

“Obtención y Caracterización de Recubrimientos
Poliméricos Conductores en Aluminio Anodizado”

TESIS PRESENTADA POR:

I.B.Q. Francisco Román Bernés Sánchez

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Febrero 2017

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR: Francisco Román Bernés Sánchez

DIRIGIDA POR: Dra. Julieta Torres González

SINODALES

Dr. Raúl Ortega Borges

Presidente

Firma

Dr. René Antaño López

Secretario

Firma

Dr. José Santos Cruz

Vocal

Firma

RESUMEN

La necesidad y demanda de nuevos materiales la mejora de a los ya existentes dentro del ramo industrial, son algunos de los grandes retos en el siglo XXI. En la actualidad algunos de los sectores que han presentado con mayor desarrollo a nivel global son el ramo aeronáutico y aeroespacial. Para que dicho desarrollo se mantenga se requiere de grandes inversiones en tecnologías nuevas para poder realizar mejoras en diseño, estructura y funcionalidad de la flotilla aeronáutica. El presente trabajo se enfocó en la búsqueda de nuevas propuestas tecnológicas que sumen de forma estructural para mejoras en las propiedades de las aleaciones que se utilizan en la actualidad dentro de la industria.

El aluminio es un metal primordial en la conformación estructural de las aeronaves, muchas de sus propiedades son de gran utilidad en diseño y protección contra problemas como la corrosión. Todo ello gracias a su capacidad innata de formar una barrera protectora que le permite brindar buena resistencia al desgaste. El aluminio, siendo un metal con gran conducción térmica y eléctrica, puede llegar a perder parte de sus propiedades con la formación de la barrera formada en medios ácidos, por lo cual surge la iniciativa de trabajar con materiales que en combinación con el aluminio puedan brindar mejoras en sus propiedades sin dejar de lado las características propias del metal.

Los polímeros conductores son la alternativa propuesta en el desarrollo del trabajo, ya que debido a sus propiedades conductoras nos pueden brindar una mejora en el material ayudando a dirigir o dispersar cargas sobre la superficie del recubrimiento sin llegar a la matriz del metal. Uno de los principales retos planteados fue la formación del recubrimiento polimérico en aluminio anodizado previamente, ya que no existen a la fecha información suficiente.

El trabajo se desarrolló en tres diferentes etapas, en la primera etapa se realizó la formación de la capa protectora, sobre la superficie del aluminio a través del anodizado

en diferentes soluciones ácidas, hasta encontrar la solución adecuada para los fines buscados.

En la segunda fase se efectuó el recubrimiento polimérico sobre las piezas de aluminio previamente anodizado a través de técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica, que fue la principal herramienta aplicada para la obtención de los recubrimientos.

Finalmente se llevó a cabo la caracterización del recubrimiento obtenido por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y pruebas de impedancia electroquímica.

ABSTRACT

Some of the greatest challenges on the XXI century are the need and demand for new materials and the improvement of the existing ones on the industry. Nowadays, some of the fields that have showed further development worldwide are aeronautic and aerospace. In order to preserve such development, significant investments on new technologies are required and hence improvement on aeronautical flotillas design, structure and functionality. The following document focuses on finding new technologies that allow for structural improvements on alloys properties that are currently on the industry.

Aluminum is an essential metal used in aircraft structural building, many of its properties are of great use on the design and protection against the corrosion process. Such native properties allow for a protective barrier to resist wearing away. Aluminum is a metal that possesses great thermal and electrical conduction but it might lose some of its properties if exposed to an acidic medium, which is why it is necessary to use aluminium alloys that are able to provide properties improvements without scarifying the before mentioned characteristics.

Conductive polymers are an alternative proposal throughout the document, the reasoning behind it is that conductive properties can allow charge redirection or dispersion over its covering surface without affecting the metal matrix. One of the main challenges posed, was the formation of polymeric coating on previously anodized aluminium, since as of today, there is no sufficient information related.

This document was developed in three different stages, on the first stage the protective coating was formed over the aluminium surface through anodization in three different acidic solutions, until the most suitable one was found.

On the second stage, polymeric coating took place over previously anodized aluminium samples with the use of electrochemical procedures such as cyclic voltammetry, and actually the main procedure used for obtaining such coating.

Finally, characterization of the obtained covering was carried out with the use of Scanning Electron Microscope (SEM) and electrochemical impedance testing.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de la Dra. Julieta Torres González.

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi esposa Jetty Reyes, quien con su apoyo incondicional en todo momento ha contribuido en gran manera al desarrollo de este proyecto, me brindó palabras de aliento en momentos complicados y siempre ha estado a mi lado en cada proyecto que he emprendido estos últimos años, te Amo.

A mi Mama Martha Sánchez, por los sacrificios, enseñanzas y consejos a lo largo de mi vida, has sido un pilar importante, no tengo palabras para agradecerte.

A mi hermano Javier A. Bernés Sánchez por su amistad y cariño, gracias por tu apoyo y fortaleza en cada experiencia de vida que hemos pasado juntos.

A mi Papa Francisco Bernés, a pesar de los momentos complicados que hemos vivido, te agradezco los sacrificios que realizaste para apoyarme siempre.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Conacyt, por la beca brindada durante estos 2 años de preparación.

Al Centro de Investigación CIDETEQ, por brindarme la oportunidad de especializarme en la maestría en Electroquímica.

A mi asesor, la Dra. Julieta Torres González, por haberme dado la oportunidad de prepararme en esta especialidad desarrollando mi trabajo de Tesis, agradezco sus consejos y paciencia.

A los miembros del grupo de trabajo por todos sus consejos durante la elaboración de este trabajo.

Al Dr. René Antaño, por el apoyo y consejos brindados durante el desarrollo del trabajo.

Mis compañeros y amigos de generación con quienes compartí grandes momentos durante mi estancia en la Maestría; Rosa A. Herrada, Jorge Banda, Mónica Razo, Karina Herrera, Abraham López, Mayra Calixto, Aracely Espino, José Luis Pineda y Rogelio Suárez.

A todos aquellos que durante algún momento de mi estancia en CIDETEQ, contribuyeron de alguna u otra forma para la realización de este trabajo.

Índice General

RESUMEN	3
Hipótesis	14
Objetivo General	14
Objetivos Particulares	14
1. INTRODUCCIÓN	15
2. MARCO TEÓRICO.....	18
2.1. El Aluminio	18
2.1.2. Aleación de Aluminio 1000	19
2.1.3. Aplicaciones	20
2.1.4. Pasivación del Aluminio.....	21
2.2. Anodizado de Aluminio.....	25
2.2.1. Formación de la Capa Anódica, tipos de óxido	28
2.2.2. Anodizado con Ácido Sulfúrico	31
2.2.3. Anodizado con Ácido Fosfórico	32
2.3. Polímeros	34
2.4. Polímeros Conductores.....	35
2.4.1. Polipirrol (PPy)	38
2.4.2. Polianilina (PANI)	48
2.5. Polimerización Electroquímica	53
3. METODOLOGÍA	56
3.1. Etapa I: Pre-tratamiento y Anodizado.....	56
3.1.1. Pre-tratamiento del Aluminio	57
3.2. Etapa II: Obtención de Anodizado para recubrimiento polimérico y polimerización electroquímica.....	59
3.2.1. Parámetros de anodizado previo a la polimerización	59
3.2.2. Polimerización Electroquímica	59
3.3. Etapa III: Caracterización de los recubrimientos obtenidos.....	60
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
4.1. Anodizado del aluminio en diferentes medios ácidos.....	61
4.2. Resultados obtenidos de la polimerización con el monómero de Anilina	74

4.3. Evaluación de los electrodos recubiertos con la técnica de Impedancia Electroquímica	80
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	82
6. BIBLIOGRAFÍA	84

