta conductividad es la *emeraldine salt* (ES), que se obtiene dopando o protonando la *emeraldine base* (EB).

### 6.1.2. Conductividad de la polianilina

Como se ha explicado anteriormente, la conductividad de los polímeros conductores depende de la creación de polarones y bipolarones y de su movilidad por la cadena polimérica. La conductividad de la polianilina es distinta a la de otros polímeros conductores, porque el átomo que participa en la formación del radical es el de nitrógeno y no el de carbono. En la *emeraldine salt* (la única forma conductora de la polianilina), los grupos *imina* (-NH=) pueden protonarse formando bipolarones, y estos, tomando electrones del anillo bencénico se disocian en forma de polarones, que se redistribuyen por la cadena polimérica. Es esta redistribución de polarones la responsable de la alta conductividad de la polianilina.

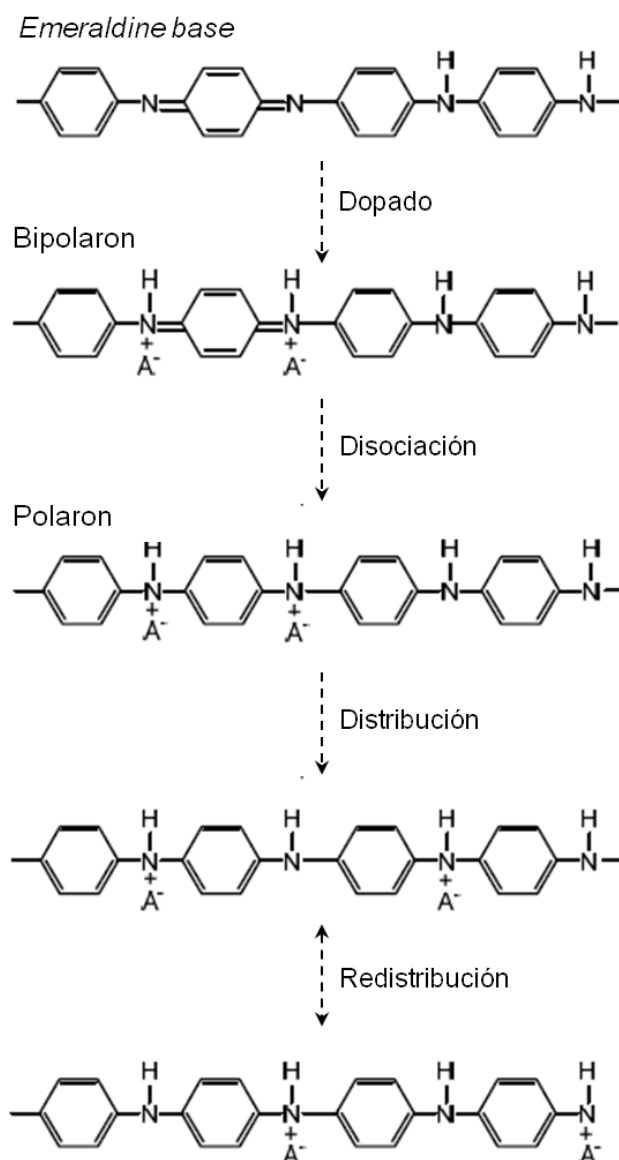


Fig. 6.4. Mecanismo de conducción de la polianilina [10].

### 6.1.3. Electropolimerización de la anilina

La electropolimerización de la anilina se divide en tres pasos: la oxidación del monómero que lleva a la formación de oligómeros; la deposición de los oligómeros por nucleación; y, la propagación de la cadena hasta la formación del polímero. En el primer paso, se forman radicales aniones de la anilina debido a la oxidación anódica de la superficie del electrodo. En el segundo paso, se da la unión de dichos aniones, con la pérdida de dos protones, formando un dímero. En el tercer paso, el dímero y la anilina se siguen oxidando formando radicales que van uniéndose y alargando la cadena hasta que un ión del electrolito, dopando al polímero, neutraliza el extremo radical.

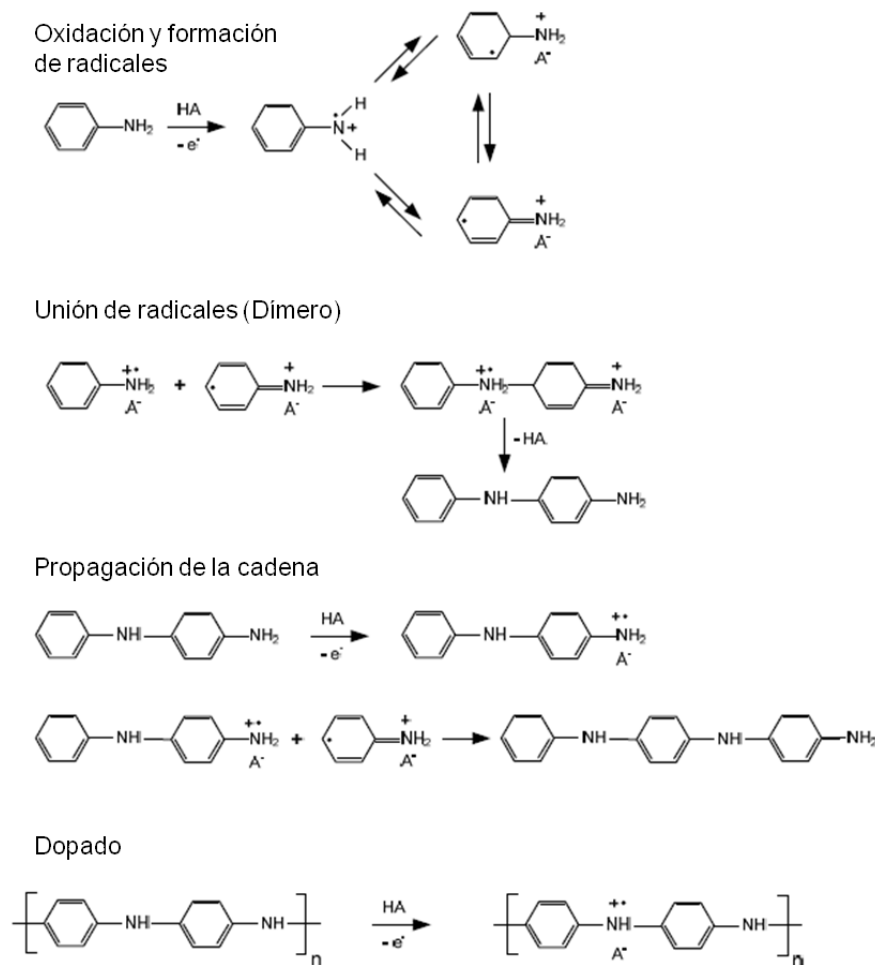


Fig. 6.5. Mecanismo de la electropolimerización de la polianilina [10].

El ión dopante, presente en el electrolito, tiene una gran influencia en el proceso de polimerización, en la morfología, en la conductividad y en la actividad electroquímica. Experimentalmente se ha confirmado que la polianilina obtenida en presencia de "iones dopantes grandes" (aquellos provenientes de ácido hidrocórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido *p*-toluensulfónico y ácido sulfosalicílico) facilitan la formación de estructuras más abiertas y voluminosas e incrementa el ratio de crecimiento del polímero durante la electropolimerización.

La electropolimerización de la anilina, es habitualmente llevada a cabo, en medio acuoso, aunque se ha estudiado también en medio no acuoso (acetonitrilo, diclorometano y nitrobenzono) y en líquidos iónicos. La electropolimerización es fácilmente realizada sobre electrodos inertes (como el platino, oro, grafito, etc.) debido a su mecanismo, pero su principal aplicación es en protección contra la corrosión en metales activos (como el acero, el cobre o el aluminio). El uso sobre metales activos presenta algunos problemas como la

disolución del polímero o la formación de una capa pasivante (no conductora), de manera que se utiliza como electrolito el ácido oxálico, el *p*-toluensulfónico o el benzoato de sodio que permiten la polimerización alterando la capa pasivante.

## 6.2. Aluminio

A principios del siglo XIX, se descubrió que la alúmina, el óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , era con un 8%, uno de los principales elementos de la corteza terrestre, haciendo del aluminio el segundo metal más abundante de la tierra. Hacia finales de siglo se desarrolló la electrólisis de la alúmina para obtener el aluminio puro. A lo largo del s. XX el uso del aluminio y sus aleaciones fue aumentando hasta sobrepasar al cobre a mediados de siglo y actualmente acercarse al nivel del hierro. Gracias a su alta conductividad eléctrica y su ligereza es utilizado tanto en el campo de la electricidad como en el de la construcción.

### 6.2.1. Aluminio puro

El aluminio puro es ligero, muy dúctil, muy buen conductor (eléctrico y térmico) y resistente a la corrosión, pero tiene muy poca resistencia mecánica. La resistencia a la corrosión proviene de su alta y rápida reactividad con el oxígeno o con el agua formando una capa pasivante de óxido. Las fases del equilibrio en el sistema agua-aluminio en función del pH y del potencial se pueden observar en el diagrama de Pourbaix.

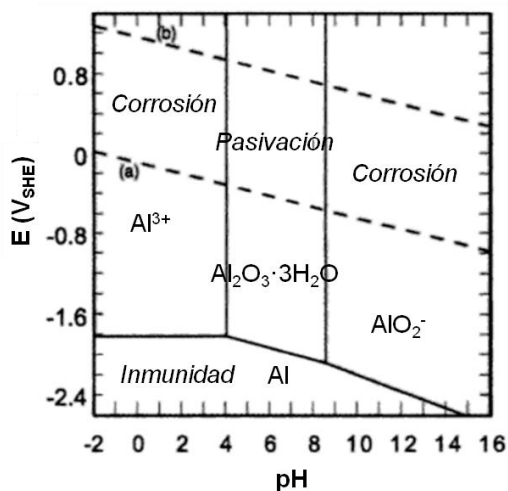


Fig. 6.6. Diagrama de Pourbaix del aluminio [11].

donde el eje de potencial se referencia respecto al electrodo de hidrogeno (*Standard Hydrogen Electrode*). Y, las líneas discontinuas (a) y (b) marcan el rango de estabilidad del agua, por debajo de (a) se reduce a hidrogeno y por encima de (b) se oxida a oxígeno.



### 6.2.2. Aleaciones de aluminio

La falta de resistencia mecánica del aluminio, puede solucionarse aleándolo con una gran variedad de elementos (cobre, zinc, silicio, etc.) y realizando el tratamiento térmico y/o mecánico adecuado. Las propiedades que otorgan los principales elementos que se usan en aleaciones de aluminio se presentan a continuación:

- **Cobre (Cu):** mejora la resistencia mecánica de la aleación a través de un mecanismo de endurecimiento por maduración formando fases meta-estables.
- **Manganeso (Mn):** aunque tiene un límite de solubilidad en aluminio del 1%, forma fases en solución sólida o como precipitados intermetálicos mejorando la resistencia mecánica de la aleación.
- **Silicio (Si):** baja el punto de fusión, mejora la fluidez e incrementa moderadamente la resistencia mecánica de la aleación. Forma un pequeño y cohesionado *clúster* en solución sólida, a partir del cual, el silicio transforma su estructura en diamante precipitando en forma de varillas o placas triangulares sobre la matriz de aluminio mejorando la resistencia mecánica de la aleación.
- **Magnesio (Mg):** forma precipitados en forma de varilla otorgando un importante incremento en la resistencia mecánica de la aleación y mejora las características del endurecimiento por deformación plástica de la aleación, especialmente en presencia de cobre y zinc.
- **Zinc (Zn):** por si solo tiene la desventaja de fisurarse en caliente, pero junto con magnesio mejora la resistencia mecánica de la aleación a través de la precipitación de una fase. La adición de cobre a una aleación de aluminio con zinc y magnesio mejora aún más las propiedades mecánicas pero con el coste de perder resistencia a la corrosión.
- **Otros:** incluye metales como el hierro, litio, estaño, titanio, níquel, cromo, 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.

### 6.2.3. 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 explicado a continuación:

<b>Aleación</b>	<b>Forjada</b>	<b>Colada</b>				
<b>(Prefijo X)</b>	Designa aleaciones experimentales durante la fase de investigación.					
<b>1º Dígito</b>	Indica el principal elemento aleado con el aluminio.					
<b>Serie</b>	1xxx	Ninguno (Al ≥ 99,0%)	Ninguno (Al ≥ 99,0%)			
	2xxx	Cobre	Cobre			
	3xxx	Manganeso	Silicio, Cobre y Magnesio			
	4xxx	Silicio	Silicio			
	5xxx	Magnesio	Magnesio			
	6xxx	Magnesio y Silicio	Por asignar			
	7xxx	Zinc	Zinc			
	8xxx	Otros (Estaño, Litio o Hierro)	Estaño			
	9xxx	Por asignar	Otros			
<b>2º Dígito</b>	<b>Serie</b>	1xxx	Control de impurezas. Aluminio natural: 10xx.	<b>Serie</b>	1xxx	Indican los decimales del porcentaje mínimo de aluminio.
		Otras	Modificación en la aleación. Aleación original: x0xx.		Otras	Sin significado físico. Identificación de la aleación.
<b>3º Dígito</b>	<b>Serie</b>	1xxx	Control de impurezas. En el grupo 10xx, indican los decimales del porcentaje mínimo de aluminio.	<b>Serie</b>	Otras	Sin significado físico. Identificación de la aleación.
<b>4º Dígito</b>		Otras	Sin significado físico. Identificación de la aleación.		Otras	Separado por un punto decimal. Indica la forma del producto: xxx.0 pieza de fundición y xxx.1 lingote.
<b>- Sufijo</b>	Indica el tipo de tratamiento térmico y/o mecánico. Se utiliza una letra mayúscula, separada de los dígitos por un guion, seguida, si aplica, de uno o más números.					
<b>F</b>	Transformada. Productos trabajados en frío, en caliente o procesos fundición sin control de temperatura ni endurecimiento por deformación.					
<b>O</b>	Recocida. Reduce la resistencia mecánica se aplica a aleaciones para mejorar la ductilidad. La O puede ir seguida de un número distinto a cero.					
<b>H</b>	Endurecida por deformación. Indica productos que han sido endurecidos.					
<b>W</b>	Tratamiento térmico de disolución. Es un tratamiento aplicable solo a aleaciones cuya resistencia mecánica varía espontáneamente a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo desde el tratamiento térmico de solución.					
<b>T</b>	Tratamiento térmico de disolución. Tratamiento aplicable a aleaciones cuya resistencia mecánica es estable durante unas pocas semanas después del tratamiento térmico.					

Tabla 6.1. Nomenclatura de la *Aluminum Association* para aleaciones de aluminio.

Las aleaciones endurecidas por deformación se identifican con una H seguida de dos o más dígitos. El primer dígito indica la secuencia de operaciones básicas:

- **H1. Solo endurecida por deformación.** Productos endurecidos por deformación sin tratamiento extra. El número adicional indica el grado de endurecimiento.
- **H2. Endurecida por deformación y recocida parcialmente.** Productos endurecidos por deformación más allá de lo necesario y luego recocido para ganar la combinación de propiedades. El número adicional indica el grado de endurecimiento remanente después del recocido.
- **H3. Endurecida por deformación y estabilizada.** Productos endurecidos por deformación con tratamiento térmico a baja temperatura. El número adicional indica el grado de endurecimiento remanente después del estabilizado.

Las aleaciones tratadas térmicamente de solución se identifican con una T, seguida de un número que indica la secuencia de operaciones básicas:

- **T1. Enfriada desde un procesado a alta temperatura y envejecida de forma natural a un estado sustancialmente estable.**
- **T2. Enfriada desde un procesado a alta temperatura, trabajada en frío y envejecida de forma natural a un estado sustancialmente estable.**
- **T3. Tratada térmicamente de solución, trabajada en frío y envejecida de forma natural a un estado sustancialmente estable.**
- **T4. Tratada térmicamente de disolución y envejecida de forma natural a un estado sustancialmente estable.**
- **T5. Enfriada desde un procesado a alta temperatura y envejecida artificialmente.**
- **T6. Tratada térmicamente de disolución y envejecida artificialmente.**
- **T7. Tratada térmicamente de disolución y sobrevejecida o estabilizada.** Tratada térmicamente más allá de la resistencia mecánica máxima para proveer características especiales contra la corrosión por fisura bajo tensión, y la corrosión por exfoliación.
- **T8. Tratada térmicamente de disolución, trabajada en frío y envejecida artificialmente.** Con trabajo en frío después del tratamiento térmico de solución, especialmente para mejorar la resistencia mecánica.
- **T9. Tratada térmicamente de disolución, envejecida artificialmente y trabajada en frío.** Con trabajo en frío después de la precipitación.
- **T10. Enfriada desde un procesado a alta temperatura, trabajada en frío y envejecida artificialmente.** Con trabajo en frío después del trabajo en caliente y el enfriamiento.

### 6.2.4. Corrosión del 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 los tratamientos 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 por grieta, la galvánica, etc.
- **Mecánica:** iniciada por un proceso físico, también existen diversas clases como la corrosión por abrasión, la por erosión, la 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.

La corrosión intergranular y por picadura son las más comunes en las aleaciones de aluminio y en especial de la aleación estudiada en sus principales aplicaciones, de manera que se explicarán con más detalle a continuación:

- **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: precipitado de una fase más activa que la aleación, o, disolución de una matriz empobrecida alrededor de un precipitado en el borde de grano más noble.

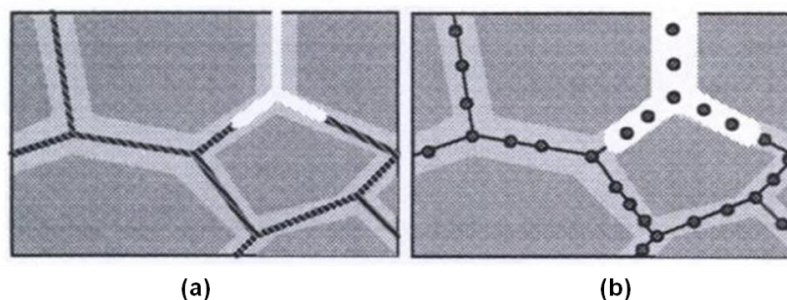


Fig. 6.7. Diagrama de la corrosión intergranular: (a) precipitado de una fase más activa, (b) disolución de una matriz empobrecida alrededor de un precipitado en el borde de grano más noble [11].

- Corrosión por picadura:** suelen 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 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, a la vez que áreas con exceso de oxígeno se vuelven catódicos, estas dos áreas desarrollan un potencial electroquímico que lleva a la corrosión.

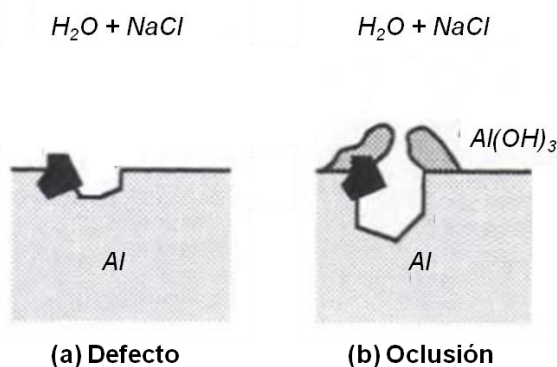


Fig. 6.8. Diagrama de la corrosión por picadura: (a) defecto superficial que puede iniciar la picadura; (b) oclusión de la picadura por formación de óxido [11].

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.

### 6.2.5. Aluminio AA2024-T3

El aluminio AA2024 tiene como elemento aleado principal el cobre, además de contener silicio, hierro, manganeso, magnesio, cromo y zinc. Los límites en la composición química de la aleación, se presentan a continuación:

Componente	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn
% 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	Ti	Cr	Otro comp.	Otros (total)			
% en masa	Max 0,15	Max 0,1	Max 0,05	Max 0,15			

Tabla 6.2. Límites en la composición química del aluminio AA2024 [12].

La aleación fue desarrollada en 1931, debido a la demanda generada por la industria de la aviación que requiere materiales ligeros y resistentes. Actualmente, las principales

aplicaciones son la industria de la aviación, la aeroespacial y las industriales que requieran ligereza y buenas propiedades mecánicas. A continuación, se presenta una tabla resumen con las principales propiedades de la aleación:

Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	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 6.3. Principales propiedades del aluminio AA2024-T3 [12] [13] [14].

Se siguen investigando nuevas formas de protección contra la corrosión para esta aleación, dado que la combinación de elementos en la aleación la hace especialmente vulnerable, sobre todo a la corrosión localizada.

### 6.3. Novaclean®

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: preparación de superficies para la anodización, 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 pre-tratamiento de pulido químico para facilitar y potenciar la electropolimerización de la anilina sobre el aluminio. A continuación, se presenta la composición del producto proporcionada por la empresa:

Componente	Acido 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 6.4. Composición del Novaclean® AL 86 LF [15].

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

<b>Aspecto</b>	<b>pH (Dº 1% a 20ºC)</b>	<b>Densidad a 20ºC (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Punto inicial de ebullición</b>	<b>Riesgo químico</b>
Líquido homogéneo ligeramente amarillo	1,5	1260 - 1280	> 100ºC	C - Corrosivo

Tabla 6.5. Propiedades del Novaclean® AL 86 LF [15].

## 7. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

A continuación, se presenta la vía electroquímica de polimerización y las técnicas electroquímicas utilizadas para la electropolimerización y el análisis del polímero conductor como protector contra la corrosión.

### 7.1. Electropolimerización

La polimerización es 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, que consiste en la imposición de un potencial lo suficientemente alto, o una corriente cíclica con un límite anódico lo suficientemente alto o la circulación de una corriente anódica a través de una disolución, que contiene un monómero y este se oxida o reduce a una forma activada polimerizando 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 resultante varían en función de la temperatura y el agitado para algunas familias de polímeros como la polianilina.

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, las principales ventajas de la síntesis electroquímica son: es más sencilla de realizar; permite evitar la presencia de otros agentes químicos, como catalizadores y oxidantes, dentro del polímero; y, proporciona el polímero en forma de film, cuando la síntesis química la hace en forma de polvo polimérico. Las principales desventajas de la síntesis electroquímica son: la insolubilidad del polímero y la descomposición del polímero antes del punto de fusión, lo que no permite su deposición en un nuevo sustrato.



## 7.2. Cronoamperometria

La cronoamperometria 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 ( $\Delta E$ ) desde un potencial inicial ( $E_1$ ) hasta un potencial final ( $E_2$ ) en el que permanece durante un intervalo de tiempo determinado.

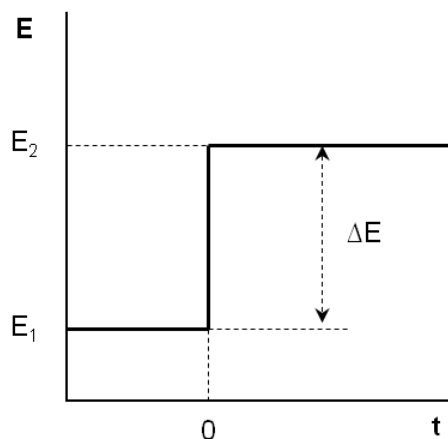


Fig. 7.1. Diagrama de la evolución del potencial en una cronoamperometria.

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 ( $\Delta E$ ), la doble capa eléctrica se ajusta al nuevo potencial ( $E_2$ ), obteniéndose un gran pico inicial, en el gráfico intensidad de corriente 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, está 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 ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  el coeficiente de difusión para la especie en ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) y  $t$  el tiempo en segundos ( $s$ ). La corriente capacitiva  $i_c$  es función de:  $\Delta E$  el incremento de potencial en (V),  $R$  la resistencia de la disolución en ( $\Omega$ ),  $t$  el tiempo en segundos ( $s$ ) y  $C$  la capacidad de la doble capa en faradios (F).

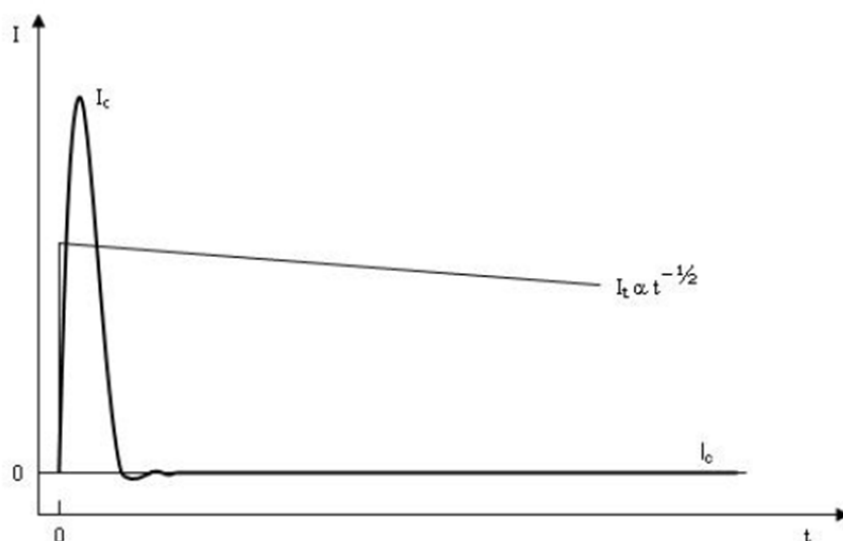


Fig. 7.2. Evolución de la corriente farádica y capacitiva en función del tiempo [16].

La corriente capacitiva, utilizando equipo de buena calidad, tiende a cero (0) a partir de los 50s de inicio de la prueba.

### 7.3. Polarización de Tafel

La técnica de la Polarización de *Tafel*, o método de intersección, consiste en el estudio de la variación potencial ( $E$ ) en función de la densidad de corriente ( $i$ ), aplicando al electrodo de trabajo una serie de polarizaciones anódicas y una serie de polarizaciones catódicas.

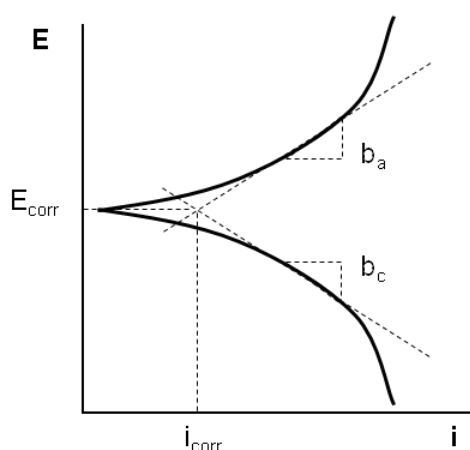


Fig. 7.3. Diagrama de las curvas de polarización en el método de Polarización de *Tafel*.

Esta técnica permite obtener experimentalmente las curvas de polarización. La extrapolación del tramo recto de dichas curvas, proporciona las rectas de *Tafel* del sistema, extrayéndose las pendientes de *Tafel* anódica ( $b_a$ ) y catódica ( $b_c$ ). Las coordenadas del punto donde se cortan las rectas de *Tafel*, 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 ( $v_{corr}$ ):

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

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

## 7.4. 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 ( $i$ ), aplicando, al electrodo de trabajo, un barrido desde un potencial inicial ( $E_1$ ), menor al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), hasta un potencial final ( $E_2$ ), mayor al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).

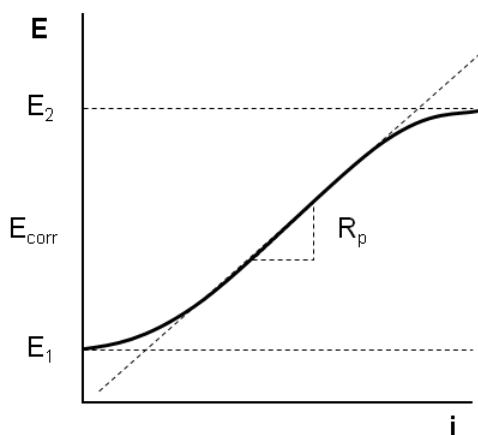


Fig. 7.4. Diagrama del potencial en función de la densidad de corriente en el método de la resistencia de polarización.

Esta técnica se basa en 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. 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 ( $\text{A}/\text{m}^2$ ),  $n$  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 permite obtener la velocidad de corrosión de forma instantánea, es una técnica no destructiva y económica. Aunque requiere que el potencial sea estable y no es recomendable su uso en sistemas altamente resistivos debido a la aparición de caída óhmica. Además es muy importante la selección de una adecuada velocidad de barrido para mantener la linealidad. La resistencia de polarización es una de las técnicas más utilizadas y con aplicaciones más diversas desde hormigón, hasta alimentos, pasando por pinturas y metales.

## 8. INSTRUMENTAL

### 8.1. Celda electroquímica

Una celda electrolítica consiste en un conjunto de dos conductores conectados, llamados electrodos, sumergidos en dos disoluciones electrolíticas conectadas entre sí por un puente salino, ya que las dos disoluciones suelen 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 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.

Las celdas electroquímicas pueden ser de dos tipos: galvánicas y electrolíticas. Las celdas galvánicas almacenan energía eléctrica, en ellas la reacción química ocurre espontáneamente y el flujo de electrones va desde el ánodo, polo negativo, al cátodo, polo positivo. Las celdas electrolíticas requieren una fuente externa de energía eléctrica para desarrollar la reacción química y el flujo de electrones es forzado a circular del ánodo, el polo positivo, al cátodo, polo negativo.



Fig. 8.1. Fotografía de la celda electroquímica utilizada, con los tres electrodos posicionados, pero sin conectar a la fuente externa de energía eléctrica.

## 8.2. Electrodos

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. 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, haciendo que el material del electrodo no participe en la reacción química. Aunque el material no participe, propiedades como la rugosidad, influyen en la polimerización. Si en las condiciones de trabajo, el metal del electrodo se oxida, la electropolimerización no tendrá lugar.
- **Contra-Electrodo:** es el electrodo que actúa como cátodo de la celda. Se facilita la realización de las técnicas electroquímicas, si el electrodo de trabajo y el contra-electrodo presentan sus caras uno al otro y la separación entre ambos es acorde a su tamaño.
- **Electrodo de referencia:** es el electrodo que no participa en la reacción de la celda, sino que se utiliza para medir y controlar, manteniendo constante y conocido, el potencial de la disolución en la celda.

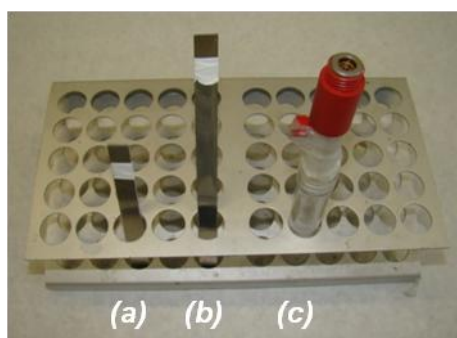


Fig. 8.2. Fotografía de los electrodos: de trabajo (a), contra-electrodo (b) y de referencia (c).

### 8.3. Potenciostato-galvanostato

El potenciostato-galvanostato, o potenciostato, es el dispositivo que permite regular el potencial y la corriente en una celda electroquímica; va conectado con un ordenador de trabajo que permite utilizar el *software* de control para realizar las técnicas electroquímicas. Los potenciostatos tienen diversas salidas de corriente que permiten conectarse a los correspondientes electrodos para realizar el montaje de la celda electroquímica, además de una salida para la toma de tierra.

## 9. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente apartado se listan los materiales, reactivos y equipo utilizados y se explica el procedimiento de seguridad, el relativo a medio ambiente y el procedimiento experimental seguido en las técnicas electroquímicas.

### 9.1. Material, reactivos e instrumentación

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 50 mL
- Probeta de 100 mL
- Micropipeta de 10-1000  $\mu$ L
- Vasos de precipitados de 100 mL
- Espátula
- Varilla de vidrio
- Tubos de ensayo
- Tapones



Fig. 9.1. Fotografía del material de laboratorio.

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

- Anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) – como monómero.
- Ácido *p*-toluensulfónico, o ácido tosílico o PTSA ( $CH_3C_6H_4SO_3H$ ) – como electrolito.
- Ácido oxálico ( $HOOC-COOH$ ) – como electrolito.
- Cloruro sódico ( $NaCl$ ) – como electrolito.
- Agua destilada ( $H_2O$ ) – como disolvente.
- Novaclean® AL 86 LF (solución de  $H_3PO_4$ ) – como pretratamiento.
- Hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) – como tratamiento.
- Ácido nítrico ( $HNO_3$ ) – como tratamiento.



El equipo utilizado para realizar las técnicas electroquímicas, se indica a continuación:

- *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 AA2024-T3 – como electrodo de trabajo.
- Varillas de acero inoxidable AISI 316L – como contra-electrodo.
- Electrodo de calomelanos – como electrodo de referencia.
- Celda electroquímica para ensayos de corrosión con capilar de *Luggin*.

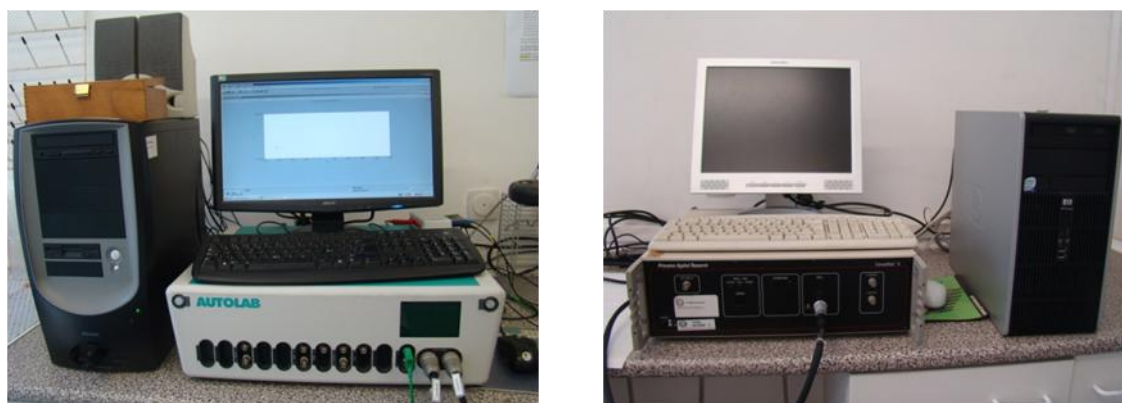


Fig. 9.2. Fotografía del *Potenciostato I* (izquierda) y del *Potenciostato II* (derecha).

El equipo utilizado 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).

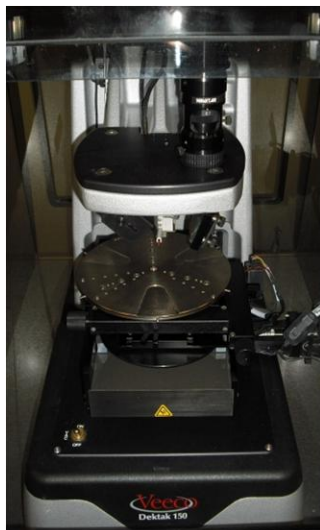


Fig. 9.3. Perfilómetro Veeco Dektak 150 [20].

La espectroscopia infrarroja se ha realizado con un espectrofotómetro Jasco FTIR - 4100 con un accesorio de control térmico y un dispositivo de cristal de diamante (*Mk II Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR de Specac-TeknoKroma*), del *Departament d'Enginyeria Química* de la ETSEIB (*Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona*).



Fig. 9.4. Espectrofotómetro Jasco FTIR - 4100 (*izquierda*) y accesorio ATR (*derecha*) [5].

La espectroscopia ultravioleta-visible se ha realizado con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR *Shimadzu UV-3600* utilizando el programa *UV-Probe v.2.31* del CRnE (*The Center for Research in NanoEngineering*) de la UPC (*Universitat Politècnica de Catalunya*).

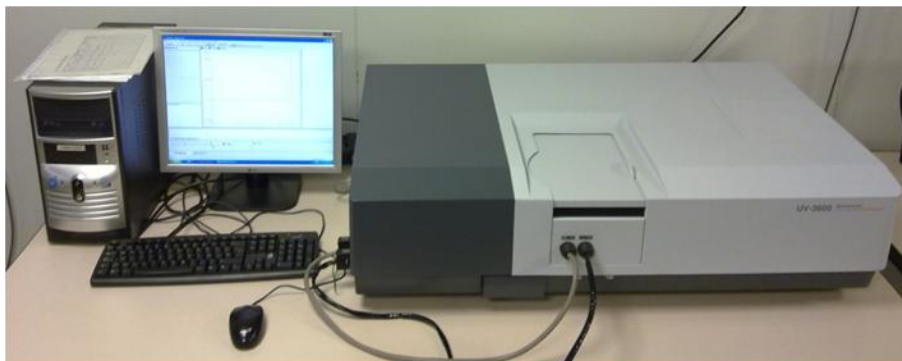


Fig. 9.5. Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu UV-3600 [20].

La microscopia 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. 9.6. Microscopio óptico *Olympus SZX16* [20].

La microscopia 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*).

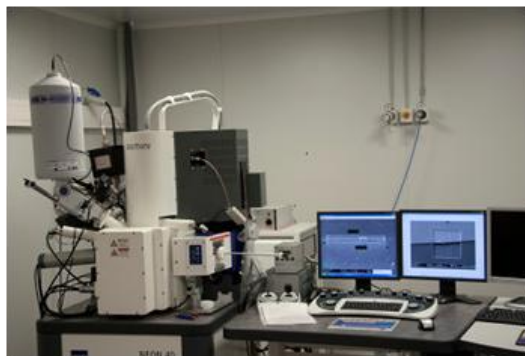


Fig. 9.7. Microscopio electrónico de barrido SEM (*Scanning Electron Microscope*) [20].

## 9.2. Seguridad

Se ha respetado en todo momento la normativa general de seguridad del laboratorio. Se ha realizado una utilización responsable de los reactivos atendiendo a los peligros inherentes que presentan, utilizando guantes de látex, bata de laboratorio y gafas de seguridad en su manipulación y aplicación. Además, la preparación de las disoluciones se ha realizado siempre bajo la campana extractora de gases; y se han observado las precauciones anti-quemaduras al guardar y extraer material de la estufa.

## 9.3. Medio ambiente

Todos los productos, sub-productos y residuos se han desechado siguiendo el manual de buenas prácticas del laboratorio, que contempla una clasificación de los desechos en función de su naturaleza: vidrio, plástico y papel, para el material desechable; y soluciones orgánicas cloradas, orgánicas no cloradas, inorgánicas, ácidas, básicas, etc.

## 9.4. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental de las tres técnicas electroquímicas utilizadas es muy similar. Se utiliza el mismo material, equipo, instrumental, montaje y *software*. Las únicas variaciones consisten en el uso de una celda electroquímica de forma diferente, con una disolución distinta y la aplicación de una distinta rutina en el *software*.