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de Pourbaix del aluminio con una película de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Los valores posibles son para la escala de electrodo de hidrógeno estándar (SHE) [14,15].....	24
Figura 2. Representación esquemática de la iniciación de una capa porosa [28].....	30
Figura 3. Ilustración esquemática de la cinética de crecimiento de óxido poroso bajo el régimen galvanostático (A) y régimen potencioestático (B) [28].....	31
Figura 4. Fórmulas de algunos de los principales polímeros conductores: 1, Poliacetileno (PA); 2, Polipirrol (PPy), Politiofeno (PTH); 3, Poli-p-fenilendiamina (PPP); 4, Polianilina (PANI) [6]..	36
Figura 5. Mecanismo de polimerización del pirrol descrito por Díaz [49].	43
Figura 11. Anodizado en ácido fosfórico 0.6 M durante 60 min, a una corriente máxima de 1.8 A y tres diferentes voltajes, 30, 60 y 80 V.....	63
Figura 12. Micrografías de las superficies anodizadas con 0.6 M de ácido fosfórico, 60 V y hasta 1.8 A de corriente. La Imagen A fue tomada a 2,500 aumentos y 10 KV. La imagen B corresponde a 10,000 aumentos y 10 KV.	64
Figura 13. Micrografías de las superficies anodizadas con 0.6 M de ácido fosfórico 80 V y 1.8 A. La Imagen C fue tomada a 20,000 aumentos y 10 KV. La imagen D corresponde a 40,000 aumentos y 10 KV.....	65
Figura 14. Voltametría cíclica de Aluminio Anodizado en ácido sulfúrico y fosfórico 0.6 M, y una velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1cm^2	66
Figura 15. Voltametría Cíclica en solución pirrol 0.3 M/0.6 M ácido sulfúrico, con velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1cm^2 de la prueba PPy-A.....	67
Figura 16. Voltametría Cíclica en solución pirrol 0.5M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1cm^2 de la prueba PPy-B.....	68
Figura 17. Voltametría Cíclica en solución pirrol 0.5M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad e barrido de 100 mV/s en un área de 1cm^2 de la prueba PPy-C.	68
Figura 18. Voltametría Cíclica en solución pirrol 0.5M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1cm^2 de la prueba PPy-D.	69
Figura 19. Comparativo de las gráficas PPy B, C y D con velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1cm^2	71
Figura 20. Se muestra el cambio de coloración de la solución usada para polimerizar con el monómero pirrol. (A) Solución nueva, (B) coloración obtenida durante polimerización y (C) solución almacenada después de un día de su uso.	72
Figura 21. Micrografía A (15 KV y 800 aumentos) y B (15 KV con 1,000 aumentos) corresponden a muestra PPy-B.....	73
Figura 224. Voltametría Cíclica en solución anilina 0.3 M /0.8 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 50 mV/s en un área de 1cm^2 de la prueba PANI-C.....	76
Figura 25. Voltametría Cíclica en solución anilina 0.4 M /0.8 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 50 mV/s en un área de 1cm^2 de la prueba PANI-D.....	77
Figura 26. Voltametría Cíclica en solución anilina 0.4 M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 50 mV/s en un área de 1cm^2 de la prueba realizada sobre electrodo anodizado en ácido sulfúrico.	77
Figura 27. Polimerización química de la Anilina al contacto con el medio ácido. En la imagen A, la concentración del ácido es de 0.8M. En la imagen B, la concentración del ácido es de 0.6M.	78

Figura 28. Micrografías A (15 KV a 1,000x), B (15 KV a 1,500x) y C (15 KV a 2,500x) corresponden al corte transversal donde, se aprecia el recubrimiento polimérico. Corresponde a la prueba PANI-A.....	79
Figura 29. Circuito Equivalente usado para el ajuste con el software Zview	81
Figura 30. Grafica comparativa de los resultados de Impedancia Electroquímica.....	81

Índice de Tablas

Tabla I. Series de aleaciones del Aluminio [1, 8, 12, 14].....	19
Tabla II. Composición Química de la Aleación 1100.....	20
Tabla III. Parámetros en polimerización con Pirrol.....	67
Tabla IV. Parámetros en polimerización con Anilina.	74
Tabla V. Respuesta de evaluación de electrodos recubiertos con polímeros.	80

Hipótesis

La formación de películas poliméricas conductoras formada en diferentes medios ácidos, pueden conferir propiedades de dispersión de cargas y conducción en aluminio anodizado.

Objetivo General

Obtener recubrimientos poliméricos conductores en aluminio anodizado en diferentes medios ácidos para la dispersión de cargas, y evaluar las ventajas que proporcionará la formación de películas poliméricas.

Objetivos Particulares

- ✓ Obtener una película de óxidos sobre la superficie del material a través del anodizado en diferentes soluciones ácidas y establecer cuál favorece la aplicación del recubrimiento polimérico.
- ✓ Obtener diferentes tamaños de poro en el proceso de anodizado de aluminio, como una función del tipo de solución ácida utilizada.
- ✓ Obtener películas poliméricas conductoras a base de Pirrol y Anilina, sobre el aluminio anodizado con diferente diámetro de poro.
- ✓ Evaluar de la dispersión de carga en las películas poliméricas depositadas sobre aluminio anodizado, a través de la técnica de Impedancia Electroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad las nuevas tecnologías se están desarrollando a una gran velocidad, por lo que la necesidad de aplicación de mejoras en todos los materiales que sirven de base para la innovación, no puede quedar atrás. Los metales son algunos de los materiales más utilizados en los últimos años, debido a sus propiedades físicas y químicas que les confieren un amplio uso dentro de la industria metal mecánica o aeronáutica.

En algunos metales existe la formación espontánea de una película de óxidos, la estructura de esta capa no es regular y su nivel de protección está limitado a medios poco agresivos. Por otra parte, las aleaciones de uso comercial son más sensibles a la corrosión por lo que es necesario recurrir a métodos de protección que garanticen una mejor resistencia del material.

El aluminio es uno de los metales más importantes entre los metales no ferrosos, es un material con un amplio campo de aplicación dentro del desarrollo industrial. Su alta resistencia mecánica en relación con su peso y su resistencia a la corrosión lo hacen útil en la construcción de aeronaves, embarcaciones, en la industria metal mecánica y dentro del campo de la electrónica, así como en todas aquellas aplicaciones en las que se requieren metales de alta resistencia y ligeros.

El aluminio es el material de elección para la mayoría de las estructuras de aeronaves. Las aleaciones de aluminio son las más utilizadas en el fuselaje, las alas y estructuras de soporte de muchos aviones comerciales y aviones militares, especialmente los construidos antes del año 2000. El aluminio representa del 70-80% del peso estructural de la mayoría de los aviones y más del 50% de muchos aviones y helicópteros militares, aunque en los últimos años se ha reducido el uso del aluminio debido a la aparición de materiales compuestos. La competencia entre el uso de aluminio y de los materiales compuestos es intensa, aunque el aluminio seguirá siendo un importante material estructural aeroespacial [1].

El aluminio se utiliza ampliamente por varias razones, entre ellas su bajo costo, facilidad de fabricación que permite que sea moldeado y mecanizado en componentes estructurales [1].

De la mano del uso del aluminio se exploran mejoras a las propiedades inherentes del material, como el uso de polímeros que ayuden a reforzar cada una de las características del material y a su vez logren proporcionar nuevas propiedades enfocadas en la aplicación en el ramo industrial.

Algunos polímeros cuentan con la capacidad conductora como la polianilina y poli pirrol que a su vez funcionan como sistemas de protección contra la corrosión. El proceso de aplicación usado implica la polimerización electroquímica en un medio ácido [2-3].

Los polímeros conductores han recibido una gran atención en los últimos años, por sus propiedades físicas y químicas. Muchas de las investigaciones en los últimos años, se enfocan en el campo de estudio de polímeros conductores [4].

En las décadas de 1960 y 1970, se presentó un gran avance, con el surgimiento de polímero conductor de la electricidad. El avance implicó la imitación de un polímero a un metal, lo que significa que los electrones en los polímeros necesitan ser libres para moverse libremente [5].

El premio nobel del año 2000 de Química fue otorgado a Heeger, MacDiarmid y Shirakawa "por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores eléctricamente".

Los polímeros conductores pueden ser sintetizados por cualquiera de las siguientes técnicas:

1. Polimerización química
2. Polimerización Electroquímica
3. Polimerización fotoquímica
4. Polimerización de estado sólido

5. Polimerización Plasma

6. Pirólisis

Entre todas las categorías anteriores, la polimerización química es el método más útil para la preparación de grandes cantidades de polímeros conductores, ya que se realiza en ausencia de electrodos. La polimerización química (acoplamiento oxidativo) se presenta con la oxidación de monómeros a un radical catión y su acoplamiento para formar di-cationes y la repetición de este proceso genera un polímero. Todas las clases de polímeros conjugados pueden ser sintetizados por esta técnica.

A diferencia de la polimerización química, la polimerización electroquímica se lleva a cabo normalmente en una celda mediante la adopción de una configuración de tres electrodos estándar en un electrolito soporte. La polimerización electroquímica puede llevarse a cabo mediante el uso de una fuente de alimentación adecuada [7].

Las técnicas electroquímicas han recibido amplia atención tanto a causa de la simplicidad y la ventaja adicional de la obtención de un polímero conductor dopado de forma simultánea. Además de esto, una mayor variedad de cationes y aniones para uso como iones dopantes está disponible en el proceso de polimerización electroquímica [7]. Las técnicas proporcionan importantes ventajas, debido a la posible manipulación y control de las características de los polímeros variando la corriente y el potencial.

El trabajo se realizó con la finalidad de poder obtener mejoras en uno de los principales materiales usados dentro del ramo industrial. A través de la formación de recubrimientos con polímeros conductores se espera mejorar la superficie del metal y proporcionar nuevas propiedades como la dispersión de cargas, sin perder las características natas del metal.