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

- **Encendido del equipo:** encendido del ordenador y del potencióstato-galvanostato. El *Potenciostato 1*, tiene dos botones de encendido: el primero enciende el 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. También se prepara un envoltorio de papel de aluminio para la celda que evite reacciones no deseadas en el electrolito debido a la radiación ultravioleta presente en la luz.
- **Preparación del electrolito:** se realiza la preparación de la disolución que actúa como electrolito en la celda. En la primera fase del proyecto, 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>	Resistencia de polarización
Electrolito	Disolución acuosa: Ácido tosilico 1 M y Anilina 0,174 M	Disolución acuosa: Ácido oxálico 0,5 M y Anilina 0,12 M	Disolución acuosa: Cloruro sódico 0,05 M	

Tabla 9.1. Composición de los electrolitos en las técnicas utilizadas [17] [18] [19].

**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 (1x1 cm) de modo que el pretratamiento afecte todo el área en que más adelante se realizará la polimerización. En la primera fase del proyecto, se estudian diversos parámetros del pretratamiento, eligiéndose tres métodos para realizar el análisis del pretratamiento en las fases posteriores del proyecto.

Grupo	Grupo Control	Grupo 60	Grupo 80
Pretratamiento	Sin Pretratamiento	<i>Novaclean</i> ® 60 g/L durante 8 minutos	<i>Novaclean</i> ® 80 g/L durante 8 minutos

Tabla 9.2. Condiciones de los distintos pretratamientos.

- **Tratamiento de los electrodos:** en la electropolimerización vía cronoamperometría, se realiza un tratamiento sobre el electrodo de trabajo. En la cronoamperometría con ácido tosílico 1 M, inicialmente se realiza un pulido manual, pero se descarta en las fases iniciales del proyecto debido a la poca homogeneidad del procedimiento.

Cronoamperometría con ácido tosílico	(Pulido manual con papel de vidrio y lavado con agua destilada)
Cronoamperometría con ácido oxálico	Baño en hidróxido de sodio 5% durante 2 minutos y baño en ácido nítrico concentrado durante 30 segundos

Tabla 9.3. Tratamientos del electrodo de trabajo en la cronoamperometría [17] [18].

- **Preparación de los electrodos:** se introducen los electrodos en la celda, se sumergen en el electrolito y se conectan al potencióstato. Para facilitar el correcto funcionamiento de la celda, el electrodo de trabajo y el contra-electrodo deben sumergir la misma superficie ( $1 \times 1 \text{ cm}$ ), correspondiente al área de polimerización, delimitada por un film químicamente resistente, también, 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); en los ensayos de corrosión, se coloca dentro de un capilar de *Luggin*. La celda también debe cerrarse completamente, usando tapones para cerrar las salidas que queden abiertas.
- **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)*, en el *Potenciostato II* se utiliza el programa *Electrochemistry PowerSuite*.

Cronoamperometría con ácido tosílico	Cronoamperometría con ácido oxálico	Polarización de <i>Tafel</i>	Resistencia de polarización
Tiempo equilibrio: 5 s	Tiempo equilibrio: 5 s	Tiempo equilibrio: 60 s	Tiempo equilibrio: 60 s
Potencial: 1,25 V	Potencial: 1,1 - 1,9 V	Tiempo cálculo $E_{OCP}$ : 900 s	Tiempo cálculo $E_{OCP}$ : 15 min
Tiempo: 1800 s	Tiempo: 500 - 1500 s	Rango Potencial: -1 a 1,25 V	Rango Potencial: -1,1 a 1,25 V
		Velocidad barrido: 1 mV/s	Velocidad barrido: 1 mV/s

Tabla 9.4. Parámetros de técnicas electroquímicas [17] [18] [19] .

- Realización del ensayo:** se inicia y realiza el ensayo. Trabajando con el *Potenciostato I*, antes de iniciar esta etapa 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 sub-productos 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.

## 10. RESULTADOS

### 10.1. Síntesis

En esta primera fase, se trabaja el método y los parámetros de polimerización electroquímica del recubrimiento de polianilina y se ajustan las condiciones del pretratamiento de *Novaclean*®.

#### 10.1.1. Electropolimerización

La siguiente figura, utilizada como referencia para determinar el éxito de la polimerización, muestra el diagrama de la electropolimerización de anilina sobre aluminio puro utilizando la técnica electroquímica de la cronoamperometría. Se presentan dos curvas: la curva (a) es el resultado de la cronoamperometría realizada sin monómero en el electrolito, para observar el comportamiento del sistema cuando no se desarrolla la electropolimerización; la curva (b), es el resultado de la cronoamperometría realizada con monómero, mostrando el comportamiento de la electropolimerización en el sistema estudiado.

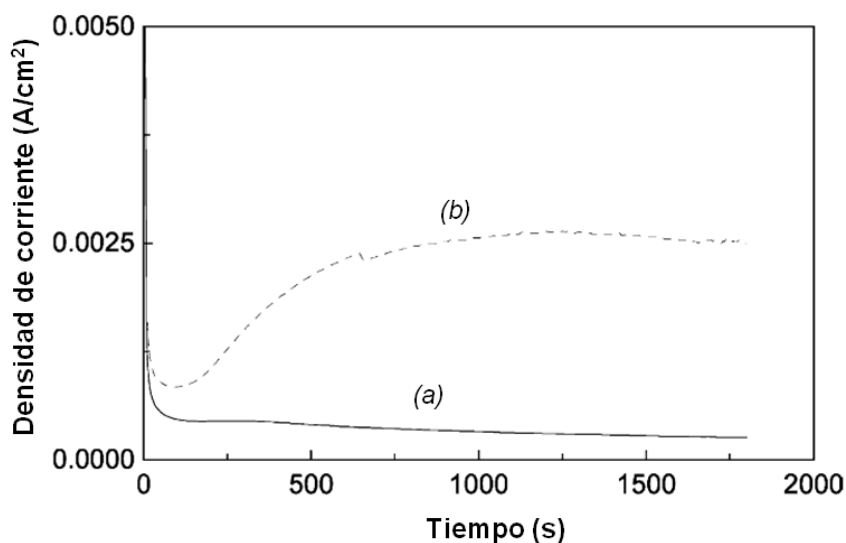


Fig. 10.1. Gráfico de la electropolimerización de anilina sobre aluminio puro vía cronoamperometría: 1,25 V (SCE), ácido tosílico 1 M. (a) Curva de no polimerización, sin monómero; (b) Curva de polimerización, anilina 0,176 M [17].



Ensayo	Potencial SCE (V)	Carga depositada (C)
(a)	1,1	0,19
(b)	1,25	0,41
(c)	1,5	0,31
(d)	1,25	0,93
(e)	1,8	0,38
(f)	1,9	0,71

Tabla 10.1. Diferencia en el potencial y carga depositada en las probetas.

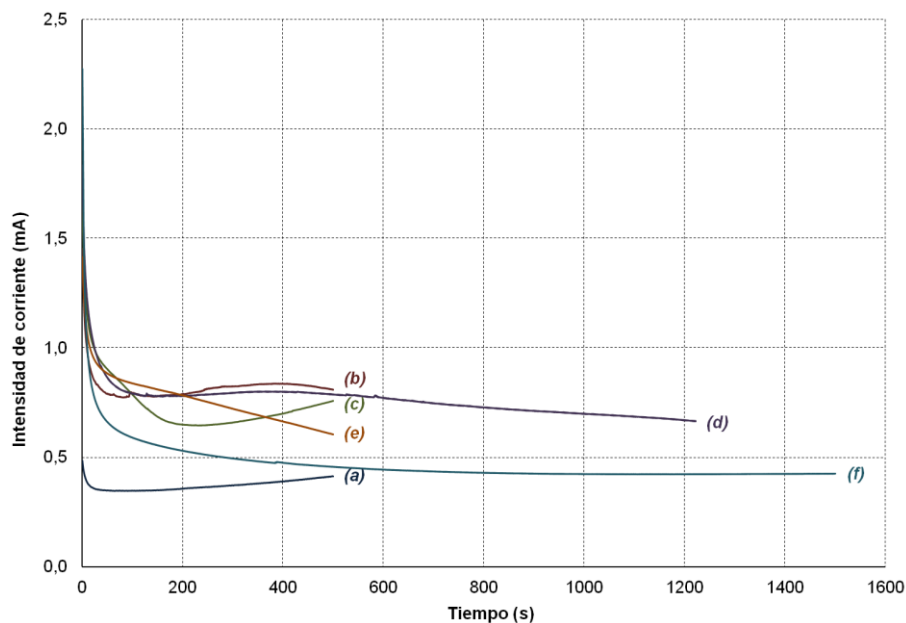


Fig. 10.2. Gráfico de la electropolimerización de anilina sobre aluminio AA2024-T3 vía cronoamperometría: ácido oxálico 0,5 M y anilina 0,12 M. Potencial de trabajo (SCE): (a) 1,1 V; (b) 1,25 V; (c) 1,5 V; (d) 1,25 V; (e) 1,8 V; (f) 1,9 V.

La figura y la tabla anteriores muestran los resultados obtenidos al realizar la electropolimerización de la anilina sobre la aleación de aluminio AA2024-T3, utilizando la técnica electroquímica de la cronoamperometría con ácido oxálico, donde se observa que la electropolimerización utilizando este procedimiento nunca llega a producirse. Por un lado, en el gráfico, se observa que no se desarrolla ningún incremento de la corriente eléctrica, y por otro, en la tabla, la carga de polímero depositado es casi nula. Después de realizar las

primeras pruebas y al no obtenerse resultados, se realizaron diversos ensayos variando el potencial de trabajo, aún así, no se produce polimerización, ni crecimiento del recubrimiento de polianilina, razón por la que se descarta este método de polimerización.

La tabla y el gráfico presentados a continuación, muestran los resultados obtenidos al realizar la electropolimerización de la anilina, sobre la aleación de aluminio AA2024-T3, utilizando la técnica electroquímica de la cronoamperometría con ácido tosílico:

Ensayo	Pulido manual y lavado con agua destilada	Carga depositada (C)
(a)	Si	4,84
(b)	Si	4,07
(c)	No	3,29
(d)	No	4,18

Tabla 10.2. Diferencia en el tratamiento y carga depositada en las probetas.

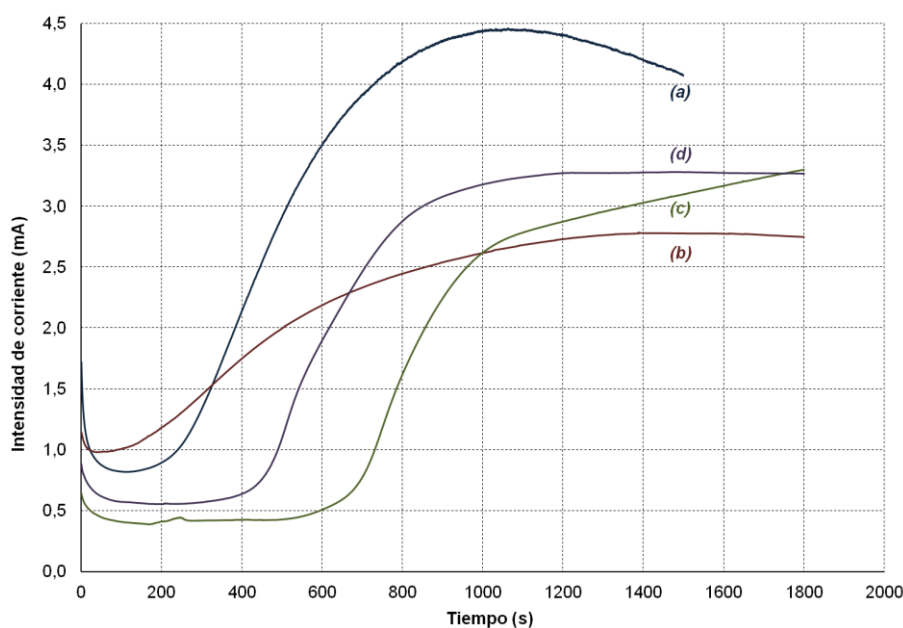


Fig. 10.3. Gráfico de la electropolimerización de anilina sobre aluminio AA2024-T3 vía cronoamperometría: 1,25 V (SCE), ácido tosílico 1 M y anilina 0,174 M. Electrodo de trabajo: (a) y (b) pulido manualmente y limpiado con agua; (c) y (d) sin pulir.

En la figura y la tabla anteriores se observa una curva de intensidad de corriente inicialmente baja, pero estable, que después de un periodo de tiempo de entre unos 400 s y 600 s, crece hasta alcanzar un valor mucho mayor, alrededor del cual tiende a estabilizarse, a los 1000-1200s. Aunque la carga depositada no muestra diferencias relevantes entre los distintos ensayos, las probetas en las que se realiza el pulido presentan un tiempo de inducción más corto, pero menor homogeneidad en los resultados y menor consistencia del recubrimiento, razón por la cual se decide descartar el pulido del procedimiento de cara a los ensayos siguientes.

La cronoamperometría a 1,25 V (SCE) con una disolución acuosa de ácido tosílico 1 M, anilina 0,174 M como electrolito y sin realizar tratamiento de pulido manual, es el método de electropolimerización que se utiliza para la preparación de las probetas en las siguientes fases del proyecto.

### 10.1.2. Pretratamiento

La tabla y el gráfico presentados a continuación, muestran los resultados obtenidos cuando se introduce la fase de pretratamiento del electrodo de trabajo con *Novaclean*® AL 86 LF, al realizar la electropolimerización de la anilina:

Ensayo	Baño <i>Novaclean</i> ®	Carga depositada (C)
(a)	80 g/L - 8 min	4,55 – 3,51
(b)	Sin diluir - 3 min	3,82 – 3,25
(c)	40 g/L - 8 min	3,69
(c')	40 g/L - 8 min	11,6 [E 1,4 V (SCE)]
(d)	60 g/L - 8 min	4,13
(d')	60 g/L - 12 min	4,34
(e)	100 g/L - 8 min	3,75
(e')	100 g/L - 4 min	4,46

Tabla 10.3. Diferentes condiciones de pretratamiento y carga depositada en las probetas.

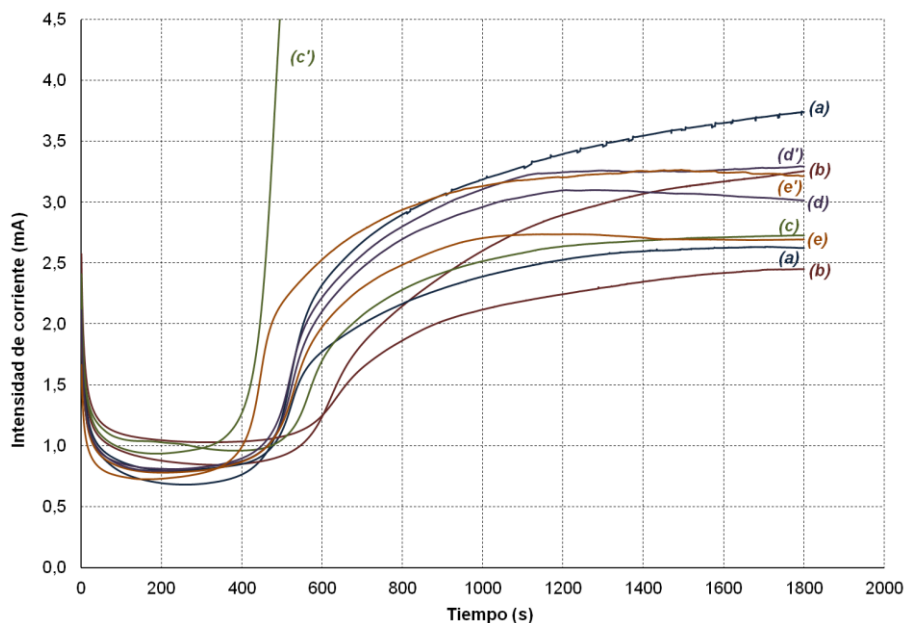


Fig. 10.4. Cronoamperometría con pretratamiento del electrodo de trabajo: (a) 80 g/L - 8 min; (b) Sin diluir - 3 min; (c) 40 g/L - 8 min; (c') 40 g/L - 8 min - potencial 1,4 V (SCE); (d) 60 g/L - 8 min; (d') 60 g/L - 12 min; (e) 100 g/L - 8 min; (e) 100 g/L - 4 min.

En la figura y la tabla anteriores se observan curvas de intensidad de corriente muy similares entre los distintos ensayos, excepto en el (c') que se discute más adelante. Por el contrario, los rangos de carga depositada y el estado del recubrimiento de polímero varían sustancialmente:

- **Ensayo (a):** aunque se obtiene un rango de carga depositada amplio, las probetas presentan un recubrimiento muy homogéneo con una coloración verde oscura muy definida.
- **Ensayo (b):** el rango de cargas es ligeramente inferior al resto de ensayos y las probetas presentan un recubrimiento poco homogéneo, con manchas en la coloración; razones por las que se descarta este ensayo como método de pretratamiento.
- **Ensayos (c) y (c'):** en la probeta del ensayo (c) se obtuvo un recubrimiento casi inexistente con una coloración verde lima homogénea, por ello al repetir el ensayo se incrementa el potencial hasta 1,4 V (SCE), el resultado obtenido, aunque satisfactorio, se sale totalmente del rango de trabajo, tanto en relación a la intensidad de corriente como a la carga de polímero depositada. Los malos resultados y la diferencia de procedimientos necesaria para obtener un buen recubrimiento, son las razones por las que se descarta este ensayo como método de pretratamiento.
- **Ensayos (d) y (d'):** se obtiene un rango de cargas medio, y la variación en el tiempo de pretratamiento, en el ensayo (d'), no produce diferencias significativas,

obteniéndose en ambos casos un recubrimiento muy homogéneo con una coloración verde muy definida.

- **Ensayos (e) y (e')**: en el ensayo (e) se obtiene una carga media, pero un recubrimiento poco homogéneo, por ello al repetir el ensayo se modifica el tiempo de inmersión en el pretratamiento, obteniéndose un resultado más homogéneo.

El primer grupo seleccionado es el grupo de control, sobre el que no se realiza pretratamiento alguno, permitiendo evaluar el efecto del pretratamiento sobre el recubrimiento. La selección de los pretratamientos, 60 g/L - 8 minutos y 80 g/L - 8 minutos, se ha realizado porque, de todos los pretratamientos que obtuvieron buenos resultados, los dos anteriores son los únicos funcionales con el mismo tiempo de inmersión, permitiendo una mejor comparación en los ensayos de caracterización y protección contra la corrosión pertenecientes a las siguientes fases del proyecto.

Además, se establecen 3 tiempos de ensayo para la electropolimerización vía cronoamperometría, permitiendo así analizar el crecimiento del recubrimiento en las distintas etapas observadas en los gráficos anteriores: 600 segundos, al inicio de la polimerización después del periodo de inducción; 1200 segundos, donde la polimerización ha alcanzado un valor estable; 2000 segundos, donde la polimerización se encuentra estabilizada. La combinación de pretratamientos y tiempos de polimerización genera 9 tipos de recubrimiento de polianilina, identificados en la siguiente tabla:

<b>Pretratamiento / Tiempo ensayo</b>	Sin Pretratamiento	<i>Novaclean</i> ® 60 g/L durante 8 minutos	<i>Novaclean</i> ® 80 g/L durante 8 minutos
<i>600 segundos</i>	PAni 0 600s	PAni 60 600s	PAni 80 600s
<i>1200 segundos</i>	PAni 0 1200s	PAni 60 1200s	PAni 80 1200s
<i>2000 segundos</i>	PAni 0 2000s	PAni 60 2000s	PAni 80 2000s

Tabla 10.4. Tipos de recubrimiento de polianilina.