El aluminio cuenta con propiedades que le permiten ser un material de gran interés dentro de diferentes rubros en la industria, por lo que la importancia de reforzar dichas propiedades y adicionar nuevas, proporciona un área de oportunidad para el desarrollo del proyecto.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. El Aluminio

El aluminio es el segundo metal más abundante sobre la tierra, pero hasta finales del siglo XVIII era costoso y difícil de producir. El desarrollo de la energía eléctrica y del proceso Hall-Heroult para la reducción electrolítica del Al_2O_3 hacia metal líquido, permitió que el aluminio se convirtiera en uno de los materiales de ingeniería más ampliamente utilizado y económico. Las aplicaciones se suman por millones, incluyendo botes de bebida, aplicaciones domésticas, equipo para procesos químicos, equipo de transmisión de energía eléctrica, componentes automotrices y partes y ensamblajes aeroespaciales [8-10].

El aluminio y sus aleaciones se caracterizan por su baja densidad 2.7 g/cm^3 , un módulo de elasticidad de $10 \times 10^6 \text{ psi}$, elevada conductividad eléctrica y térmica y resistencia a la corrosión en algunos medios. El aluminio tiene una estructura cúbica centrada en las caras, la principal limitación del aluminio es su baja temperatura de fusión (660°C), que restringe en ocasiones su campo de aplicación. La resistencia mecánica del aluminio se logra por acritud y por aleación; sin embargo, ambos procesos disminuyen la resistencia a la corrosión. Los principales elementos de aleación son cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc [10,11].

Actualmente se presta mucha atención a las aleaciones de aluminio y de otros metales de baja densidad como materiales utilizados en los transportes, debido al efecto de ahorro de combustible. Una importante característica de estos materiales es la resistencia específica, cuantificada como la relación entre resistencia a la tracción y densidad [11].

Existen más de 500 diferentes aleaciones de aluminio y para facilitar su manejo, se separan en series. El Sistema Internacional de Designación de la aleación (IADS) es un esquema de clasificación que se utiliza en la mayoría de los países para categorizar las aleaciones de aluminio de acuerdo a su composición química. Este sistema es utilizado por la industria aeroespacial para clasificar las aleaciones utilizadas en la aeronave.

Todas las aleaciones de aluminio se asignan a uno de las ocho series que se muestran en la Tabla I. El elemento de aleación principal se utiliza para determinar en la que una de las ocho series de una aleación está asignada. La serie 8000 se utiliza para aquellas aleaciones que no se pueden asignar a las otras series, aunque el elemento de aleación principal es generalmente de litio [1, 12-13].

<i>Serie de aleación</i>	<i>Elemento principal de aleación</i>
1000	Al comercialmente puro (> 99% Al)
2000	Cobre
3000	Manganeso
4000	Silicio
5000	Magnesio
6000	Magnesio y silicio
7000	Zinc
8000	Otros (Incluyendo Litio)

Tabla I. Series de aleaciones del Aluminio [1, 8, 12, 14].

2.1.2. Aleación de Aluminio 1000

Aluminio con pureza de 99.0% mínimo. Es la aleación más comúnmente usada para fabricación de utensilios, envases, aletas de refrigeración, capsulas y en general en aquellas aplicaciones donde se requiere realizar grandes deformaciones.

La serie cumple con las especificaciones de composición, el contenido total de varios elementos presentes como componentes naturales utilizadas para producir estos productos. El aluminio 1100 y 1135 difieren un poco de los otros en esta serie en tener contenidos de cobre máximos y mínimos especificados. Resistencia a la corrosión de la serie es muy alta [15].

Los principales componentes minoritarios de estas aleaciones por lo general son, hierro y silicio, con la posibilidad de presencia de cobre o zinc en cantidades menores a 0.1% en peso. Sin embargo, en AA1100 hay pequeñas cantidades de cobre como adición aleable con el propósito de modificar las características del material [16], en la Tabla II se presenta la composición química de la aleación 1100. La aleación AA1100 tiene excelente conductividad eléctrica, y alta resistencia a la corrosión, se utiliza cuando no se necesita alta resistencia. Tiene baja densidad y una excelente conductividad térmica [17].

Composición Química (%)							
1100	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Al	Otros
	0.95(Si +Fe) max	0.05-0.20	0.05 max	0.10 max	99.0 min	Ti	0.30 max

Tabla II. Composición Química de la Aleación 1100.

2.1.3. Aplicaciones

El aluminio y sus aleaciones poseen propiedades que los hacen adecuados para una gran variedad de aplicaciones. El metal está disponible en una gran variedad de formas. El aluminio es un ejemplo de interés especial, es un metal muy útil dentro del contexto histórico de los materiales capaces de llenar las necesidades de la humanidad, ya que dan un testimonio casi único sobre el efecto de los factores cambiantes industriales.

En las primeras etapas de uso del material, tenía la desventaja de considerarse como un metal precioso cuyo uso, principal era para estatuas, objetos de arte, joyería. A medida que bajó su costo se amplió el alcance de posibles usos, aunque su potencial no fue del todo apreciado hasta que las demandas de las nuevas invenciones hicieron que los ingenieros apreciaran la combinación de sus propiedades. Cuando la aviación inicio su carrera fue cuando sobresalió el valor del bajo peso del aluminio [16].

En virtud de su baja densidad relativa y amplio intervalo de propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio, se aplicación es amplia en la aviación, donde representan el

75% del peso total. A principios de los años 80, alrededor del 75% de la estructura de los aeroplanos se construía de con aleaciones de aluminio de alta resistencia [1].

Debido a que la industria de la aviación demandada combinaciones de una más elevada resistencia, peso y relaciones de rigidez/peso, se ha estimulado la investigación en todos los países industrializados para la generación de nuevas aleaciones con aluminio [16, 18].

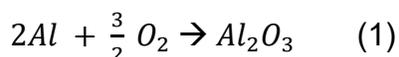
2.1.4. Pasivación del Aluminio

El aluminio, por su posición en la tabla de la serie electromotriz, termodinámicamente reactivo, debe su gran resistencia a la corrosión debido a la capa primaria de óxidos que se forma de manera natural [15]. El aluminio se pasiva naturalmente y por lo tanto no necesita ser pasivado, a diferencia de ciertos metales tales como el acero. Un metal que puede ser pasivado ha sido sometido a un tratamiento químico o contiene un elemento de aleación, que ayudan a que el material se pasive. El aluminio siempre cuenta con una película de óxido formada de manera natural [15,19]

La película de óxido natural formada en aire húmedo está formada por dos capas: Una capa más interna de óxido de aluminio amorfo, virtualmente libre de poros y denominada capa barrera, cuyo espesor, nunca sobrepasa los 2-3 nm, depende de la temperatura de formación. La capa más externa, que se forma por reacción de la anterior con el medio ambiente, particularmente con la humedad del aire [20].

El óxido más próximo al metal es una capa de barrera amorfa compacta cuyo espesor está determinado únicamente por la temperatura del medio ambiente. A cualquier temperatura dada, el espesor de la barrera es limitante por el oxígeno, aire seco o aire húmedo. Cubriendo la capa de barrera es una capa exterior más gruesa, más permeable de óxido hidratado. La mayor parte de la interpretación de los procesos de corrosión de aluminio se ha desarrollado en términos de las propiedades químicas de estas capas de óxido [15].

El potencial de disolución del aluminio en la mayoría de los medios de acuosa está en el orden de -500 mV con respecto a un electrodo de hidrógeno, mientras que su potencial de electrodo estándar con respecto a este mismo electrodo se incrementa a -1,660 mV. Debido a este potencial altamente electronegativo, el aluminio es uno de los metales más fáciles de oxidar. Sin embargo, el aluminio se comporta como un metal muy estable. Este comportamiento es debido al hecho de que el aluminio, al igual que todos los metales pasivos, se cubre con una película de óxido natural continuo y uniforme (Al_2O_3), que se forma espontáneamente en medios oxidantes de acuerdo con la reacción:



La energía libre de esta reacción de oxidación, es de -1,675 kJ, es uno de los más altos, lo que explica la gran afinidad de aluminio hacia el oxígeno [14,19].

La película natural puede ser considerada como el resultado de un equilibrio dinámico entre fuerzas que se oponen entre sí, es decir, aquellas que tienden a formar la capa barrera compacta y aquellas que tienden a disolverla.

La estructura y composición de la película de óxido natural pueden verse afectadas por otros elementos, hayan sido añadidos deliberadamente (elementos aleantes) o no. Las condiciones para la estabilidad termodinámica de la película de óxido están recogidas en el diagrama de Pourbaix (potencial frente a pH). Como se muestra en la figura 1; pagina 22, en este diagrama el aluminio se pasiva (protegido por su propia película de óxido) en el intervalo de pH de 4 a 8.5. Los límites de este abanico varían con la temperatura, con la forma específica de la película de óxido presente y con la presencia de agentes en el medio que puedan formar sales complejas solubles o insolubles con el aluminio [14-15,19].

En un diagrama de Pourbaix, hay tres posibles tipos de líneas rectas:

1. Las líneas horizontales, que son para las reacciones que implican solamente el potencial de electrodo (pero no el pH).
2. Las líneas verticales, que son para las reacciones que implican sólo el pH (pero no el potencial de electrodo),
3. Líneas inclinadas, que se refieren a las reacciones que implican tanto el potencial del electrodo y el pH.

Los diagramas de Pourbaix, también contienen regiones o campos entre las distintas líneas en las que los compuestos o especies químicas específicas son termodinámicamente estables. El diagrama de Pourbaix para el aluminio en la Figura 1, identifica las diversas regiones donde la especie de Al (sólido), Al_2O_3 (sólido), iones Al^{3+} , y iones de AlO_2^- son estables. Cuando la especie estable es un ion disuelto, la región en el diagrama de Pourbaix se etiqueta como una región de "corrosión". Cuando la especie estable es o bien un óxido sólido o un hidróxido sólido, la región en el diagrama de Pourbaix se etiqueta como una región de "pasividad", en el que el metal está protegido por una película superficial de un óxido o un hidróxido. Cuando la especie estable es la propia especie de metal sin reaccionar, la región está marcada como una región de "inmunidad" [15].

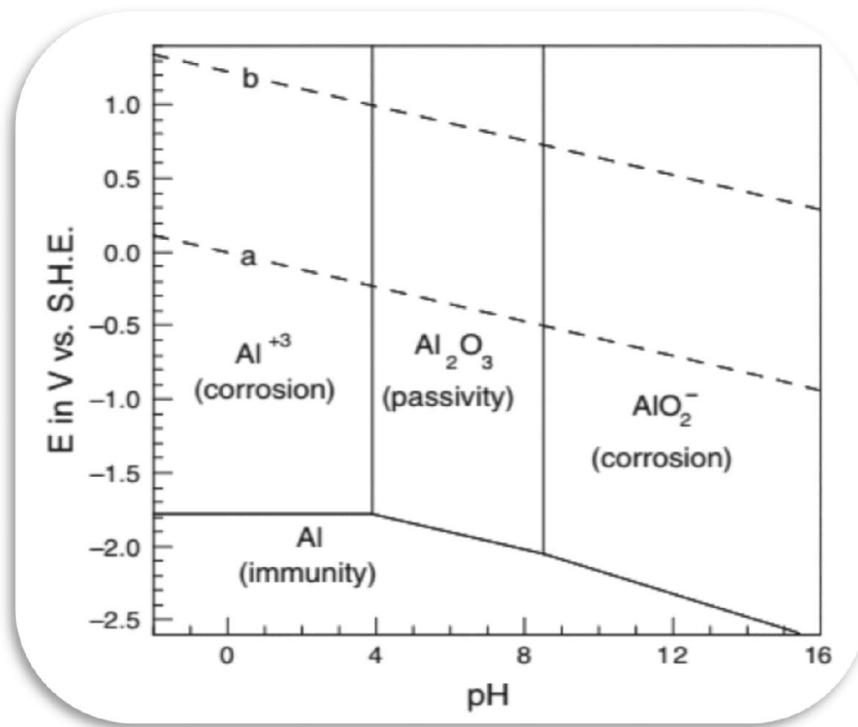
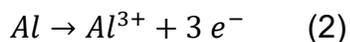


Figura 1. Diagrama de Pourbaix del aluminio con una película de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ a $25^\circ C$. Los valores posibles son para la escala de electrodo de hidrógeno estándar (SHE) [14,15]

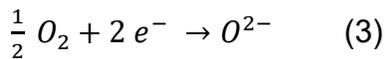
Sobrepasados los límites del margen de pasividad, el aluminio se corroe en soluciones acuosas debido a que sus óxidos son solubles en muchos ácidos y bases, cediendo cationes Al^{3+} y formando aniones AlO_2^- .

La ruptura de la película de óxido puede ser debida a factores mecánicos o bien por ataque químico por aniones como los iones cloruro. En muchos casos la reparación es instantánea y dependiendo de la naturaleza del ambiente, puede estar acompañada bien de la reacción de reducción del oxígeno, o bien de la reacción de producción de hidrógeno:

Reacción anódica



Reacción catódica



En la primera reacción catódica se forma el óxido de aluminio, mientras que en la segunda se forma el hidróxido. Existe una creciente evidencia de que la existencia de defectos en la película de óxido y éstos pueden actuar como sitios de nucleación para la ruptura de la película [2,20].

La velocidad a la que el aluminio se corroe, en un principio, es más rápida que en el caso del acero, debido a la mayor afinidad del oxígeno con el aluminio. El aluminio se comporta, con respecto a la corrosión, de una forma muy apropiada frente a muchos y diversos ambientes, sin embargo, frente al contacto con otros metales, sufre la corrosión de un modo más agudo que el acero [21].

2.2. Anodizado de Aluminio

En aleaciones de aluminio se puede obtener una capa protectora a través de electrolitos ácidos, que intervienen la formación de una película de óxido de mayor espesor con una alta densidad de poros microscópicos que brinda mayor resistencia al material, este proceso se conoce como anodizado. Como resultado del proceso la superficie pasa de ser aluminio metálico a convertirse en óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), la capa de alúmina posee una temperatura de fusión muy elevada, de unos 2,050 °C, en comparación con los 660°C del aluminio [20]. El sistema experimental está formado por dos electrodos conectados a una fuente de corriente continua, sumergidos en una celda electroquímica que contiene un electrolito. El aluminio actúa como ánodo produciéndose su oxidación. En el cátodo se utiliza un metal inerte o también aluminio cuya única función será la de cerrar el circuito electrolítico [2].

Normalmente, una capa de óxido uniforme se forma inmediatamente en la superficie con una capa externa más porosa. La capa exterior de óxido es un 99% porosa, los poros pueden alcanzar aproximadamente 20 nm de la superficie del aluminio. Los poros también pueden ser sellados con un inhibidor como ácido crómico u otros inhibidores para ayudar con la protección contra la corrosión.

El crecimiento del estado estacionario de la alúmina anódica es el resultado de un equilibrio dinámico entre el crecimiento de óxido en la interface metal-óxido y óxido de la disolución en la interface electrolito-óxido. La formación de óxido se asocia con las migraciones de Al^{3+} y iones $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$. Debido al campo eléctrico aplicado, el enlace Al-O se debilita y así se promueve la disolución de los cationes metálicos [2,22].

Películas porosas de óxido metálico hidratado, se pueden formar electroquímicamente por oxidación de la superficie de los electrodos metálicos sumergidos en los electrolitos adecuados [23]. El anodizado es una técnica utilizada para modificar la superficie del aluminio. Se conoce como anodizado a la formación de la capa protectora de óxido de aluminio, conocida como alúmina, la cual se puede producir natural o artificialmente mediante procedimientos electrolíticos [21,23-24].

Las propiedades morfológicas, estructurales y físicas, así como la cinética del crecimiento de las películas de óxido anódico, dependen fuertemente del voltaje aplicado, la temperatura y el tipo de electrolito usado. La naturaleza del electrolito tiene una gran importancia sobre los fenómenos que se desarrollan en la superficie anódica [23].

Las primeras menciones acerca del anodizado fueron formuladas por Buff quien en 1857 observó la formación de una capa de óxido sobre la superficie del aluminio cuando éste se colocaba como ánodo en una celda de electrólisis [9]. Esta idea fue tomada a principios del siglo XX, y una primera patente fue presentada en 1911 por el francés de Saint-Martin, quien propuso un proceso de anodizado en un medio ácido que contenía sulfato de hierro [25].

Para 1923 varios procesos y sus variantes acerca del proceso de anodizado se fueron desarrollando. El anodizado con ácido crómico fue patentado por Bengough y Stewart que sirvió como respuesta en el área de la química para tratamientos de superficie en la década de 1920, como una necesidad en la protección de aeronaves de aleaciones de aluminio. El Anodizado con ácido sulfúrico fue patentado por Gower y O'Brien en 1937 y

el proceso de anodizado con ácido oxálico, se desarrolló durante la década de 1930 en Japón y más tarde en Europa [9,25].

El Anodizado con ácido crómico y sulfúrico, así como sus variantes, se han utilizado ampliamente a lo largo del tiempo. Los espesores obtenidos con estas soluciones ácidas varían desde unos pocos micrómetros hasta 100 μm , es decir, 1000-10 000 veces el espesor de la capa de óxido natural, que es del orden de 5 -10 nm [25].

El anodizado se lleva a cabo para una amplia variedad de razones:

- Decorar productos de aluminio.
- Proteger contra la intemperie.
- Mejorar la resistencia a la abrasión y aumentar la dureza superficial.
- Mejorar la adherencia de los recubrimientos orgánicos (adhesivos, laca, pinturas).
- Modificar sus propiedades dieléctricas (aislantes).