## 10.2. Caracterización

En esta segunda fase, se analiza el recubrimiento de polímero conductor, evaluando sus propiedades físicas y químicas por medio de la perfilometría, espectroscopia infrarroja (FTIR), ultravioleta (UV-Vis), la microscopia óptica y la electrónica de barrido (SEM).

### 10.2.1. Perfilometría

El gran número de datos presentes en esta prueba limita a nivel informático y a nivel visual, el uso y la presentación que se puede hacer de ellos; se han seleccionado un par de perfiles representativos de cada grupo y tiempo de ensayo en los gráficos presentados a continuación.

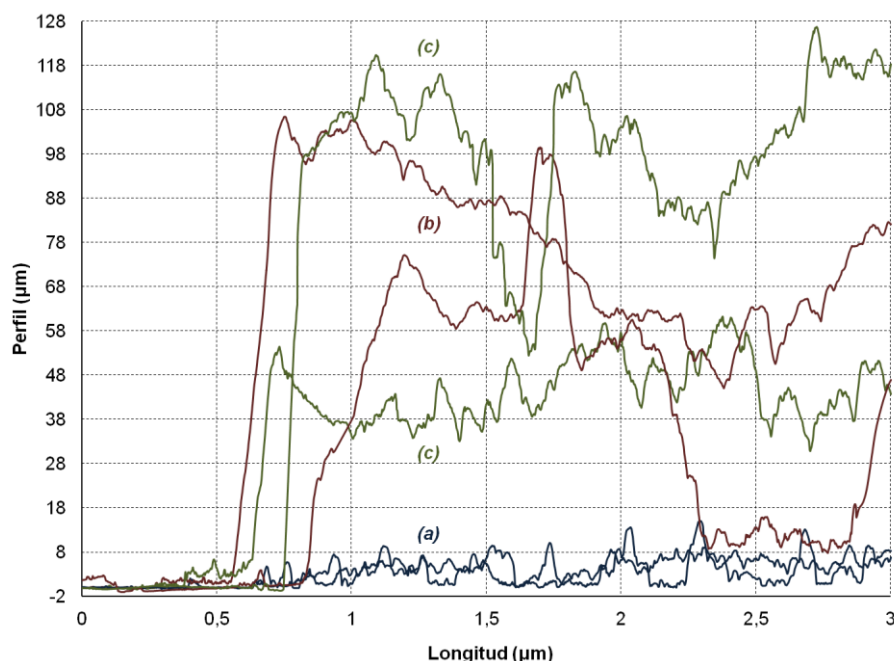


Fig. 10.5. Perfiles de la PAni 0. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

El gráfico anterior muestra los resultados de realizar el perfil del recubrimiento de polianilina para el grupo de control, donde se observan curvas de perfil muy variadas, tanto en diferencia de altura, como en homogeneidad de la muestra. Los perfiles (a), correspondientes a tiempos de ensayo de 600s, oscilan alrededor de unas pocas micras, con picos puntuales superando la decena de micras. Los perfiles (b), correspondientes a tiempos de ensayo de 1200s, se estabilizan alrededor de las decenas de micras, con picos puntuales cercanos a la centena y valles de unas pocas micras. Los perfiles (c), correspondientes a tiempos de ensayo de 2000s, se establecen alrededor de las decenas de micras, con picos sostenidos superando la centena.

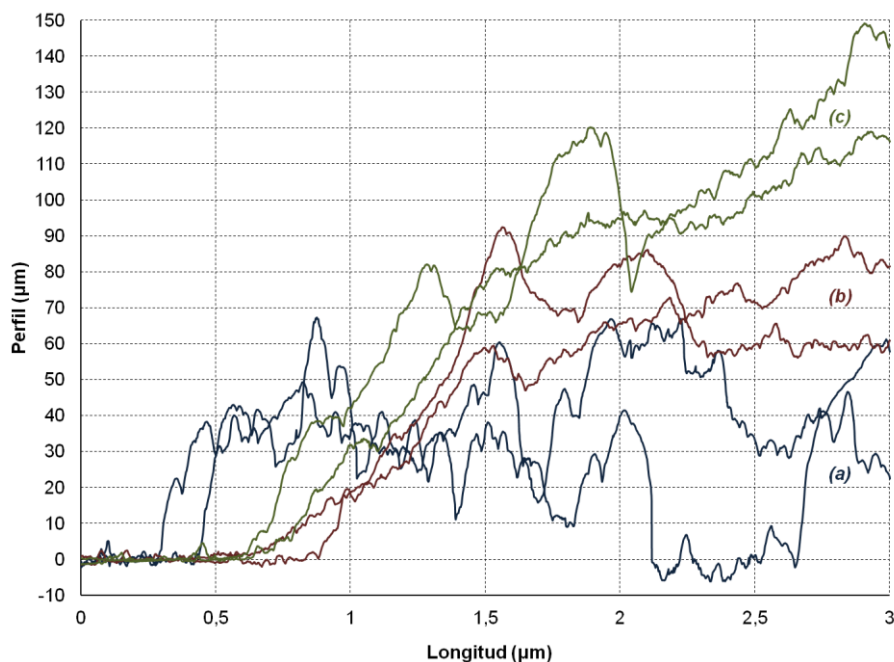


Fig. 10.6. Perfiles de la PAni 60. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

El gráfico anterior muestra los resultados de realizar el perfil del recubrimiento de polianilina para el grupo 60, donde se observa que se obtienen curvas de perfil más homogéneas en comparación al grupo de control, excepto para el tiempo de ensayo de 600s.

Los perfiles (a), correspondientes a tiempos de ensayo de 600s, oscilan alrededor de unas pocas decenas de micras, con picos puntuales alcanzando valores de 60-70 micras y valles de unas pocas micras.

Los perfiles (b), correspondientes a tiempos de ensayo de 1200s, se estabilizan alrededor de 50-70 micras, con picos puntuales alrededor de la centena.

Los perfiles (c), correspondientes a tiempos de ensayo de 2000s, crecen continuamente hasta situarse alrededor de la centena de micras, con picos puntuales alcanzando las 150 micras.

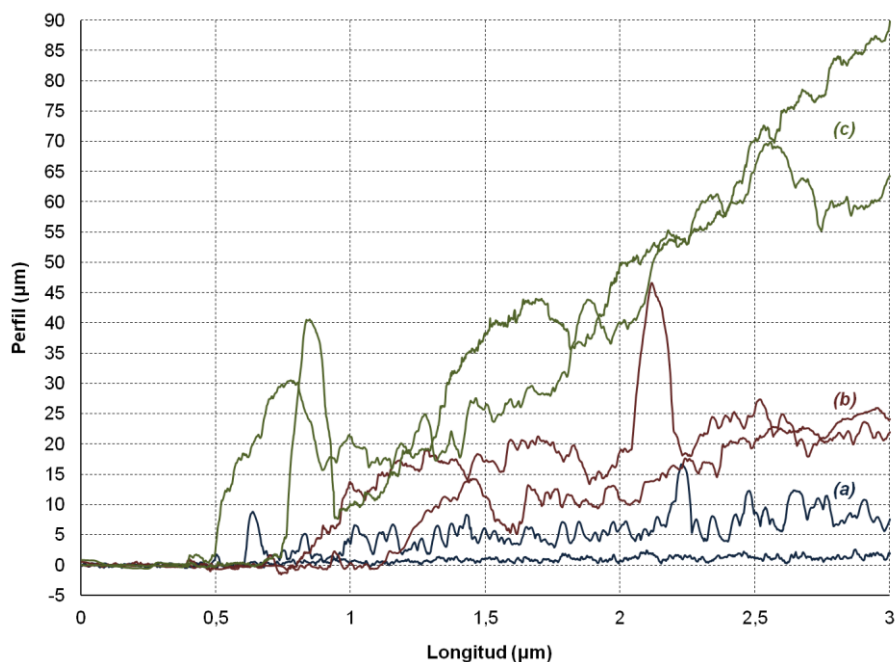


Fig. 10.7. Perfiles de la PANi 80. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

El gráfico anterior muestra los resultados de realizar el perfil del recubrimiento de polianilina para el grupo 80, donde se observa que se obtienen curvas de perfil más homogéneas en comparación a los otros grupos. Además, los resultados se asemejan más a sus contrapartidas del grupo de control que a los del grupo 60, excepto para el tiempo de ensayo de 2000s donde ocurre lo contrario.

Los perfiles (a), correspondientes a tiempos de ensayo de 600s, oscilan alrededor de unas pocas micras, con picos puntuales superando la decena de micras.

Los perfiles (b), correspondientes a tiempos de ensayo de 1200s, se estabilizan alrededor de las pocas decenas de micras, con picos puntuales cercanos a las 50 micras y valles de unas pocas micras.

Los perfiles (c), correspondientes a tiempos de ensayo de 2000s, crecen continuamente hasta situarse alrededor de la centena de micras.

### 10.2.2. Espectroscopia infrarroja

El gráfico presentado a continuación, muestra el espectro IR de los componentes básicos que intervienen en el proceso de polimerización: la anilina, el ácido tosílico y el *Novaclean*®.



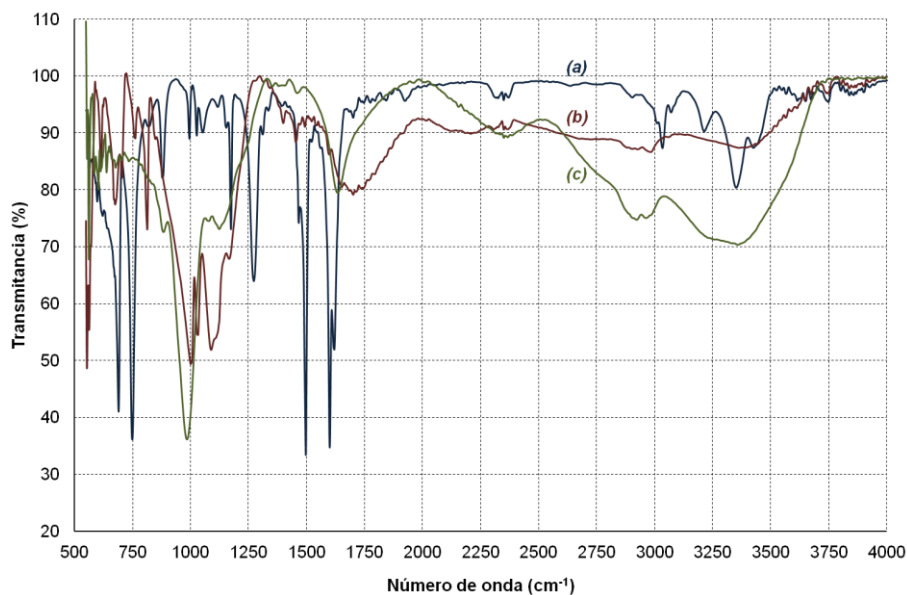


Fig. 10.8. Espectros IR de la anilina (a), ácido tosílico (b) y *Novaclean*® (c).

En el gráfico anterior se observan los picos más importantes del espectro IR de la anilina, el ácido tosílico y el *Novaclean*®. En el espectro de la anilina (a), destacan los siguientes picos que corresponden a los siguientes grupos: 650, doble enlace carbono-carbono; 750 radical amina; 1300, enlace carbono-nitrógeno; 1500 y 1600, doble enlace carbono-carbono; grupo 3000-3500, anillo bencénico y radical amina. En el espectro del ácido tosílico (b), destaca el efecto del grupo sulfonilo con un grupo de grandes picos en el intervalo 1000-1200 y una banda débil en 1600-1800. En el espectro del *Novaclean*® (c), destaca un gran pico alrededor de 1000 correspondiente al grupo fosfato del ácido fosfórico y una banda débil en 2800-3500.

Los gráficos presentados a continuación, muestra el espectro IR del recubrimiento de polianilina para los tres grupos en los tres tiempos; excepto para el grupo de control y tiempo de polimerización de 600s del que no se obtuvo suficiente recubrimiento para realizar el análisis.

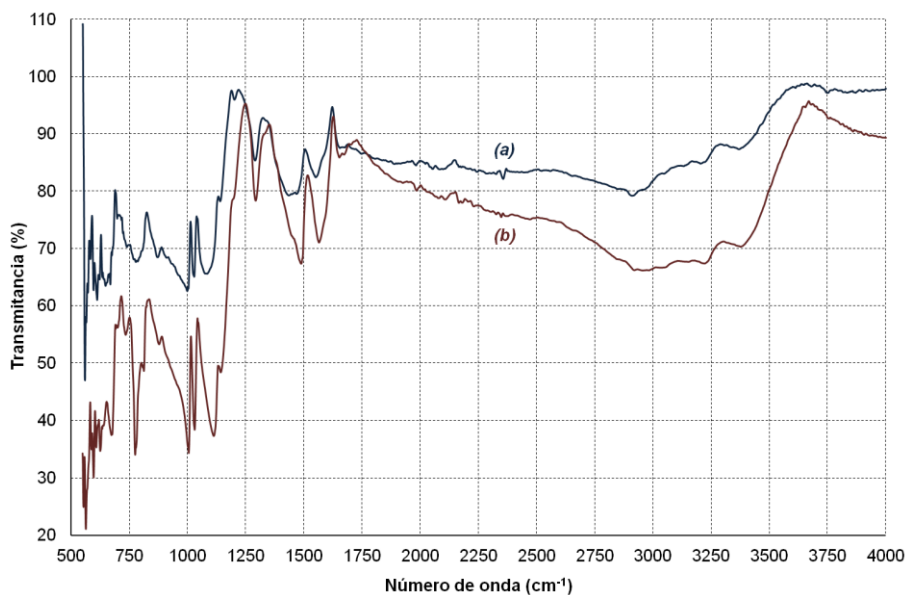


Fig. 10.9. Espectros IR de la PANi 0. Tiempo de ensayo: (a) 1200s; (b) 2000s.

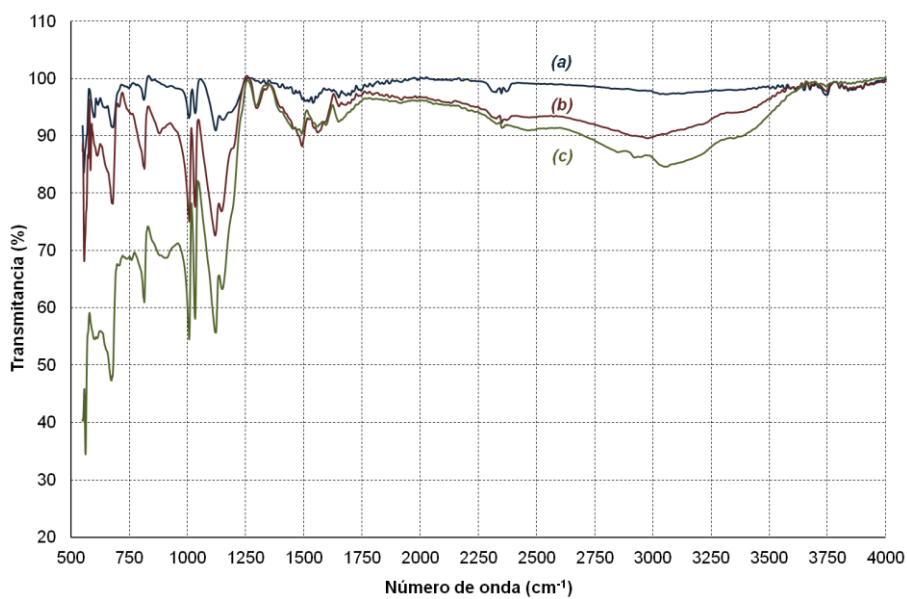


Fig. 10.10. Espectros IR de la PANi 60. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

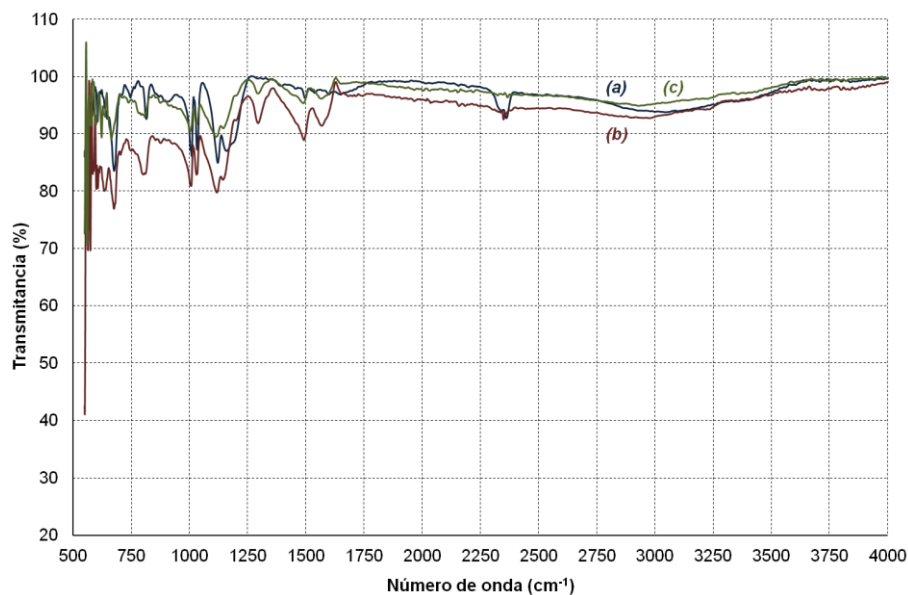


Fig. 10.11. Espectros IR de la PAni 80. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

En los gráficos anteriores se observa que la polianilina tiene en común con la anilina el pico 750 del radical amina, en menor medida también comparten el pico 1300 del enlace carbono-nitrógeno y el doble pico 1500 1600 del doble enlace carbono-carbono. En la zona alrededor de 1000-1100, la anilina presenta un grupo de picos y el ácido tosílico y el *Novaclean*®, presentan picos importantes, en el caso de la polianilina, aparecen un grupo de picos similares a los de la anilina. En la polianilina, el grupo de picos 3000-3500, correspondientes al anillo bencénico y al radical amina quedan desdibujados formando un ligero ahondamiento del espectro, sin aparente variación respecto al pretratamiento o al tiempo de polimerización. En los grupos 0 y 60, un mayor tiempo de polimerización, provoca un leve pero ancho pico alrededor de 3000, en el grupo 80 dicho pico es similar en los tres tiempos de polimerización pero menor que en los otros grupos de ensayo.