Se utilizan varios tipos de anodizado, cada uno de los cuales puede tener varias variantes:

- Anodizado con ácido sulfúrico, que se utiliza principalmente para la protección contra la corrosión atmosférica y la durabilidad de la apariencia de la superficie;
- Anodizado con ácido crómico, que se utiliza principalmente en la industria aeroespacial con aleaciones serie 2000 y 7000.
- Anodizado con ácido fosfórico, que se utiliza como una preparación de la superficie antes de adhesivo de unión.

Los fenómenos de formación de la película de óxido se han estudiado ampliamente durante varias décadas tratando de explicar el mecanismo de crecimiento de la capa porosa, aunque el mecanismo por el cual los poros crecen todavía está en debate [26].

El Óxido de Aluminio Anodizado (AAO, por sus siglas en inglés), es una estructura fina típica auto-organizada con una matriz nano-estructurada, que contienen poros tipo

cilíndricos de diámetros uniformes dispuestos en una matriz hexagonal, con densidades de poro tan altas como de 10^{11} poros/cm² [27].

Los diámetros de poro de las plantillas se pueden ajustar mediante la variación de la composición y la concentración de la solución de electrolito ácido, así como la temperatura y la tensión de la anodización. El espesor depende del tiempo de anodización [20, 27].

El crecimiento de capas de óxido de aluminio mediante la aplicación de voltajes anódicos en diferentes electrolitos produce fenómenos de protección de oxidación.

Es de gran relevancia para el proceso de anodizado, las características de la película de óxidos formada, Kato [3] resume en su trabajo el resultado de la evaluación de varios electrolitos usados para la formación de óxidos de aluminio.

En la industria aeroespacial otorga una alta demanda en los recubrimientos utilizados para proteger la flota de aeronaves, varias capas de recubrimientos proporcionan mejor adhesión, protección contra el medio ambiente, la corrosión y otras funciones [3].

2.2.1. Formación de la Capa Anódica, tipos de óxido

En general, el anodizado del aluminio puede dar lugar a dos tipos diferentes de películas de óxidos, uno de tipo barrera (película anódica), y una película de óxido de tipo poroso. Se menciona que la naturaleza de un electrolito utilizado para el proceso de anodizado de aluminio es un factor clave que determina el tipo de óxido que crece en la superficie [23,28].

Propiedades estructurales, físicas, así como la cinética del crecimiento de las películas de óxido anódico, dependen fuertemente del voltaje aplicado, la temperatura y el tipo de electrolito usado. Los electrolitos tienen gran importancia en la formación del tipo de óxido que se forma en la superficie del metal [29].

La capas tipo barrera, ocurre cuando se genera una corriente constante, se caracterizan por un aumento del voltaje aproximadamente lineal con el tiempo, desde el inicio del anodizado hasta llegar a un voltaje de ruptura. Estas películas tienen baja conductividad electrónica, pero una alta conductividad iónica, por lo tanto, bajo la influencia de un campo eléctrico, la conducción iónica es el modo predominante de transporte de carga. Estas películas son generalmente compactas y con espesores uniformes [24, 28,30]. El crecimiento del óxido tipo barrera sin la formación de poro se da cuando los iones Al^{3+} alcanzan la interface óxido/electrolito. La capa tipo barrera se forma en electrolitos insolubles ($5 < pH < 7$) como ácido bórico, borato de amonio, tartrato de amonio y Tetraborato en etilenglicol. La capa de alúmina tipo porosa se forma cuando los iones Al^{3+} fluyen por la capa de óxido y son expulsados hacia la solución en la interface óxido/electrolito [12,31].

Por el contrario, las películas de tipo porosa se forman debido a que el electrolito tiene una acción apreciable sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilización y, por lo tanto, porosidad en la interface óxido/electrolito. Estas películas se forman en soluciones acuosas de ciertos ácidos, tales como sulfúrico, oxálico, fosfórico soluciones de ácido crómico, donde la película resultante puede ser poco soluble [20, 23,32]. Para alúmina porosa anódica, el crecimiento de la película se asocia con disolución localizada del óxido, como resultado de lo cual se forman poros en la película de óxido.

La naturaleza específica de una capa de óxido porosa sobre aluminio ha atraído la atención científica durante varias décadas, y ha determinado plenamente las actuales aplicaciones de aluminio anodizado en nanotecnología. La capa de alúmina porosa auto organizado se puede representar esquemáticamente como una matriz cerrada contienen poros hexagonales. El diámetro de poro uniforme, es fácilmente controlable mediante las condiciones del anodizado, puede variar desde unos pocos nanómetros a cientos de nanómetros. La profundidad de los canales paralelos de línea incluso puede exceder los 100 μm , una característica que hace que las películas de alúmina porosa sea una de las nanoestructuras más deseadas con una alta relación de aspecto y alta densidad de poros

[23, 28]. En la Figura 2, se presenta un esquema de la iniciación de una capa de óxidos porosa.

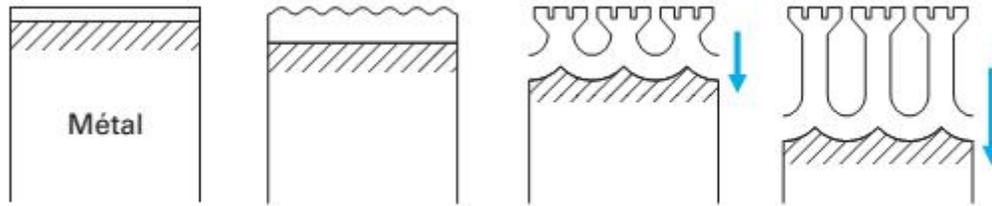


Figura 2. Representación esquemática de la iniciación de una capa porosa [28].

Durante el anodizado del aluminio, una capa dieléctrica muy delgada, densa y compacta es formada en las bases de los poros. La capa de tipo barrera tiene la misma naturaleza que una película de óxido formada naturalmente en la atmósfera, y permite el paso de corriente sólo debido a fallos existentes en su estructura. La capa de tipo barrera compacta está presente en la base de la formación de los poros hace que la deposición electroquímica de metales en los poros sea casi imposible. A causa de esta limitante, el espesor de la capa de tipo barrera es extremadamente importante y puede determinar una nueva solicitud de nanoestructuras formadas por el ánodo del aluminio. El espesor de la capa de tipo barrera depende directamente del potencial aplicado durante el anodizado. La dependencia es de aproximadamente 1.3 a 1.4 nm/V para revestimientos de tipo barrera, y 1.15 nm/V para estructuras porosas [28].

El óxido puede ser fácilmente formado por el proceso de anodizado de aluminio a una densidad de corriente constante o potencial constante. Cuando se aplica una corriente constante para el crecimiento de la capa de alúmina porosa, el potencial aumenta linealmente con el tiempo hasta que se alcanza el máximo local, y luego disminuye gradualmente hasta el potencial de formación del estado estacionario. Como se observa en la Figura 3, durante el período inicial del proceso en la etapa a, el aumento lineal de potencial está asociado con un crecimiento lineal de la película de óxido de alta resistencia (capa de tipo barrera) sobre el aluminio. En la etapa b, se da lugar a la propagación de trayectorias individuales (poros precursores) a través de la capa de tipo barrera. En el máximo de potencial en la etapa c, la ruptura de la película barrera se

produce y la estructura porosa comienza a construirse. Finalmente, el crecimiento de estado estacionario de producto poroso de alúmina, se presenta en la etapa d y se observa un potencial de formación casi sin cambios [20, 24, 28].

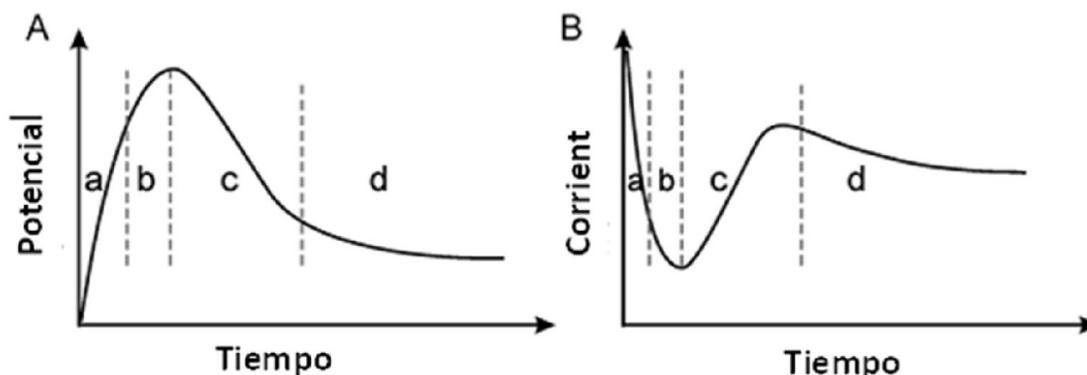


Figura 3. Ilustración esquemática de la cinética de crecimiento de óxido poroso bajo el régimen galvanostático (A) y régimen potenciostático (B) [28].