### 10.2.3. Espectroscopia ultravioleta-visible

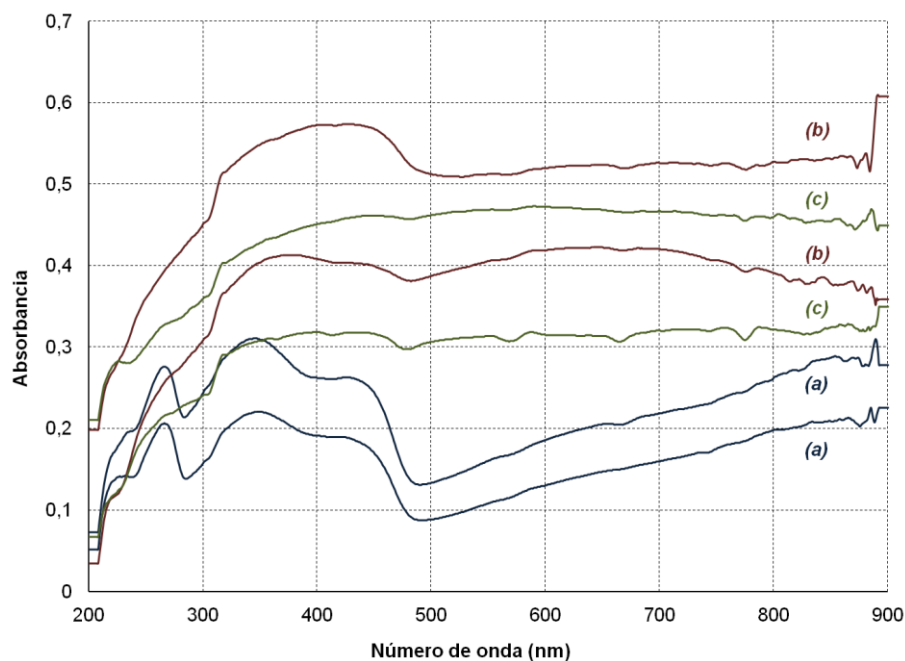


Fig. 10.12. Espectros UV-Vis de la PANi 0. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

El gráfico anterior muestra el espectro UV-Vis de los recubrimientos de polianilina para el grupo de control en los tres tiempos de ensayo, donde se observa un pico en la zona 400-500 nm correspondiente a insaturaciones y sistemas aromáticos policíclicos característicos de la configuración de un polímero como la polianilina. Además, también se observa, que la zona 600-800 nm correspondiente al dopado del polímero aumenta a medida que aumenta el tiempo de polimerización.

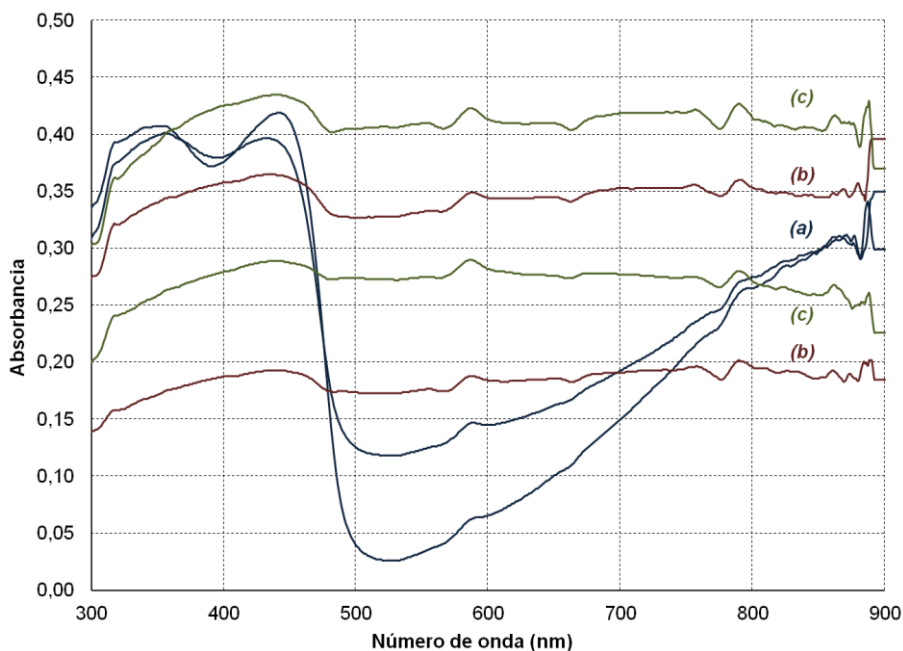


Fig. 10.13. Espectros UV-Vis de la PANi 60. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

El gráfico anterior muestra el espectro UV-Vis de los recubrimientos de polianilina para el grupo 60 en los tres tiempos de ensayo, donde se observa el mismo pico correspondiente a las insaturaciones y a los ciclos aromáticos, también se obtiene un aumento de dopado respecto al tiempo de ensayo de 600s.

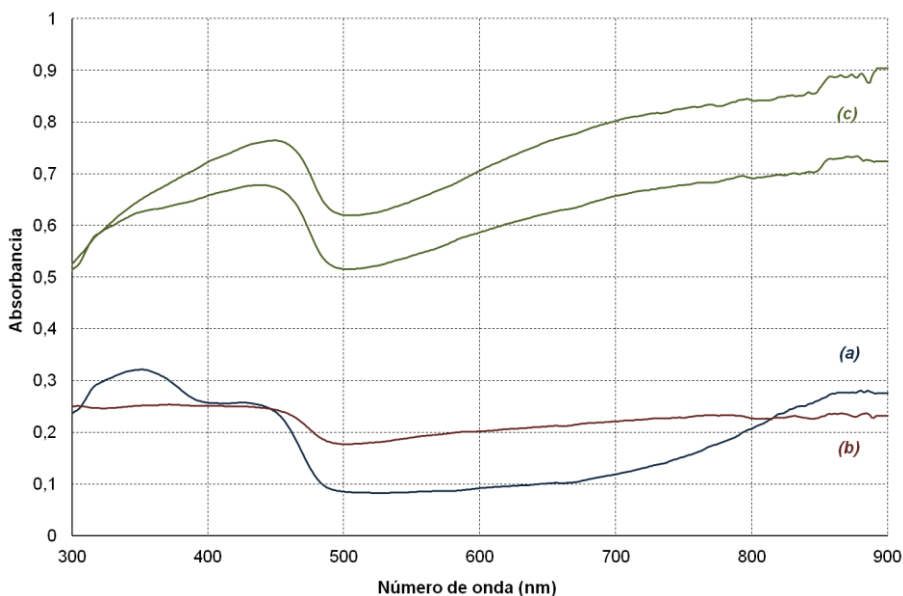


Fig. 10.14. Espectros UV-Vis de la PANi 80. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

El gráfico anterior muestra el espectro UV-Vis de los recubrimientos de polianilina para el grupo 80 en los tres tiempos de ensayo, donde se observa el pico correspondiente a las insaturaciones y a los ciclos aromáticos y el aumento de dopado respecto al tiempo de ensayo de 600s.

#### 10.2.4. Microscopia óptica

Las imágenes presentadas a continuación muestran con microscopia óptica la superficie de la aleación de aluminio AA2024-T3, permitiendo apreciar la textura, color y defectos de la superficie que presentan las probetas de ensayo antes de realizar la polimerización.

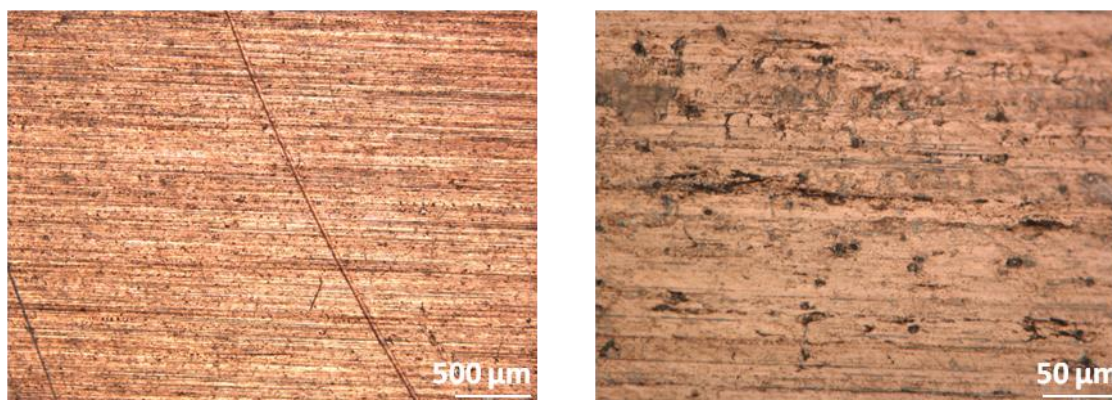


Fig. 10.15. Imágenes de microscopia óptica del aluminio AA2024-T3.

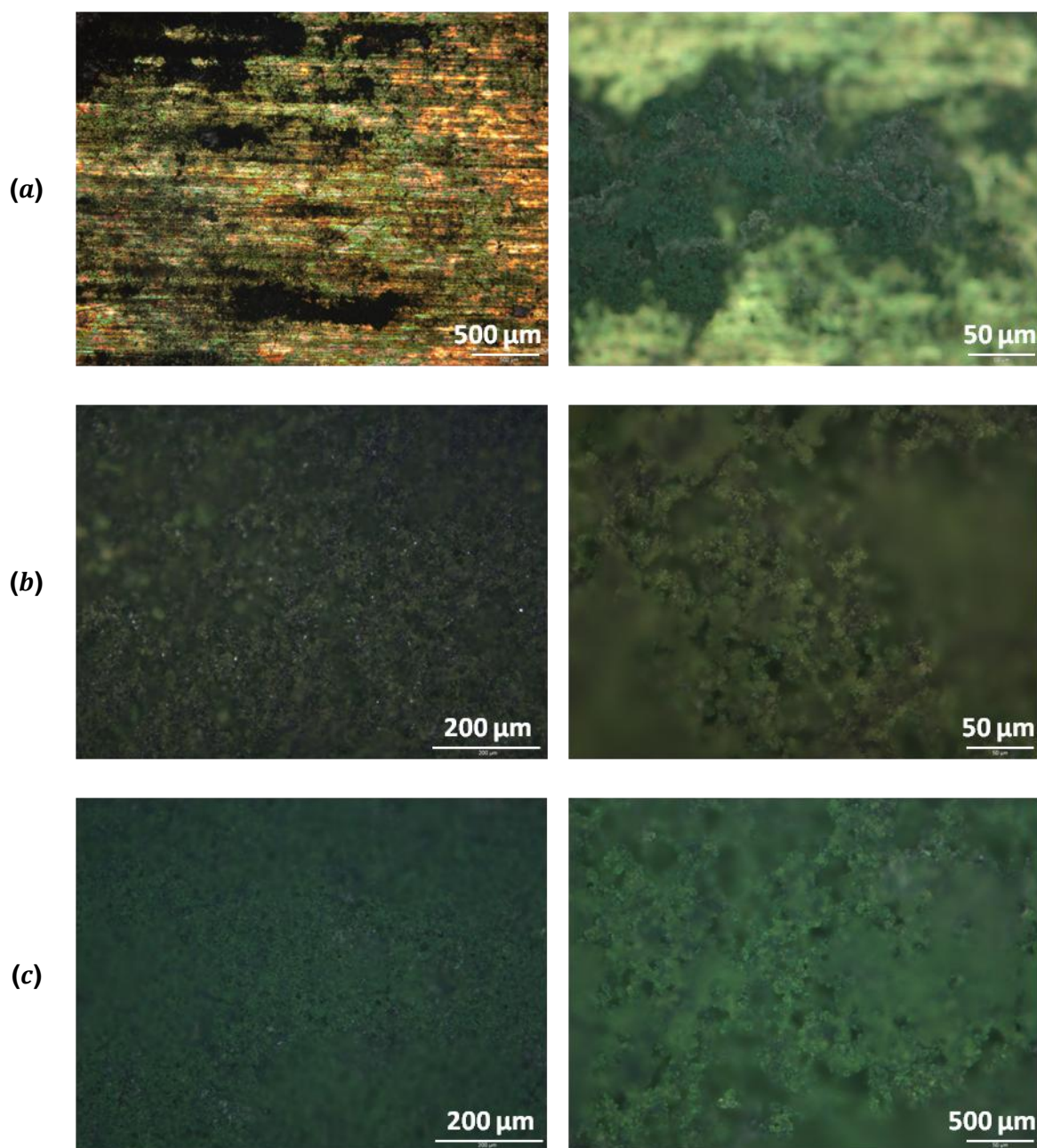


Fig. 10.16. Imágenes de microscopía óptica del recubrimiento de PAni 0. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

Las imágenes anteriores muestran con microscopía óptica la superficie del recubrimiento de polianilina para el grupo de control. En las imágenes (a), correspondientes a tiempos de ensayo de 600s, se observa que el recubrimiento de polianilina no cubre completamente el metal, obteniéndose zonas donde aún puede verse la superficie de la probeta, otras con una tonalidad verde muy suave, casi semitransparente y pequeñas zonas de una tonalidad verde más oscura; estas últimas, presentan un nivel de formación de polímero mayor, tanto en

densidad, como en profundidad. En las imágenes (b), correspondientes a tiempos de ensayo de 1200s, se observa una capa de polímero que se extiende por todo el área de polimerización, cubriendo completamente el metal, con una tonalidad verde oscura y una textura coralina muy desigual. En las imágenes (c), correspondientes a tiempos de ensayo de 2000s, se observa una capa de polímero recubriendo completamente la probeta, con una tonalidad verde muy definida y una textura coralina desigual; comparando con el ensayo anterior, la capa de polímero parece ligeramente más poblada.

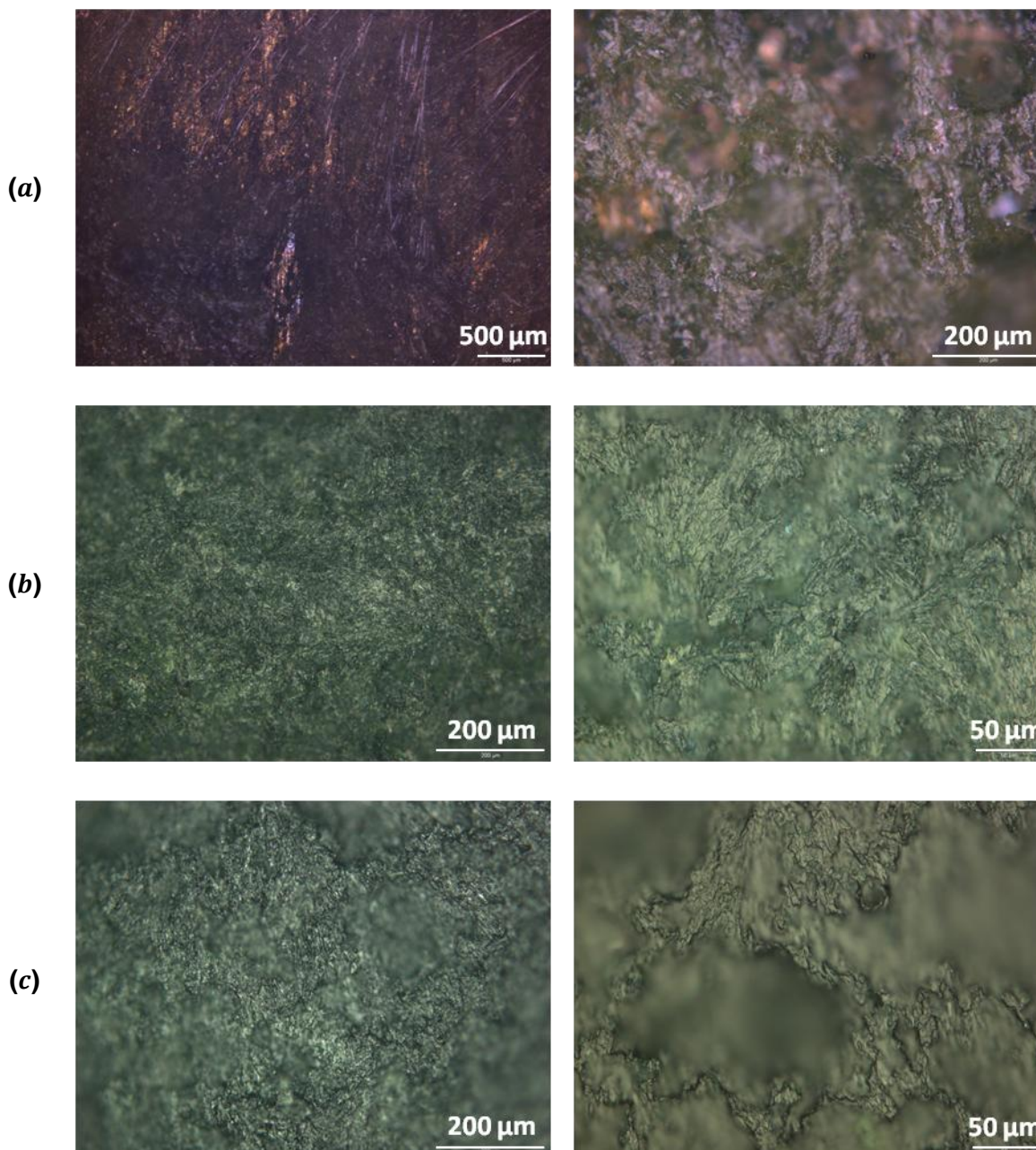


Fig. 10.17. Imágenes de microscopía óptica del recubrimiento de PAni 60. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.



Las imágenes anteriores muestran con microscopia óptica la superficie del recubrimiento de polianilina para el grupo 60. En las imágenes (a), correspondientes a tiempos de ensayo de 600s, se observa polianilina extendiéndose por casi toda la superficie, dejando únicamente ligeros trazos sin cubrir, también se observa que la textura del polímero ha cambiado, pasando de una maraña a agrupaciones de líneas cristalinas.

En las imágenes (b), correspondientes a tiempos de ensayo de 1200s, se observa una formación más densa y de una doble tonalidad, por un lado un verde semitransparente y por otro uno más oscuro. La textura cristalina y la tendencia a alinearse se hacen más evidentes.

En las imágenes (c), correspondientes a tiempos de ensayo de 2000s, se observa una formación muy parecida, al ensayo de anterior pero con una tonalidad más oscurecida; apareciendo con mayor claridad la textura cristalina y la agrupación orientada.

Las imágenes mostradas a continuación muestran con microscopia óptica la superficie del recubrimiento de polianilina para el grupo 80. En las imágenes (a), tiempos de ensayo de 600s, se observan zonas del metal sin recubrir completamente con una tonalidad a medio camino entre el cobrizo del metal y el verde del polímero. También, se observan diversos pequeños núcleos mucho más densos.

En las imágenes (b), tiempos de ensayo de 1200s, se observa una división en dos fases, la primera de tonalidad más clara, textura cristalina formando ramificaciones, la segunda de tonalidad oscura homogénea.

En las imágenes (c), tiempos de ensayo de 2000s, se observa un recubrimiento más homogéneo, conservando la estructura lineal ramificada y la textura cristalina pero extendiéndose más unificada, también disminuye la diferencia en las distintas tonalidades de color.