Al comienzo del proceso llevado a cabo bajo el potencial de anodización constante, la densidad de corriente disminuye rápidamente con el tiempo (etapa a), y un mínimo de densidad de corriente se alcanza rápidamente (etapa b). Un aumento lineal conduce entonces a un máximo local (etapa c). Después de alcanzar el máximo, la densidad de corriente disminuye ligeramente y se consigue una densidad de corriente de estado estacionario de la formación de óxido porosa (etapa c). La corriente mínima, y el valor de la densidad de corriente constante dependen directamente de las condiciones del proceso, tales como el potencial aplicado, temperatura y concentración de electrolito. En general, el mínimo de la densidad de corriente disminuye con el aumento de la intensidad del campo eléctrico, aumentando el potencial y temperatura. La disminución en el valor mínimo de la corriente también se observa con el aumento de concentración de los ácidos. La densidad de corriente mínima se produce antes, con un potencial mayor de anodizado y menor pH en el electrolito [20, 24, 28, 32].

2.2.2. Anodizado con Ácido Sulfúrico

Se ha encontrado que, entre los electrolitos aplicados, la mejor estructura de capas anódicas se produce en ácido sulfúrico. De acuerdo con el modelo clásico hecho por Keller et al [33], que es muy referenciado en la literatura, en anodizado del aluminio en

ácido sulfúrico, se desarrolla una capa de óxido porosa, la estructura se ha descrito como un estrecho conjunto empaquetado de las células hexagonales con un poro central perpendicular al sustrato de aluminio. Los poros se separan de la superficie de metal por una capa de tipo de barrera. El espesor de la capa de tipo barrera y el diámetro de poro dependen del voltaje aplicado (1,4 nm multiplicada por la tensión aplicada) y la temperatura, mientras que la altura de los poros aumenta capa con el tiempo [24, 31].

Este es el proceso de anodizado más común. Se utiliza para fines decorativos, para recubrimientos duros y para la protección contra la intemperie [14]. La estructura de los recubrimientos anódicos depende de la composición del baño y los parámetros del proceso.

En el proceso estándar del anodizado con sulfúrico, las densidades de corriente oscilan entre 1 a 1.8 Adm⁻² y 20 V de corriente continua. Los baños de anodizado se mantienen a temperaturas de 20 °C y el proceso dura entre 10 a 60 min, obteniendo espesores entre 5 a 30 µm según condiciones de trabajo empleadas para conseguir capas de buenas características de protección. Su espesor está limitado por la solubilidad relativamente alta del electrolito [14,24].

2.2.3. Anodizado con Ácido Fosfórico

Este proceso recientemente desarrollado crea películas de óxido que son altamente porosa y es ideal para la preparación de superficies para la unión adhesiva. Una de las primeras aplicaciones propuestas para el anodizado con ácido fosfórico, fue preparar la superficie del aluminio antes del proceso de galvanizado.

La capacidad de las capas de fosfato para recibir un recubrimiento orgánico se utiliza para la fabricación de cajas o placas litográficas (antes de la deposición de resina fotosensible). El Anodizado permite de hecho, bajo ciertas condiciones, la limpieza de la superficie u obtener rápidamente una capa porosa fina (varias decenas de nanómetros) que promueve la adhesión.

El componente de fosfato del óxido es altamente resistente a la humedad, aunque la completa hidratación de la superficie se ha observado después de la exposición a 100% de humedad relativa / 50 °C durante 72 hr. Vermilya y Vedder [34], los iones fosfato mejoran en gran medida la estabilidad de óxido anódico de aluminio en el agua.

Una de las principales áreas del uso de anodizado con ácido fosfórico es la aeronáutica, principalmente en los Estados Unidos. Este tratamiento fue patentado por Boeing [19] para sustituir el anodizado crómico.

El anodizado con fosfórico asegura una excelente durabilidad, que normalmente se explica por la incorporación en la capa de ion fosfato, cuya propiedad es inhibir las reacciones la hidratación del óxido en la interfase metal/recubrimiento. Las capas son más gruesas, puesto que llegan desde 400 hasta 800 nm, para los tiempos de tratamiento de aproximadamente 20 a 25 min, una concentración de ácido fosfórico de 10% en peso, una temperatura del electrolito 25 °C y una tensión de anodizado de 10 V [19, 34-36].

Todas estas aplicaciones están sujetas a diversas variaciones en cuanto a las condiciones de operación del proceso [19]:

- La concentración de ácido fosfórico
- Temperatura del baño
- El tiempo de procesamiento
- El uso de corriente alterna o continua
- La densidad de corriente o voltaje
- Presencia de aditivos

2.3. Polímeros

La palabra Polímero tiene su origen en la lengua griega. Se compone de dos palabras, *poli* = muchos y *meros* = partes. Cada parte individual de esta multitud se conoce como monómero. Un monómero es un compuesto de átomos o moléculas capaces de formar una o más características para cada compuesto y una unidad inmutable. La vinculación de los monómeros produce un polímero químicamente construido de manera uniforme, que también se llama macromolécula. Estos compuestos pueden ser fabricados sintéticamente, obtenidos o transformados a partir de productos naturales [37]. Por lo general, representan los compuestos orgánicos que contienen átomos de carbono, junto con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y halógenos.

Los polímeros han existido desde los primeros tiempos en el Planeta Tierra. Algunos de estos polímeros fueron utilizados por las primeras civilizaciones humanas para producir artefactos simples, por ejemplo, las bolas de caucho natural para el juego de pelota de varias de las civilizaciones mesoamericanas. En 1800, los polímeros naturales comenzaron a ser modificados químicamente para producir muchos materiales, tales como caucho vulcanizado.

La reacción química por la cual los polímeros son sintetizados a partir de monómeros se denomina polimerización; sin embargo, este es un término genérico, ya que hay un número de mecanismos químicos que participan en diferentes reacciones de polimerización.

La unidad que se repite en una cadena polimérica, se encuentra en la escala de unos pocos angstroms, mientras que una sola molécula de polímero o de la cadena tiene longitudes características de unos pocos a algunas decenas de nanómetros, teniendo en cuenta la longitud del contorno de una cadena [38].

Se sabe que las propiedades físicas de un polímero dependen no sólo del tipo de monómero sino también en las estructuras secundaria y terciaria; es decir, la estereoquímica del enlace, la longitud de cadena y su distribución, su capacidad para

cristalizar o permanecer amorfa en diversas condiciones y la forma o distribución de las cadenas en el estado cristalino y amorfo.

En la mayoría de las aplicaciones, un polímero tiene que ser estable y mantener su estructura y morfología bajo diversas temperaturas y otras condiciones ambientales durante la vida útil del producto. Sin embargo, el interés reciente es también en el cambio de la forma o morfología de la molécula instantáneamente y de forma reversible [38].

2.4. Polímeros Conductores

Los polímeros electrónicamente conductores, son estructuras conjugadas, en las cuales la cadena del polímero consiste de enlaces alterados sencillos y dobles o triples. En estos polímeros la distancia entre los átomos de carbono es igual, lo cual conduce a disminuir la energía de los electrones π [38,39].

De acuerdo con las propiedades eléctricas, los materiales pueden ser divididos en cuatro tipos: aislante, semiconductores, conductores y superconductores. En general, un material con una conductividad inferior a 10^{-7} Scm^{-1} se considera como un aislante. Un material con una conductividad mayor que 10^3 Scm^{-1} se conoce como conductor, mientras que la conductividad de un semiconductor está en un intervalo de $10^{-4} - 10 \text{ Scm}^{-1}$ dependiendo de grado de dopaje [38,39].

En la década de 1960 y 1970, una nueva clase de polímeros que poseen una alta conductividad electrónica, en su estado de oxidación eran descubiertos. El gran avance fue realizado por tres científicos que se adjudicaron de Premio Nobel de Química en 2000, estos fueron Alan J. Heeger en la Universidad de California en Santa Barbara, EE.UU., Alan G. MacDiarmid en la Universidad de Pennsylvania, Filadelfia, EE.UU., y Hideki Shirakawa en la Universidad de Tsukuba, Japón [5] “por el descubrimiento y desarrollo de polímeros electrónicamente conductores”. Descubrieron que el dopaje del poliacetileno (PA), con yodo forma una cadena el polímero dotado con propiedades de metales como, la producción de películas de color cobre con un aumento de la conductividad de 10 órdenes de magnitud [6].