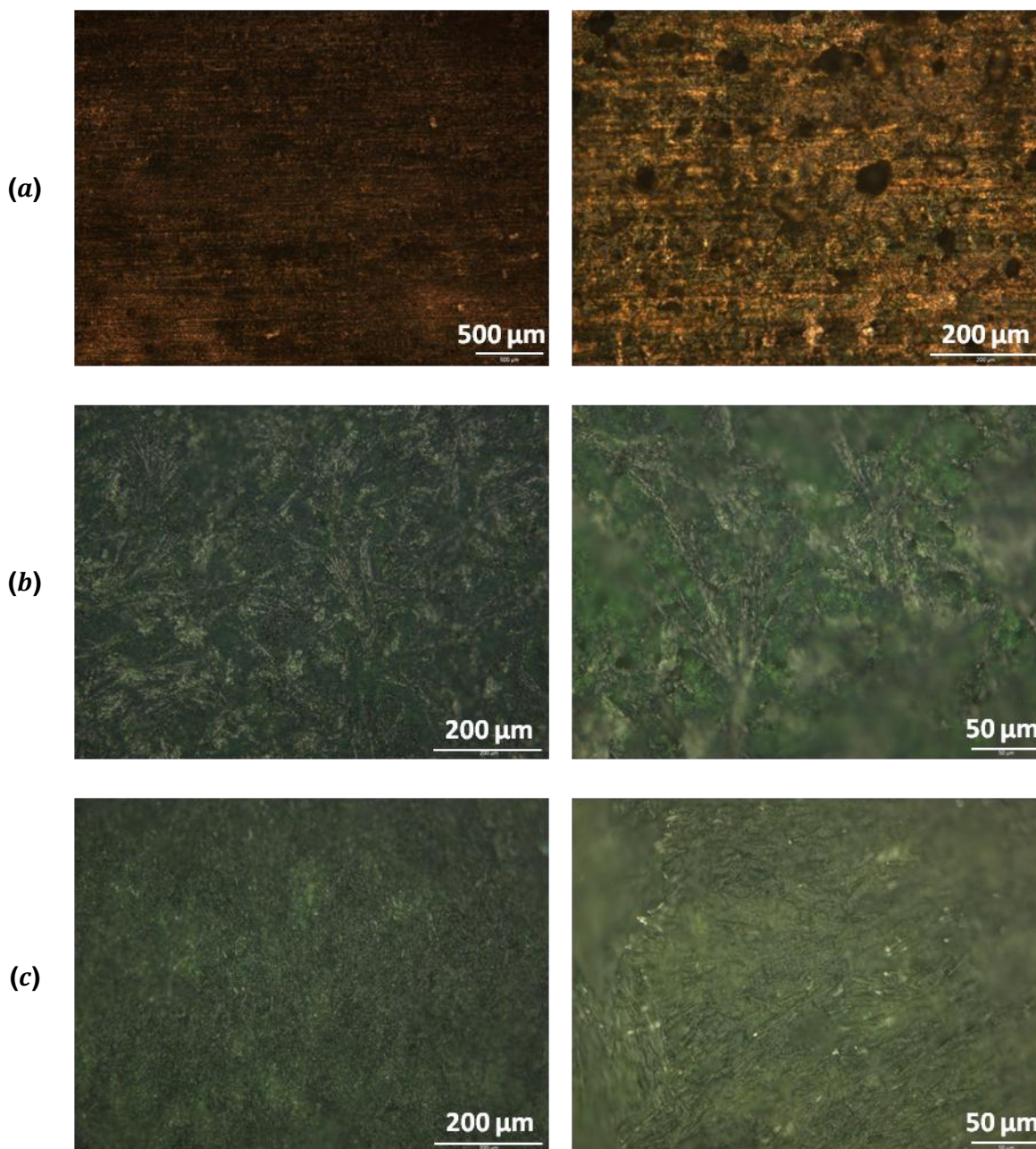


Fig. 10.18. Imágenes de microscopía óptica del recubrimiento de PANi 80. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

#### 10.2.5. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido permite realizar el 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 (la sensibilidad no permite detectar componentes cuya composición sea menor al 1% en masa).

Se ha utilizado esta técnica para analizar las probetas de aluminio AA2024-T3 utilizadas para la polimerización.

<b>Composición</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>
<i>Nominal</i>	1,2 - 1,8	90,75 - 94,7	Max 0,5	0,3 - 0,9	Max 0,5	3,8 – 4,9
<i>Ensayo 1</i>	2,92	91,25	-	0,48	0,00	5,35
<i>Ensayo 2</i>	2,24	91,70	0,11	0,56	0,19	5,21
<i>Ensayo 3</i>	1,14	94,51	-	0,38	0,00	3,44
<i>Ensayo 4</i>	1,09	94,30	0,04	0,50	0,16	3,90

Tabla 10.5. Composición de las probetas de aluminio AA2024-T3 mediante EDS.

En la tabla anterior se puede observar que las composiciones obtenidas están o bien dentro del margen aceptado o muy cerca de él; siendo el aluminio, el silicio, el hierro y el manganeso los elementos en el margen de la composición nominal y el magnesio y el cobre los que se encuentran sobrepasando ligeramente el intervalo teórico en dos de los ensayos. El límite de sensibilidad del 1% en masa, provoca resultados anómalos en el silicio y el hierro, donde se obtienen resultados de composición de 0,00% o ni siquiera se alcanza a detectar el elemento.

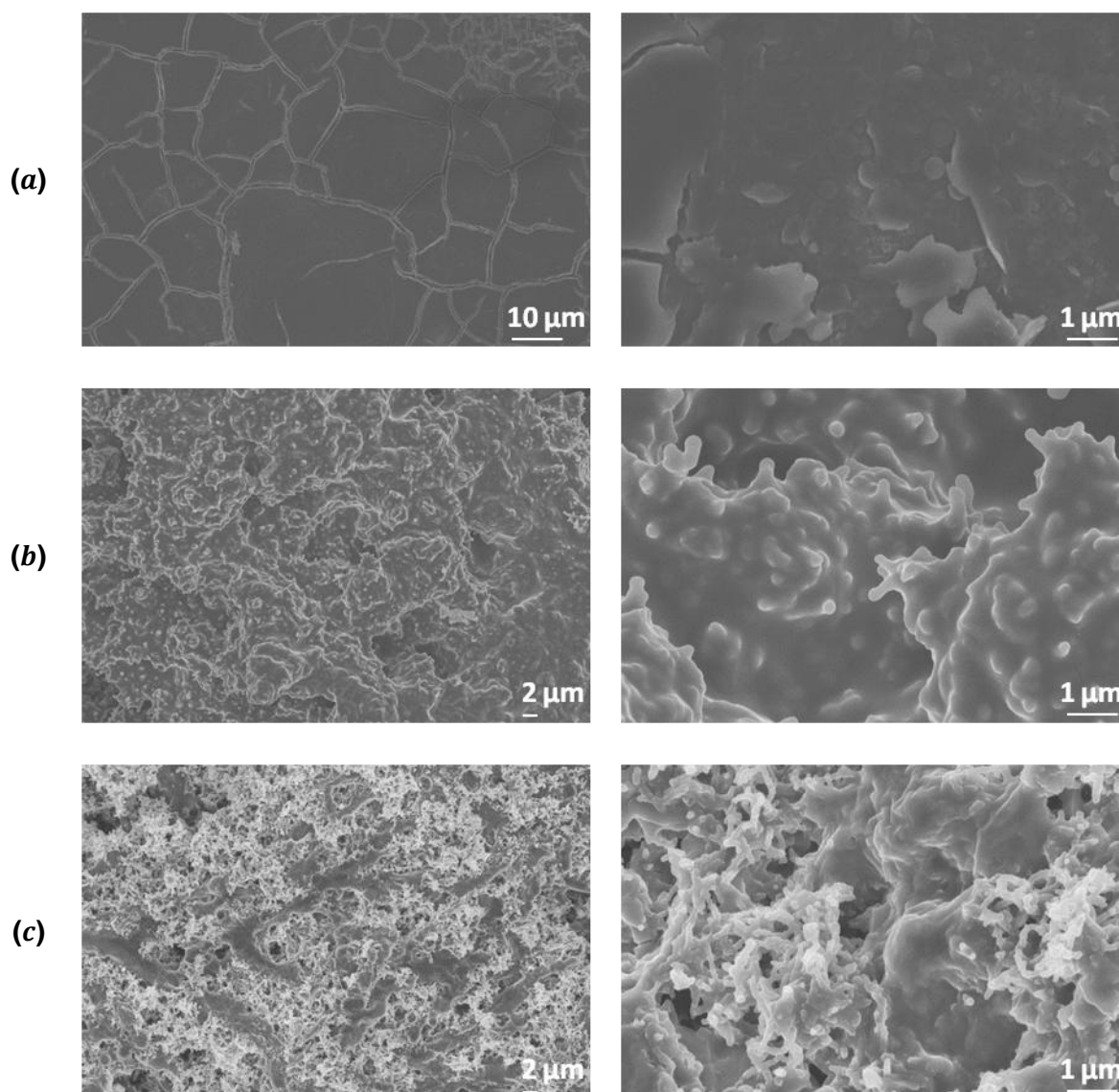


Fig. 10.19. Micrografías de SEM del recubrimiento de PANi 0. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

Las micrografías anteriores muestran con microscopía electrónica de barrido la superficie del recubrimiento de polianilina para el grupo de control. En las micrografías (a), correspondientes a tiempos de ensayo de 600s, se observa una capa de polianilina formado por placas separadas entre sí, con una superficie muy lisa y homogénea, iniciándose tímidamente la formación de un nuevo nivel.

En las micrografías (b), correspondientes a tiempos de ensayo de 1200s, se observa una estructura de polianilina mucho más heterogénea, con diferencias de nivel mucho más marcadas, la desaparición de la organización en placas y la aparición generalizada de pequeños salientes continuando la extensión del polímero.

En las micrografías (c), correspondientes a tiempos de ensayo de 2000s, se observa una estructura similar a la anterior y una textura mucho más poblada, presentando una mayor proliferación de salientes y con mayor complejidad en su forma.

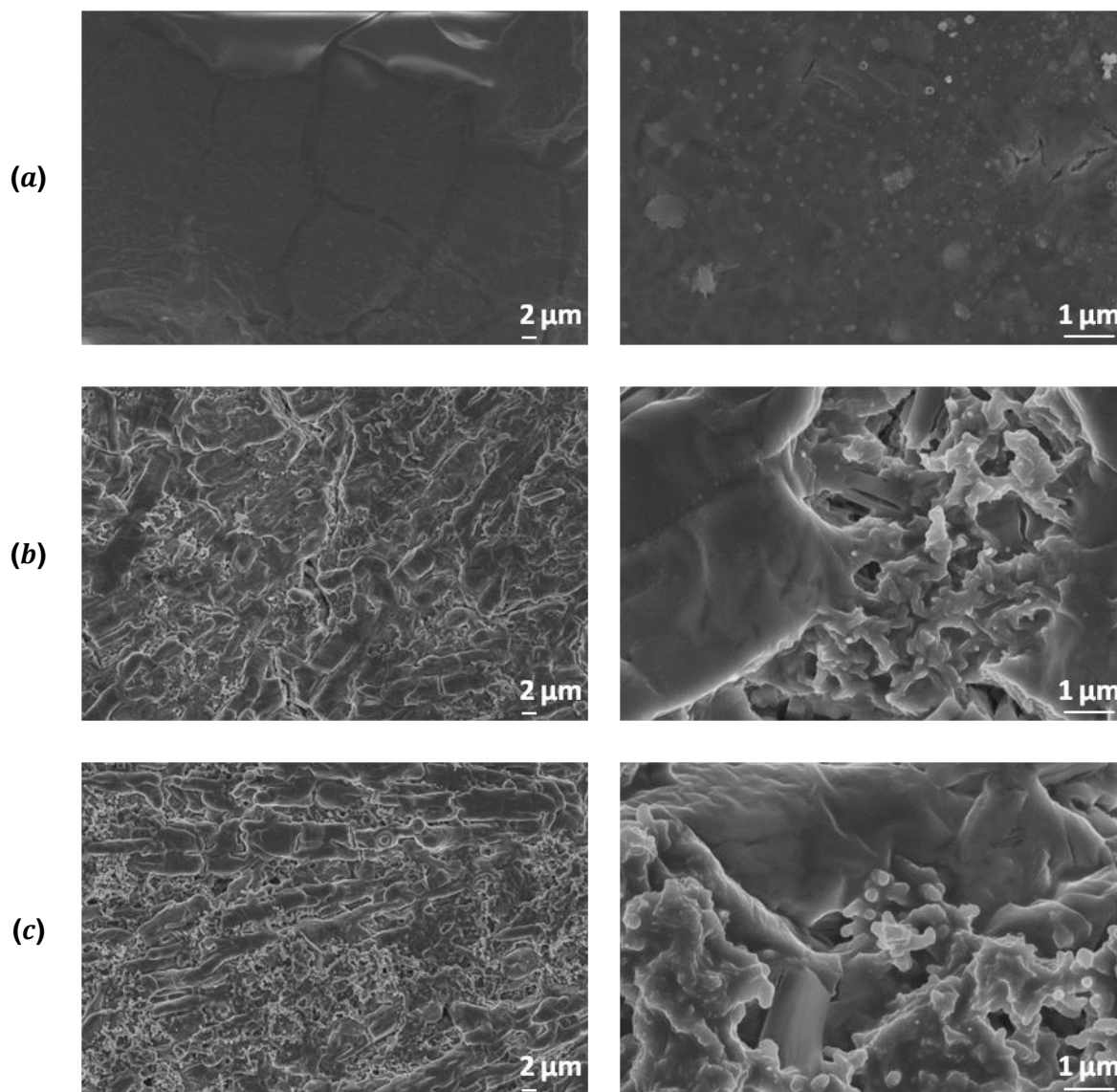


Fig. 10.20. Micrografías de SEM del recubrimiento de PAni 60. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

Las micrografías anteriores muestran con microscopía electrónica de barrido la superficie del recubrimiento de polianilina para el grupo 60. En las micrografías (a), correspondientes a tiempos de ensayo de 600s, se observa la misma estructura de placas con una superficie lisa y homogénea que en el ensayo sin pretratamiento.

En las micrografías (b), correspondientes a tiempos de ensayo de 1200s, se observa una estructura diversa con la aparición de bloques que parecen alinearse con una superficie lisa y zonas con mayor densidad de salientes.

En las micrografías (c), correspondientes a tiempos de ensayo de 2000s, se observa la aparición de bloques más definidos con orientaciones más claras y los espacios entre estos, ocupados por un gran número de salientes.

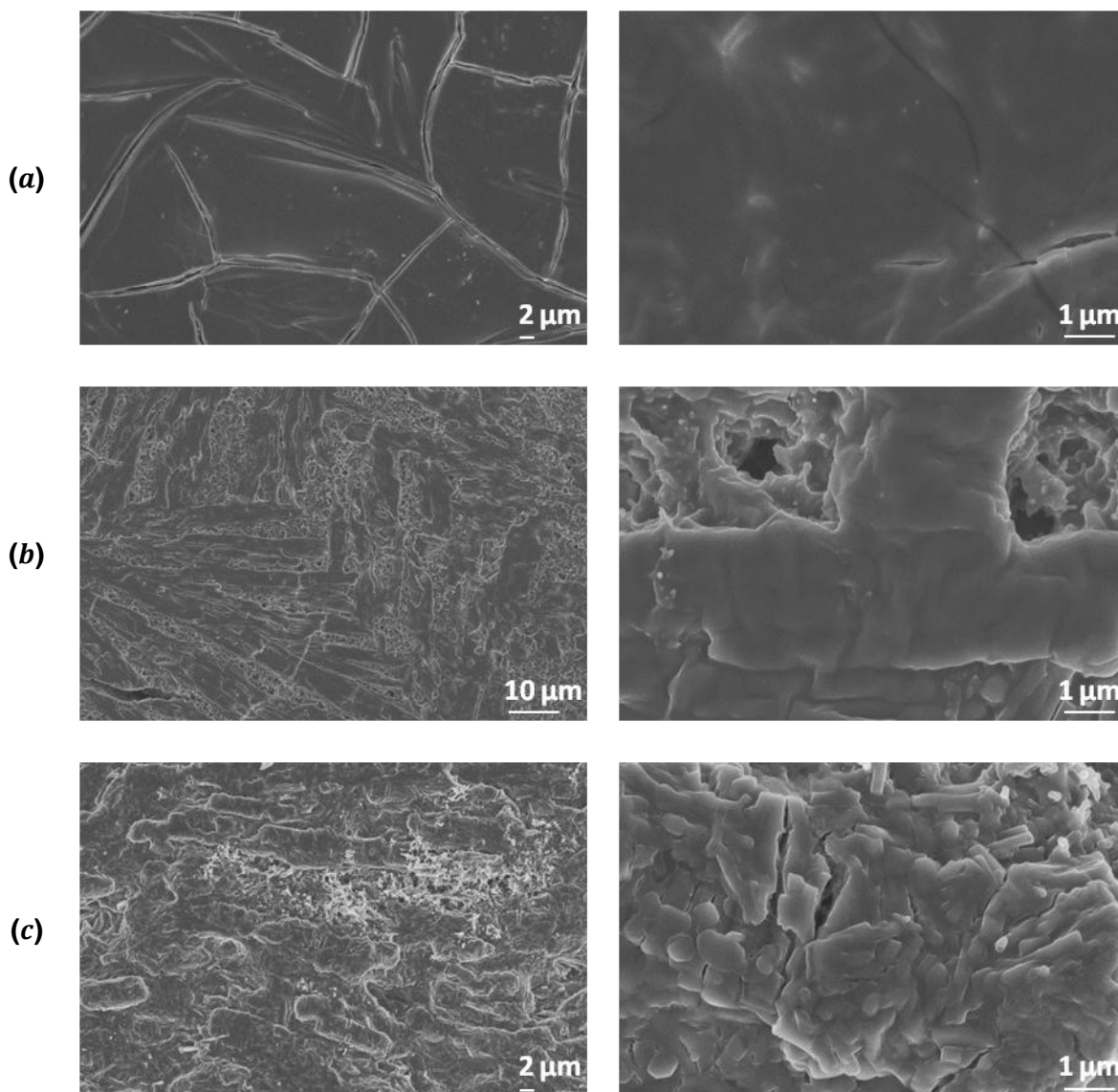


Fig. 10.21. Micrografías de SEM del recubrimiento de PANi 80. Tiempo de ensayo: (a) 600s; (b) 1200s; (c) 2000s.

Las micrografías anteriores muestran con microscopía electrónica de barrido la superficie del recubrimiento de polianilina para el grupo 80. En las micrografías (a), correspondientes a tiempos de ensayo de 600s, se obtiene un resultado muy similar a los ensayos de los otros

grupos y mismo tiempo de polimerización, una estructura formada por placas separadas entre sí y una textura lisa y homogénea.

En las micrografías (b), correspondientes a tiempos de ensayo de 1200s, se observan dos zonas diferenciadas: la primera organizada en bloques formando líneas y ramificaciones y de textura lisa y homogénea; y, la segunda, ocupando los espacios entre bloques sin forma definida y una superficie plagada de salientes.

En las micrografías (c), correspondientes a tiempos de ensayo de 2000s, se observan las mismas dos zonas del ensayo anterior, con la diferencia que la zona formada por bloques está mucho más extendida, los bloques son mayores y están más definidos.

### **10.3. Ensayos de corrosión**

En esta tercera fase, se analiza la capacidad de protección contra la corrosión del recubrimiento de polianilina, midiendo la velocidad de corrosión; cualitativamente con un ensayo de corrosión acelerado y cuantitativamente con las técnicas de polarización de *Tafel* y resistencia a la polarización.

#### **10.3.1. Ensayo de corrosión acelerado**

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 50 L con una disolución acuosa de *NaCl* al 3,5% (simulando el agua de mar), uno debajo de cada brazo mecánico; dos sets de bombillas, enfocadas a las probetas; y, una unidad programable que repite cíclicamente un movimiento de 1h en el que sumerge las probetas 15 minutos, las escurre 30 minutos, las ilumina 10 minutos y las escurre 5 minutos.



Fig. 10.22. Imágenes del robot automatizado del grupo IMEM.