Hay al menos dos razones principales para el desarrollo de nuevas investigaciones en el campo de los polímeros conductores. En primer lugar, es la curiosidad intelectual de los científicos, que se centra en la comprensión del comportamiento de estos sistemas poliméricos, en particular, sobre el mecanismo de transferencia de carga y en los procesos de transporte de carga que se producen durante las reacciones redox que se llevan a cabo en los materiales poliméricos. En segundo lugar, es la amplia gama de aplicaciones de estos compuestos en los campos de almacenamiento de energía, electrocatálisis, electroquímica orgánica, bioelectroquímica, fotoelectroquímica, electroanálisis, sensores, tecnologías de microsistemas, los dispositivos electrónicos, la detección de microondas y protección contra la corrosión [41].

Después de 30 años de investigación, la naturaleza fundamental de la propagación de carga puede entenderse ahora en general. El transporte de electrones se produce a través de una reacción de intercambio de electrones entre los sitios redox en los polímeros vecinos y por el movimiento de electrones deslocalizados a través de sistemas conjugados, en el caso de los denominados polímeros intrínsecamente conductores (por ejemplo, polianilina, polipirrol). Debido a la diversidad y complejidad de estos sistemas sólo se consideran los cambios químicos (dimerización, el entrecruzamiento, la formación de pares de iones, etc.) y propiedades poliméricas (movimientos de la cadena y segmentarias, los cambios en la morfología, relajación lenta) asociados con ellos. El descubrimiento de cada nuevo sistema trae nuevos problemas para resolver y aún se necesita mucha más investigación para alcanzar un entendimiento detallado de todos los procesos relacionados con las propiedades dinámicas y estáticas de varias moléculas que interactúan confinados en una red polimérica [41].

Uno de los comportamientos interesantes de los polímeros es la capacidad que tienen de realizar cambios de estado de conductores a aislantes. El polipirrol es un ejemplo del cambio en presencia de un agente dopante; generalmente, los polímeros similares son parcialmente oxidados para producir materiales π -dopados.

La conductividad de los polímeros no puede ser explicada por la teoría de bandas, esto es debido a que los átomos son enlazados covalentemente entre sí, formando cadenas poliméricas que experimentan interacciones intermoleculares débiles. Luego la conducción requerirá movimiento de los electrones, no solo a lo largo de la cadena sino de una cadena a otra.

Para poder explicar el fenómeno de conducción de estos polímeros se aplican conceptos como el de solitones, polarones, bipolarones. El movimiento de un electrón desde el máximo de la banda de valencia de un polímero conductor, origina un radical catión que no se deslocaliza completamente como se esperaría de la teoría de banda clásica, se produce una deslocalización parcial, extendiéndose sobre varias unidades monoméricas y causando una deformación estructural. El nivel de energía asociado con este catión representa un orbital no estable y tiene una mayor energía que las energías en la banda de valencia, es decir su nivel energético está en la barra entre las bandas [39].

Este radical catión está parcialmente deslocalizado sobre un segmento del polímero y es definido por la Física del Estado Sólido como polarón [37-39].

2.4.1. Polipirrol (PPy)

El pirrol apareció en el campo de la química como el primer ejemplo de polímero conductor. Desde los años de 1960, el trabajo de D.E. Weiss, B.A. Bolto y hasta hoy, los pirroles siguen siendo uno de los grupos de gran interés de los polímeros conductores, debido a su gran campo de aplicaciones potenciales.

En contraste con las investigaciones de Weiss et al., Dall'Olio [42] y colaboradores se centraron en el comportamiento electroquímico de pirrol y su electropolimerización. Se estudió el comportamiento paramagnético del polímero, y se encontró una conductividad eléctrica de $7,54 \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Diez años más tarde, las actividades de investigación industrial en el IBM Research Laboratories (San José, California) volvieron a demostrar la alta conductividad de las películas de pirrol electrolíticamente depositados [4,42].

El pirrol fue químicamente polimerizado en 1916 por la oxidación del pirrol con H_2O_2 , teniendo como resultado un polvo amorfo el cual fue llamado negro de pirrol, y se encontró que era insoluble en disolventes orgánicos [43]. La química del pirrol y sus derivados, ha desarrollado nuevos intereses debido a la creciente abundancia de componentes pirrólicos en productos naturales, productos farmacéuticos, y nuevos materiales.

La síntesis química del pirrol está dominada por sustitución aromática electrofílica, por lo cual el pirrol es mucho más reactivo que el benceno en este sentido. La polimerización de pirrol es catalizada por ácidos y como resultado se tienen las moléculas de polipirrol. Tal reactividad hace necesario que se logre un equilibrio delicado entre la explotación de nucleofilicidad para la sustitución aromática electrofílica que se requiere. El aprovechamiento de la reactividad del pirrol se logra a menudo mediante el uso de protección y grupos de bloqueo. En ocasiones, la baja conductividad del polipirrol preparado en ácido o peróxido es asociado con el alto grado de saturación que sufren los anillos del pirrol en el polímero, debido a la incorporación de hidrógenos [43].

El polipirrol (PPy) está formado por cinco miembros en su anillo aromático y es uno de los polímeros conductores más prometedores. PPy se ha explorado ampliamente debido a su fácil síntesis, buena conductividad, la propiedad reversible de reducción y la estabilidad ambiental. PPy se puede preparar fácilmente por polimerización química o electroquímica a través de la oxidación de los monómeros de pirrol [44].

Entre los polímeros conjugados, polipirrol (PPy) y sus derivados representan una clase de macromoléculas tecnológicamente importantes, debido principalmente a sus propiedades conductores y aplicaciones en electrónica molecular [44].

Existen dos métodos principales usados para la síntesis del polipirrol: polimerización química y electroquímica. La principal ventaja de la polimerización química se relaciona con la posibilidad de la obtención de polipirrol a bajo costo, esto difícilmente se puede conseguir a través de la polimerización electroquímica.

En 1979 se reportó la formación de películas uniformes y adhesivas de polipirrol obtenidas por la oxidación anódica de pirrol, desde entonces han aparecido muchos documentos acerca de la discusión de la preparación, propiedades y aplicaciones de este polímero conductor. En muchos estudios, el interés se ha centrado en la estructura de la película, su conductividad y especialmente en su capacidad para cambiar su estado de oxidación y reducción. Por otro lado, las aplicaciones previstas para polipirroles han incluido electrodos modificados, la protección de los fotoelectrodos para corrosión y como medios de almacenamiento de carga para las baterías [45].

Entre los numerosos polímeros conductores preparados hasta la fecha, el polipirrol es por mucho el más estudiado extensivamente. Las razones de este enfoque intenso en polipirrol sin duda se encuentran en el hecho de que el monómero (pirrol) se oxida fácilmente, soluble en agua y comercialmente disponible. Por lo tanto, el polipirrol presenta varias ventajas, incluyendo la estabilidad ambiental, buenas propiedades redox y la capacidad de dar altas conductividades eléctricas.

El polipirrol preparado por métodos electroquímicos se caracteriza no sólo por su alta conductividad, sino también por su estabilidad. Con el fin de mejorar sus propiedades para una gama más amplia de aplicaciones, se ha propuesto el dopaje de las películas del polímero, mediante la incorporación de especies electroquímicamente activas (incluyendo catalizadores), que producen una mejora en electrodos [45].

La polimerización electroquímica es un proceso rápido, unos cuantos segundos después de iniciar el flujo de corriente anódica el electrodo es recubierto con una capa polimérica [43]. En principio, la generación de polipirrol electroquímicamente presenta algunas ventajas con respecto a otros caminos en la síntesis del polímero:

- ✓ La generación de electroquímica de polímeros conductores como el polipirrol es rápido, fácil y es un método limpio para obtener alta conductividad
- ✓ Las películas obtenidas pueden controlarse por la carga empleada durante la polimerización

- ✓ Cuando el potencial eléctrico que se necesita para la oxidación del monómero, es significativamente más alto que la carga del agente dopante del polímero formado, se obtienen en su estado conductor.

A pesar de las grandes ventajas que presenta, la electrogeneración de polipirrol, esta área ha sido de poco interés, esto es a consecuencia de dos principales problemas asociados con la polimerización electroquímica del pirrol [43].

1. El primer problema está relacionado con la dificultad de producir grandes cantidades de polipirrol, el cual es limitado por el tamaño del electrodo
2. El segundo problema se asocia con la síntesis electroquímica debido a las propiedades del monómero y la correlación intrínseca que existe entre las mismas. El proceso involucra diversas variables experimentales con las que se optimiza las propiedades del polímero, estas variables pueden ser químicas o físicas, como la temperatura, la naturaleza del electrodo, su geometría, condiciones eléctricas durante la síntesis, etc., en general todas estas variables son interdependientes.

El proceso para producir pirrol a través de su monómero, inicia con la oxidación anódica del pirrol, la especie precursora cargada se forma de inicio por la oxidación continua del monómero neutro en la superficie del electrodo, en consecuencia, varias reacciones químicas y electroquímicas suceden en el electrodo de manera conjunta. Una característica del proceso es la alta velocidad de reacción por lo que resulta difícil el análisis cinético dentro de una escala variable de las técnicas electroquímicas [43].