El ensayo consiste en el análisis visual, de la degradación del recubrimiento de las probetas situadas en el robot, semana a semana a lo largo de un mes:

- Se realiza la polimerización de las probetas. Debido a la naturaleza cualitativa del ensayo, únicamente se polimerizan probetas de tiempo de ensayo 2000s.
- Buscando proteger la zona no polimerizada de las probetas, se recubre utilizando un film adhesivo impermeable, de forma que únicamente el recubrimiento de polianilina entre en contacto con la disolución acuosa de  $NaCl$ .
- Para evaluar el estado y calidad de partida de los recubrimientos de polianilina, se toman fotografías de todas las probetas de ensayo por ambas caras.
- Se colocan las 12 probetas de ensayo en el robot, 4 del grupo de control, 4 del grupo 60 y 4 del grupo 80.
- Se extrae una probeta de cada cuarteto cada semana y se toman fotografías después de extraídas por ambas caras.



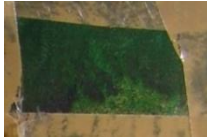
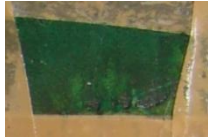
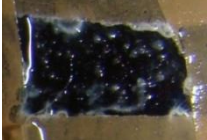
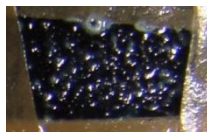
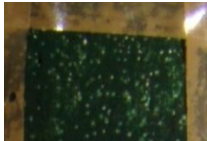

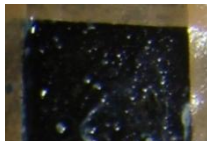
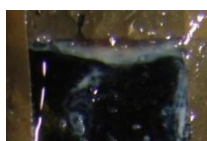


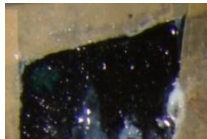
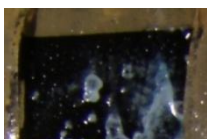
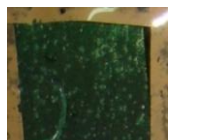



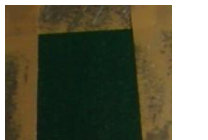
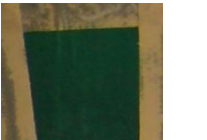

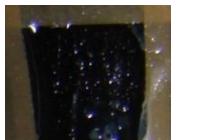
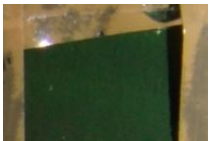

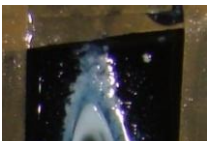

	Imagen inicial		Imagen final	
<i>Probeta I</i> Inicio - 1ª Semana				
<i>Probeta II</i> Inicio - 2ª Semana				
<i>Probeta III</i> Inicio - 3ª Semana				
<i>Probeta IV</i> Inicio - 4ª Semana				

Fig. 10.23. Fotografías del ensayo de corrosión acelerado PANi 0.

	Imagen inicial		Imagen final	
<i>Probeta I</i> Inicio - 1ª Semana				
<i>Probeta II</i> Inicio - 2ª Semana				

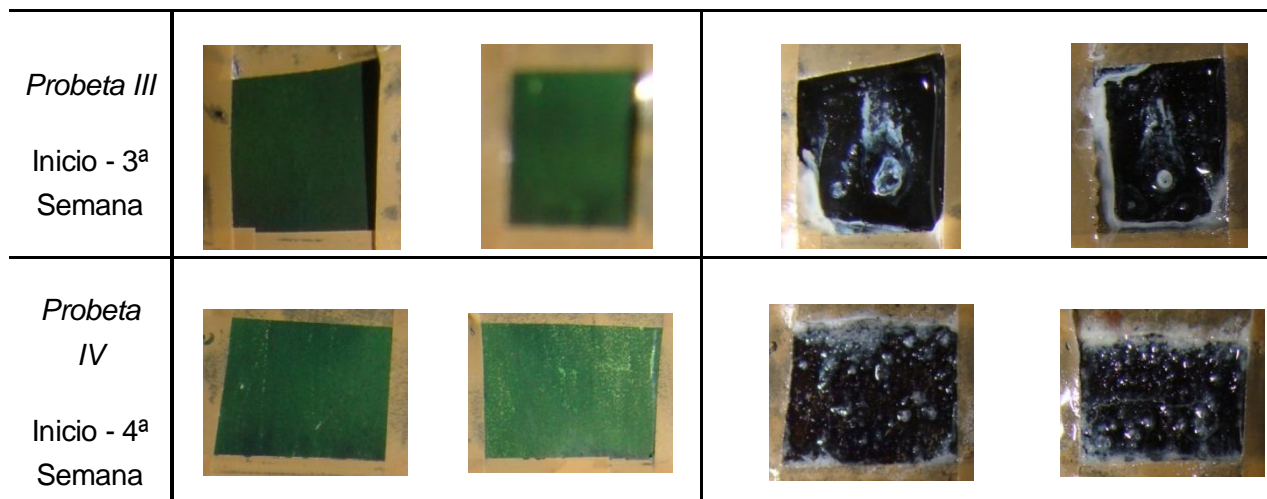


Fig. 10.24. Fotografías del ensayo de corrosión acelerado PAni 60.

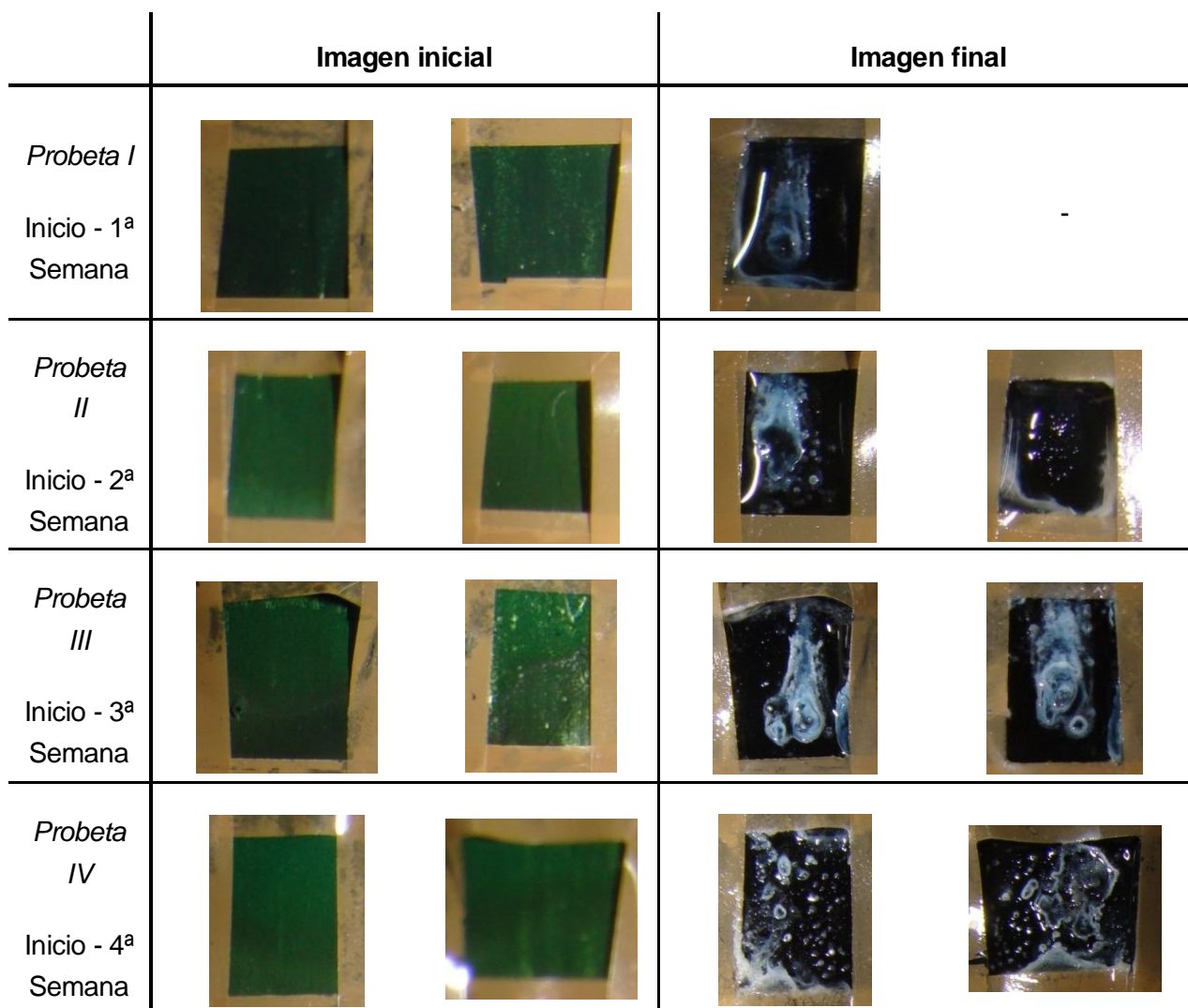


Fig. 10.25. Fotografías del ensayo de corrosión acelerado PAni 80.

Las imágenes anteriores muestran las fotografías iniciales y las finales para ambas caras de las probetas sometidas al ensayo de corrosión acelerado, donde se puede observar que el ataque del  $NaCl$  marca todas las probetas con pequeñas ampollas y regueros de sal desde la primera semana a todos los grupos de ensayo. No se aprecia diferencia entre los distintos grupos de ensayo y la única diferencia que se observa en la evolución temporal es un ligero aumento en el número y tamaño de marcas dejados por el ataque corrosivo.

### 10.3.2. Polarización de *Tafel*

El gráfico presentado a continuación, muestra los resultados obtenidos para las curvas de polarización de *Tafel*, pero debido a la extrema similitud entre todas las curvas pertenecientes al mismo grupo y tiempo de ensayo y con el objetivo de simplificar a nivel visual la lectura del gráfico, se han seleccionado un par de perfiles representativos de cada grupo y tiempo de ensayo. Además, debido a la aparición de un problema de causas desconocidas que impide la correcta síntesis del recubrimiento de polianilina (explicado en el apartado 10.4), únicamente se ha podido realizar el ensayo para el grupo de control tiempo de ensayo 1200s y 2000s, grupo 60 tiempo de ensayo 2000s y grupo 80 tiempo de ensayo 2000s.

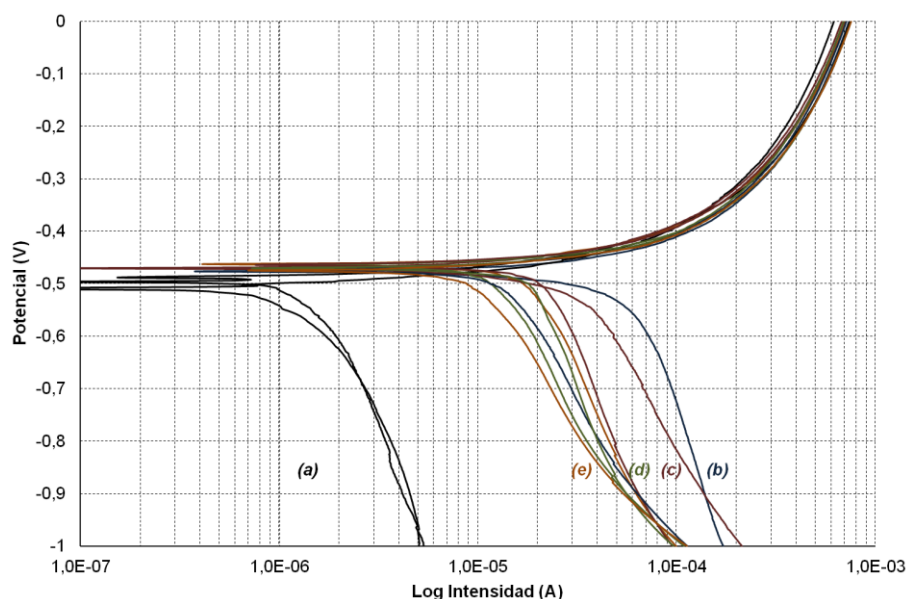


Fig. 10.26. Curvas de polarización de *Tafel*. Probetas de ensayo: (a) aluminio AA2024-T3 sin recubrimiento; (b) PAni 0 1200s; (c) PAni 0 2000s; (d) PAni 60 2000s; (e) PAni 80 2000s.

En el gráfico anterior, se observa que la curva de polarización del aluminio AA2024-T3 sin recubrimiento presenta menor intensidad de corriente de corrosión ( $\log I_{corr} \approx 10^{-5}$ ) que cualquiera de los recubrimientos ( $\log I_{corr} \approx 10^{-4}$ ), aunque estos presentan un potencial de corrosión ( $E_{corr} = 0,45 \sim 0,5 V$ ) ligeramente superior al del recubrimiento ( $E_{corr} = 0,50 \sim$

0,55 V); la resistencia a la corrosión que ofrecen los recubrimientos no mejora de forma determinante la ofrecida por el aluminio AA2024-T3 por sí mismo. Las curvas de polarización de los distintos recubrimientos presentan poca variación entre ellos, la intensidad de corriente de corrosión oscila pocas unidades dentro del mismo orden de magnitud ( $\log I_{corr} = 5 \cdot 10^{-4} \sim 9 \cdot 10^{-4}$ ) y el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) es prácticamente idéntico; dentro del rango de intensidades de corriente de corrosión obtenido en los ensayos con recubrimiento, se observa una ligera tendencia de las curvas de polarización de los grupos con pretratamiento a presentar intensidades de corriente de corrosión menores a las presentadas en los grupos sin pretratamiento.

### 10.3.3. Resistencia de polarización

El gráfico presentado a continuación, muestra el intervalo lineal de las curvas obtenidas en el ensayo de resistencia de polarización. Desarrollando una función lineal del intervalo, se puede obtener el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la resistencia de polarización ( $R_p$ ). Debido a la aparición de un problema de causas desconocidas que impide la correcta síntesis del recubrimiento de polianilina (explicado en el apartado 10.4), únicamente se han podido realizar un número limitado de ensayos.

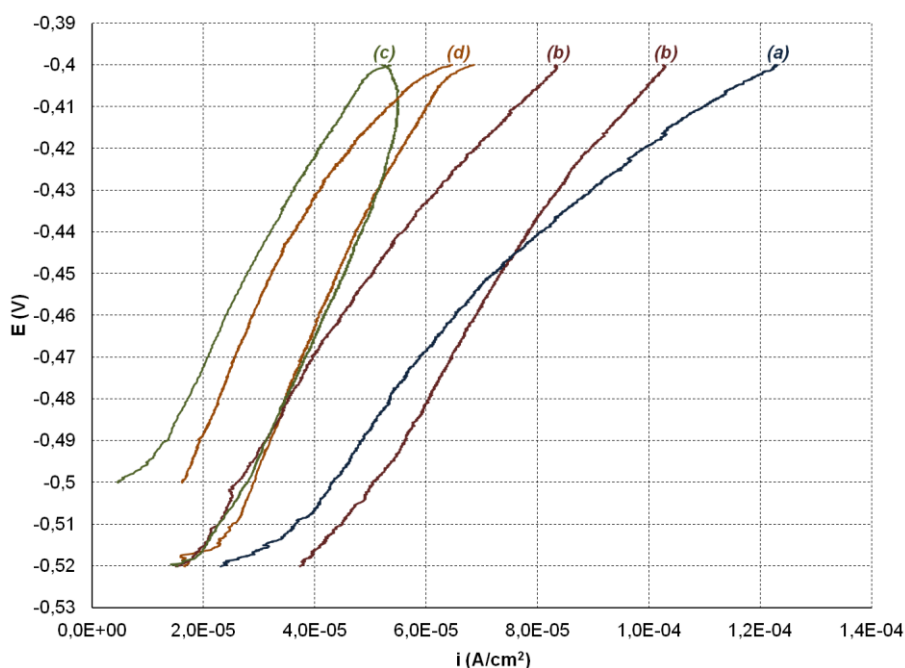


Fig. 10.27. Curvas de resistencia de polarización. Probetas de ensayo: (a) PAni 0 1200s; (b) PAni 0 2000s; (c) PAni 60 2000s; (d) PAni 80 2000s.

En la tabla presentada a continuación, se puede observar que se obtienen ecuaciones muy similares para todos los tipos de recubrimiento, obteniéndose así potenciales de corrosión muy similares y del mismo orden de magnitud a los obtenidos mediante la polarización de

*Tafel*. Además, la no linealidad de la curva de *Tafel* anódica ha impedido la obtención de las pendientes de *Tafel*, lo que impide el cálculo tradicional de la corriente de corrosión.

Probeta de Ensayo	Ecuación lineal	$E_{corr}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
(a)	$y = 1320,1 \cdot x - 0,551$	-0,551	1320,1
(b)	$y = 1970,3 \cdot x - 0,5974$	-0,5974	1970,3
	$y = 1816,2 \cdot x - 0,5448$	-0,5448	1816,2
(c)	$y = 2902,6 \cdot x - 0,5799$	-0,5799	2902,6
	$y = 2477,3 \cdot x - 0,5209$	-0,5209	2477,3
(d)	$y = 2940,4 \cdot x - 0,5824$	-0,5824	2940,4
	$y = 2564,7 \cdot x - 0,5367$	-0,5367	2564,7

Tabla 10.6. Potencial e intensidad de corrosión en la resistencia de polarización.

## 10.4. Problema de polimerización

Después de meses obteniendo sin problemas recubrimientos de polianilina, electropolimerizando vía cronoamperometría combinando pretratamientos y tiempos de polimerización, aparece un problema de causas desconocidas que impide la correcta síntesis del recubrimiento de polianilina.

La aparición del problema, ocurre inmediatamente después de la síntesis de las probetas usadas en el ensayo de corrosión acelerada, afectando los ensayos de protección contra la corrosión en los que se utilizan las técnicas de Polarización de *Tafel* y resistencia de polarización. Obteniéndose los resultados de dichos ensayos, presentados anteriormente, utilizando probetas sobrantes de ensayos anteriores.

Intentando, sin éxito, solucionar el problema en la polimerización, se toman diversas precauciones, inicialmente probando cada una de ellas por separado, y después combinaciones de ellas, hasta utilizarlas todas a la vez. Las precauciones tomadas son detalladas a continuación:

- **Anilina:** se cambia la fuente de monómero, descartando la posible contaminación del producto.

- **Ácido *p*-toluensulfónico (o tosílico):** se cambia la fuente del electrolito, descartando la posible contaminación del producto.
- **Humedad:** antes de ser diluido para formar el electrolito, se seca el polvo de ácido tosílico introduciéndolo unos minutos en la estufa.
- **Temperatura:** se realiza la polimerización, manteniendo artificialmente la temperatura entre los 20-25 °C. En el primer procedimiento, se sumerge la celda electroquímica en un baño María, en el segundo, se utiliza la calefacción variando la temperatura ambiente del laboratorio.

Las probetas con problemas de polimerización, presentan cronoamperometrías con resultados similares a los obtenidos en las otras síntesis a lo largo del proyecto, la única diferencia apreciable es una intensidad de corriente y carga depositada ligeramente inferiores pero aún dentro de los rangos normales. La característica clave, de las probetas con problemas de polimerización, es un recubrimiento de polianilina aparentemente normal que pierde su integridad y empieza a gotear al extraerse la probeta del electrolito y la celda electroquímica; quedando únicamente, a los pocos minutos, un rastro totalmente diluido.

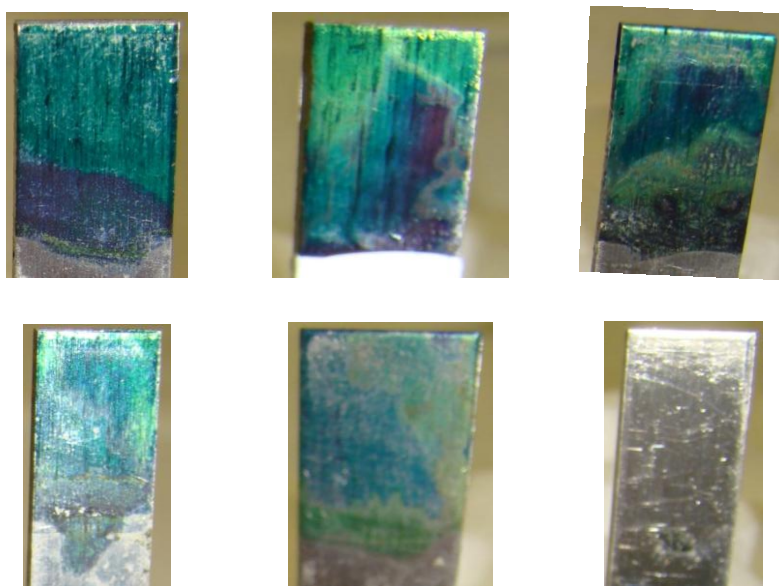


Fig. 10.28. Imágenes de la polianilina en probetas con problemas de síntesis.

Las imágenes anteriores, muestran el rango de recubrimientos de polianilina en probetas con problemas de síntesis, donde se observa que los recubrimientos son muy poco uniformes y poco consistentes, la coloración varía de leve, semi-transparente a inexistente y no se aprecia textura alguna en la superficie del polímero.

## 11. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL

La Evaluación del Impacto Ambiental (EIA) es un proceso destinado a identificar, interpretar y prevenir las consecuencias que acciones o proyectos públicos o probados puedan causar al equilibrio ecológico, al mantenimiento de la calidad de vida y a la preservación de los recursos naturales.

El primer aspecto importante del impacto ambiental del presente proyecto consiste en la generación de residuos líquidos inorgánicos procedentes de los electrolitos consumidos, monómero sobrante y restos de *Novaclean*® y sus disoluciones y la generación de residuos sólidos en forma de probetas de aluminio con recubrimientos de polianilina.

Todos los residuos generados como consecuencia de la investigación o la docencia en el Grupo IMEM (*Innovació en Materials i Enginyeria Molecular*) son sometidos a una clasificación en el laboratorio en bidones de 5 L, donde se separan los residuos por familias: líquidos orgánicos clorados, líquidos orgánicos no clorados, líquidos inorgánicos, plásticos, vidrios, metales y papel. Los bidones se encuentran en el laboratorio y son enviados periódicamente para la gestión de su contenido al punto de recogida del *Departament d'Enginyeria Química* por la UPC (*Universitat Politècnica de Catalunya*).

El electrolito (ácido *p*-toluensulfónico), el monómero (anilina) y el pretratamiento (*Novaclean*® AL 86 LF) agotados o sobrantes son destinados al bidón de residuos líquidos inorgánicos.

Las probetas de aluminio con los recubrimientos de polianilina adheridos son destinados al bidón de residuos sólidos metálicos.

El segundo aspecto importante del impacto ambiental es la generación de emisiones de gases contaminantes debido al consumo energético. El equipo principal, el tiempo de uso aproximado y el consumo se muestran a continuación:

Equipo	Consumo (kW)	Tiempo de uso (h)	Total (kW·h)
Campana extractora	0,25	12	3
Estufa calefactora y de vacío	2	5	10
Potenciostato + Ordenador	0,25 + 0,13	45	17,1
<b>TOTAL</b>			<b>30,1 ≈ 30</b>

El Observatorio de la Electricidad en su boletín de Febrero de 2014, establece el ratio de generación de emisiones en función del consumo eléctrico [22]. La generación de gases contaminantes del presente proyecto se muestra a continuación:

Consumo (kW·h)	Emisiones/Consumo	Total
30	0,054 kg/kW·h $CO_2$	1,62 $\approx$ 1,7 kg de $CO_2$
30	0,089 g/kW·h $SO_2$	2,67 $\approx$ 2,7 g de $SO_2$
30	0,072 g/kW·h $NO_x$	2,16 $\approx$ 2,2 g de $NO_x$

El tercer, y último, aspecto importante del impacto ambiental es la relación de beneficios y perjuicios del sistema antes y después de la aplicación del recubrimiento. En el presente proyecto se aplica un recubrimiento a una aleación de aluminio, para mejorar la protección contra la corrosión que ofrecería el aluminio desnudo.

El pretratamiento superficial llevado a cabo previamente a la aplicación del polímero conductor con *Novaclean*® AL 86 LF genera el propio producto como residuo, así como disoluciones del mismo, que deben ser desechados como aguas residuales. Aunque algunos productos de esta formulación pueden ser biodegradables, las aguas residuales requieren de 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 6.3 de esta memoria.

Por su parte, la obtención y aplicación de la polianilina implica la generación de residuos en forma de consumo energético en el proceso de electropolimerización, así como residuos procedentes de la producción de la anilina. La obtención de polímero mediante electropolimerización consume  $4,45 \cdot 10^{-6}$  kW·h, generando 0,24 mg de  $CO_2$ , 0,4  $\mu$ g de  $SO_2$  y 0,3  $\mu$ g de  $NO_x$  por metro cuadrado de recubrimiento. La aplicación de la polianilina genera residuos en forma de exceso de anilina, un producto tóxico y nocivo para el medio ambiente que debe tratarse con materiales absorbentes y depositarse en contenedores para residuos para su posterior eliminación de acuerdo con las normativas vigentes.

Por último, la aplicación del recubrimiento sobre el metal tiene como finalidad un aumento de la durabilidad del sistema, reduciendo la pérdida por corrosión y espaciando el tiempo de sustitución de un material estructural metálico; disminuyendo la producción de residuos metálicos y por consiguiente el consumo de aluminio, así como los residuos generados en el proceso de producción y transformación.



## 12. PRESUPUESTO

	Concepto	Ud. o Tiempo	Precio unitario (€)	Coste (€)
<i>Equipo</i>	Ordenador	1	1200	1200
	Software	1	2100	2100
	Potenciostato	1	4600	4600
	Celda electroquímica	2	1000	2000
<i>Productos</i>	Anilina	2	29,43	59
	Ácido tosílico	3	28,56	86
	Novaclean® AL 86 LF	1	30	30
	Aluminio AA2024-T3	130	0,16124	21
<i>Instrumentación</i>	Perfilometría	8	62	496
	Espectroscopia UV-vis	10	57	570
	Espectroscopia IR	4	58	232
	Microscopia óptica	5	59	295
	Microscopia SEM	7	160	1120
<i>R.R.H.H.</i>	Recerca bibliográfica	50	15	750
	Experimentación	325	15	4875
	Análisis resultados	50	15	750
	Confección memoria	120	15	1800
	<b>TOTAL PREVIO</b>			<b>20984</b>
	IMPREVISTOS (10%)			2098
	<b>SUBTOTAL</b>			<b>23083</b>
	OVERHEAD UPC (17,7%)			4086
	IVA (21%)			4848
	<b>TOTAL</b>			<b>32017 ≈ 32100</b>



## 13. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas se han dividido en dos partes: la caracterización de las propiedades físicas y químicas del recubrimiento y la capacidad de protección contra la corrosión.

Respecto a las propiedades físicas y químicas del recubrimiento de polianilina, se han obtenido las conclusiones siguientes:

- En un marco general, los recubrimientos de polímero estudiados a diferentes tiempos de polimerización presentan propiedades que van mejorando la calidad del recubrimiento a medida que avanza la polimerización, hasta llegar a una fase de estabilización, en la que las propiedades del recubrimiento en función de tiempo de polimerización varían mínimamente o no varían en absoluto.
- El perfil del recubrimiento muestra que en la fase inicial de polimerización, el recubrimiento es muy fino e irregular, ganando consistencia y homogeneidad a medida que avanza la polimerización. El pretratamiento aplicado mejora ligeramente la formación del recubrimiento en la fase inicial de polimerización, pero su efecto se vuelve irrelevante en las fases más avanzadas, debido al incremento de magnitud que supone un mayor tiempo de polimerización.
- La espectroscopia infrarroja muestra para todos los grupos estudiados a distintos tiempos de ensayo, unos espectros de polianilina muy similares. Además, dicho perfil es coherente con otros perfiles obtenidos con otros métodos de polimerización [21], de manera que se puede concluir que el electrolito y el pretratamiento no han contaminado el polímero de forma apreciable.
- La espectroscopia ultravioleta-visible destaca dos zonas características de los polímeros que no varían con el pretratamiento, la primera, correspondiente a insaturaciones y sistemas aromáticos policíclicos consecuente con la polianilina, la segunda, correspondiente al dopado del polímero, aumentando a medida que aumenta el tiempo de polimerización.
- La microscopia óptica pone de manifiesto un crecimiento del polímero desigual, formándose pequeños núcleos donde crece el recubrimiento y a partir de los cuales el polímero se extiende por la superficie, creándose una textura desigual con diferentes niveles de profundidad, lo cual provoca la evolución del color verde característico de la *emeraldine base*, desde una tonalidad casi transparente en las primeras fases de polimerización hasta una tonalidad verde muy oscura en la fase

final. El pretratamiento modifica la textura del polímero dándole un aspecto cristalino y una estructura que forma agrupaciones de líneas con una orientación en común.

- La microscopia electrónica de barrido revela, para la primera fase de polimerización, una estructura de placas lisas, que crece a medida que se forman salientes. Los salientes, al crecer y unirse, forman bloques y estos, a su vez, forman estructuras alineadas y ramificadas. El pretratamiento facilita la formación de las grandes estructuras de bloques, apareciendo en mayor medida y más definidas.

Respecto a la capacidad de protección contra la corrosión del recubrimiento de polianilina, se han obtenido las conclusiones siguientes:

- Los ensayos de corrosión acelerada indican un grado de corrosión muy alto y muy similar en todas las probetas de los tres grupos de ensayo desde un primer momento y aumentando ligeramente con el tiempo.
- Las curvas de polarización de *Tafel* muestran que la resistencia a la corrosión que ofrecen los recubrimientos de polianilina en cualquiera de los grupos y tiempos de ensayo no claramente mayor a la resistencia a la corrosión que ofrece el aluminio AA2024-T3 por sí mismo sin recubrimiento. La resistencia a la corrosión de los distintos recubrimientos presentan una mínima variación entre ellas, siendo levemente superior en los recubrimientos de los grupos con pretratamiento, aunque sin ser relevante comparado a la debilidad contra la corrosión que presentan todos los recubrimientos.
- La resistencia de polarización muestra un potencial de corrosión muy similar en todos los grupos y tiempos de ensayo, al obtenido con la polarización de *Tafel*. Las limitaciones han impedido, encontrar también las intensidades de corrosión.

## 14. Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi director del proyecto Jose Ignacio Iribarren por toda la dedicación, atención y paciencia durante la realización del proyecto; desde el primer día me ha enseñado, guiado y aconsejado espléndidamente.

En segundo lugar, agradecer al grupo de *Innovació en Materials i Enginyeria Molecular* (IMEM) y en especial a Maria del Mar Pérez, estudiante de doctorado del grupo, por la maravillosa acogida, el magnífico ambiente de trabajo y la fantástica disposición para ayudarme y guiarme a lo largo de la realización del trabajo.

Finalmente, me gustaría agradecer a mis amigos, a mis padres y a mi familia por haberme apoyado en todo momento.

Muchas gracias a todos, por hacer de la realización de este proyecto la parte más interesante y entretenida de la carrera.

MARC CATALÀ DE HARO



## 15. BIBLIOGRAFÍA

### Referencias bibliográficas

- [1] EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION. WORKING PARTY 7: CORROSION EDUCATION. *Definition of corrosion*. Waterloo, 2012.
- [<http://www.efcw.org/Working+Parties/WP+Corrosion+Education/Definition+of+Corrosion.html>, 10 de enero de 2014].
- [2] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON ELECTROCHEMISTRY. *Electrochemical corrosion nomenclature (Recommendations 1988)*. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 61 (1), 1989, p. 19-22.
- [3] 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.
- [4] MELERO COLUMBRÍ, F. J. *Materiales y procesos avanzados: Materiales de alta tecnología*. Madrid, T.G.I. - C.S.I.C., 1993, p.194-195.
- [5] ARRANZ AGUADO, C. *Proyecto Final de Carrera: Estudio de la aplicación de la polianilina modificada con plastificante como aditivo anticorrosivo*. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2012.
- [6] TANG, S., WANG, A., LIN, S., HUANG, K., YANG, C., YEH, J., CHIU, K. *Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl*. *Polymer Journal*, Vol. 43, 2000, p. 667-675.
- [7] CARBAJAL, M.,D. *Plásticos que conducen la electricidad*. *Avance y Progreso*, Vol. 20, 2000, p.43-45.
- [8] STENGER-SMITH, J., D. *Intrinsically electrically conducting polymers: síntesis, characterization and their applications*. *Progress in polymer science*, Vol. 23, 1998, p.57-58.
- [9] ELPANI Co., Ltd., Corea, República de. *Conductive Polyaniline and preparing method of the same*. MYUNG, J. J., TAE, J. K. US, CI. 528/422, US 20100041865 A1, 18 Febrero 2010, p.1.

- [10] GVOZDENOVIC, M., M., JUGOVIC, B., Z., STEVANOVIC, J., S., TRISOVIC., T., Lj., GRGUR, B., N. *Electrochemical Polymerization of Aniline. Electropolymerization*. Dr. Ewa Schab-Balcerzak (Ed.), InTech, 2011, p.79-82.
- [<http://www.intechopen.com/books/electropolymerization/electrochemical-polymerization-of-aniline>, 29 de enero de 2014].
- [11] TOTTEN, G., E., SCOTT MACKENZIE, D. *Handbook of Aluminum, Volume 2 Alloy Production and Materials Manufacturing*. New York, CRC Press, 2003, p.423-436.
- [12] THE ALUMINUM ASOCIATION. *International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys*. Arlington, The Aluminum Asociation Inc., 2009, p.3-16.
- [[http://www.aluminum.org/Content/NavigationMenu/TheIndustry/IndustryStandards/Teal\\_Sheets.pdf](http://www.aluminum.org/Content/NavigationMenu/TheIndustry/IndustryStandards/Teal_Sheets.pdf), 13 de marzo de 2014].
- [13] KAUFMAN, J. G. *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers*. Ohio, ASM International, 2000, p.45.
- [14] BAUCCIO, M. *ASM Metals Reference Book*. Ohio, ASM International, 1993, p.414.
- [15] 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.tdgmond.be/files/msds/FR\\_FR\\_453341\\_4.0.PDF](http://bluemsds.tdgmond.be/files/msds/FR_FR_453341_4.0.PDF), 17 de marzo de 2014].
- [16] GONZALEZ MILÀ, H. *Proyecto Final de Carrera: Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores*. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.
- [17] CONROY, K., G., BRESLIN, C. B. *The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminum: electrochemical activity and corrosion protection properties*. *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 2003, p.721-732.
- [18] KARPAGAM, V., SATHIYANARAYANAN, S., VENKATACHARI, G. *Studies on corrosión protection of Al2024 T6 alloy by electropolymerized polyaniline coating*. *Current applied physics*, Vol. 8, 2008, p.93-98.
- [19] ASTM G5-94, 2011e1, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, DOI: 10.1520/G0005-94R11E01. [www.astm.org](http://www.astm.org).



[20] 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](http://www.upc.edu/crne/infraestructura/infraestructura-del-crne?set_language=ca), 26 de abril de 2014].

[21] TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J. *Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., Vol. 83, 2011, p.1803-1817.

[22] WWF ESPAÑA. OBSERVATORIO DE LA ELECTRICIDAD. *Observatorio de la electricidad Febrero 2014*. Madrid, 2014.

[[http://awsassets.wwf.es/downloads/oe\\_febrero\\_2014.pdf](http://awsassets.wwf.es/downloads/oe_febrero_2014.pdf), 27 de abril de 2014].

## Bibliografía complementaria

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

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

BILURBINA, L., LIESA F., IRIBARREN, I. *Corrosión y protección*. Barcelona, Ediciones UPC, 2003.

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

COSTA, J., M. *Diccionario de química física*. Madrid, Díaz de Santos Ediciones, 2005.

CALLISTER, W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 2*. Barcelona, Editorial Reverté, 2007.

FERNANDEZ OTERO, T. *Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*. *Revista iberoamericana de polímeros*, Vol. 4 (4), 2003.

FRIEND, R., H. *Towards Applications. Conductive polymers*, Vol. 6 (3), 1993, p. 15-25.

GVOZDENOVIC, M., M., JUGOVIC, B., Z., STEVANOVIC, J., S., TRISOVIC, T., Lj., GRGUR, B., N. *Electrochemical Polymerization of Aniline. Electropolymerization*. Dr. Ewa Schab-Balcerzak (Ed.), ISBN: 978-953-307-693-5, InTech, 2011.

[<http://www.intechopen.com/books/electropolymerization/electrochemical-polymerization-of-aniline>, 29 de Enero de 2014].

BIN IMAM SOFYAN, N. *Microstructure and mechanical properties of 2024-T3 and 7075-T6 aluminum alloys and austenitic stainless steel 304 after being exposed to hydrogen peroxide*. Ann Arbor, ProQuest, 2008.

TOTTEN, G., E., SCOTT MACKENZIE, D. *Handbook of Aluminum, Volume 2 Alloy Production and Materials Manufacturing*. New York, CRC Press, 2003.

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

ACTA (AUTORES CIENTÍFICO-TÉCNICOS Y ACADÉMICOS). PLÁGARO REPOLLÉS, J. M., RINCÓN CÓRCOLES, A. *Glosario de metalurgia y siderurgia*.

[<http://www.acta.es/index.php/recursos/glosarios-especializados/listados-de-glosarios>, 05 de marzo de 2014].

KELLY, R., G., SCULLY, J., R., SHOESMITH, D., BUCHHEIT, R., G. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. New York, CRC Press, 2002.

RODRIGUEZ GOMEZ, F., J. *Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión*. México D. F., Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.

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

VÁZQUEZ VAAMONDE, A., J., DE DAMBORENEA GONZÁLEZ, J., J. *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Madrid, CSIC, 2001.

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

ARRANZ AGUADO, C. *Proyecto Final de Carrera: Estudio de la aplicación de la polianilina modificada con plastificante como aditivo anticorrosivo*. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2012.

LOZANO ORTEGA, M. *Proyecto Final de Carrera: Estudio de la aplicación de una fina capa de polianilina modificada con plastificante para la protección de estructuras de acero al carbono*. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2013.

COLLADO MAÑAS, A., BRAVO MURCIANO, J. A. Proyecto Final de Carrera: Aplicación de polímeros electroactivos a la protección de la corrosión metálica por aditivación de pinturas alquídicas. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2010.

GONZALEZ MILÀ, H. *Proyecto Final de Carrera: Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores*. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.

IRIBARREN MATEOS, J. I. *Proyecto Final de Carrera: Protección del aluminio empleando tecnología sol-gel y recubrimientos orgánicos anticorrosivos*. Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2013.