En conclusión, el estudio del proceso global de la formación electroquímica del polipirrol debe incluir no solo una simple oxidación del monómero, también incluye el acoplamiento de la carga de las especies para producir cadenas de polímeros.

Como resultado de sus buenas propiedades intrínsecas, el polipirrol ha demostrado ser prometedor para varias aplicaciones, incluyendo las baterías, supercondensadores, electroquímica (bio) sensores, textiles y telas conductoras, actuadores mecánicos,

electromagnéticas interferencia (EMI), recubrimientos anti-estáticas y administración de fármacos [45].

Las propiedades intrínsecas del polipirrol son altamente dependientes de las condiciones de electropolimerización. Por lo tanto, la comprensión de las diferentes etapas, es decir, el mecanismo involucrado en la electrodeposición del polímero, es de particular importancia. Con este conocimiento, un mejor control de las propiedades se puede prever dando así películas de polipirrol con mejores propiedades químicas y físicas.

El mecanismo de electropolimerización es un tema controvertido ya que ha habido un número de mecanismos propuestos hasta la fecha. Una de las principales dificultades encontradas en la determinación de las diferentes etapas de reacción es la rapidez de la polimerización.

El mecanismo descrito por Díaz es el mecanismo usado con mayor frecuencia en la literatura. Waltman y Bargon [45,46], han confirmado este mecanismo por estudios teóricos sobre la base de la correlación entre la reactividad y la densidad de electrón desapareado de los cationes radicales [45].

Este mecanismo comienza por transferencia de electrones (E) seguido por una sucesión de reacciones químicas (C) y las reacciones de transferencia de electrones. El término E (CE)_n que es una extensión del plazo de la ECE se utiliza a menudo para describir todas las reacciones que intervienen en la formación de películas [45-49].

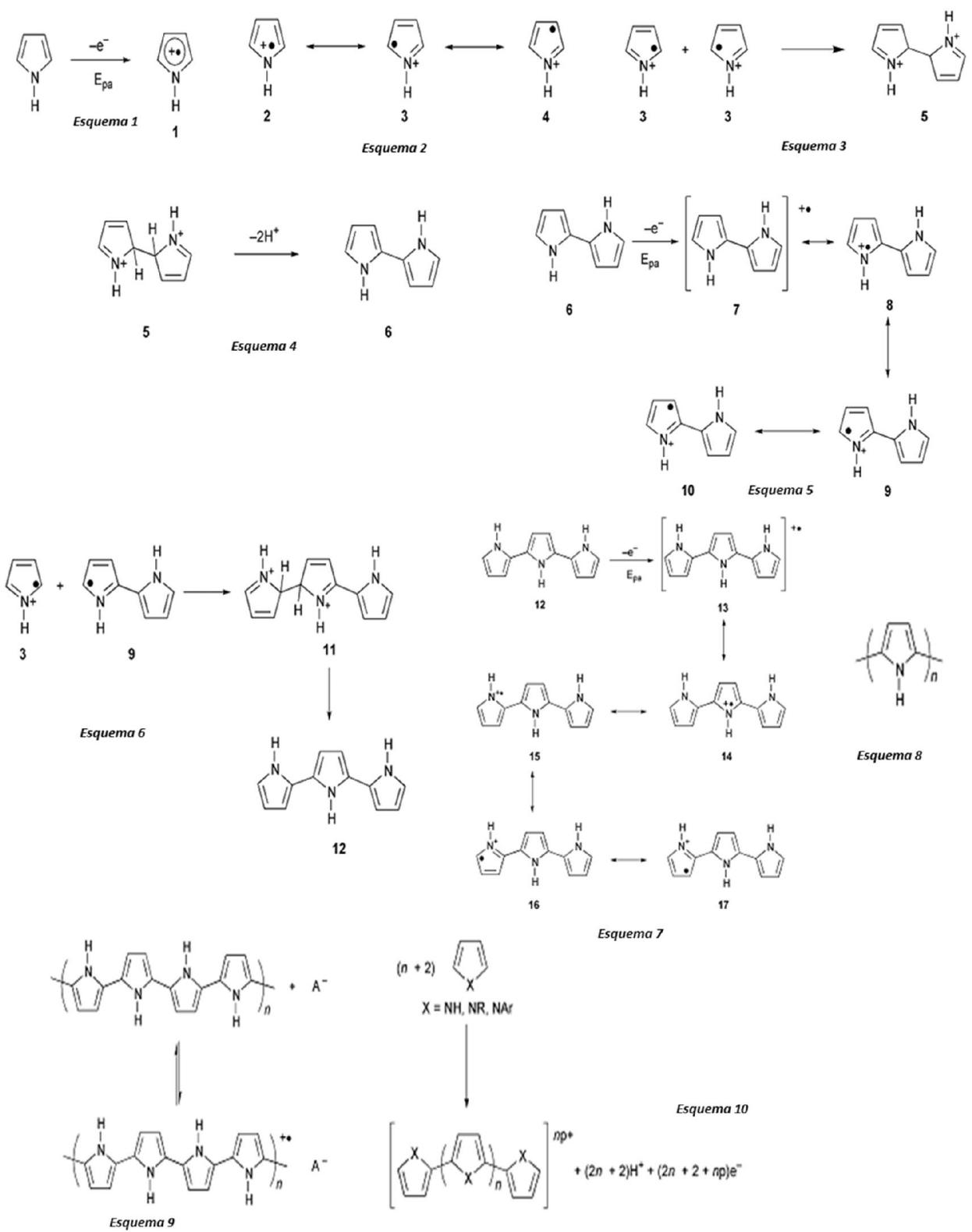


Figura 5. Mecanismo de polimerización del pirrol descrito por Díaz [49].

Paso 1: Este paso implica la oxidación del monómero R en la superficie del electrodo para formar el catión radical $R^{\bullet+}$ (1), como se muestra en el Esquema 1. Las diversas formas de resonancia de este catión se representan en el Esquema 2.

Debido a que el monómero se oxida al radical $R^{\bullet+}$, la reacción de transferencia de electrones es más rápida que la difusión de R en la solución en la superficie del electrodo. Como resultado del potencial aplicado, las moléculas monoméricas cerca del electrodo se encuentran en su estado oxidado $R^{\bullet+}$. Esto resulta en una alta concentración de $R^{\bullet+}$ mantenida por la difusión continua de R hacia el electrodo. Estos radicales monoméricos catiónicos pueden someterse a diferentes reacciones dependiendo de su reactividad:

- ✓ Cuando $R^{\bullet+}$ es relativamente estable, se puede difundir en la solución y reaccionan para formar productos solubles con bajo peso molecular.
- ✓ Cuando $R^{\bullet+}$ es muy inestable, puede reaccionar rápidamente cerca del electrodo con el disolvente o el anión también la formación de productos solubles de bajo peso molecular.
- ✓ Entre estos dos extremos, $R^{\bullet+}$ También puede sufrir reacciones de dimeriza

Paso 2: El radical catión $R^{\bullet+}$, que tiene una mayor densidad electrónica desapareado en la posición- α , dimeriza vía la forma de resonancia 3, como se muestra en el Esquema 3. El acoplamiento entre dos radicales da como resultado la formación de un enlace entre su posición- α .

Paso 3: La pérdida de dos protones que forman el dímero 6 (etapa de estabilización) aromático se muestra en el Esquema 4

Paso 4: La reacción de polimerización sigue en la oxidación del dímero 6 (véase el Esquema 5) en el radical catión 7. Puesto que el electrón desapareado está deslocalizado entre los dos anillos, el potencial de oxidación del dímero 6 es menor que el potencial de oxidación del monómero. Por consiguiente, el 6 es el dímero oxidado más fácilmente en el potencial aplicado, que es el potencial de oxidación del monómero. Otra consecuencia de esta estabilización es que el dímero radical catión se hace menos

reactivo que el monómero. Las posiciones 5-5' son igualmente las zonas más reactivas y la resonancia formada en el dímero 9 es predominante con respecto a las otras formas.

Paso 5: La forma de resonancia 9 reacciona en la posición 5 o 5' con un radical catión 3 para formar la el trímero 11 que se desprotona para dar el trímero neutro 12, como se muestra en el Esquema 6.

Paso 6: La electro-oxidación del trímero 12 da el radical catión 13 (véase el Esquema 7). El trimer0 5-5' (posición- α) y posiciones 3-3' (posición- β) puede someterse a reacciones de acoplamiento con los siguientes oligómeros incluso si los de posiciones- β son estéricamente inaccesible. Sin embargo, la cadena de oligómero, así como la deslocalización del electrón no apareados, aumenta progresivamente y el α -acoplamiento ya no será el único acoplamiento posible. Cuanto más larga sea la longitud de cadena mayor es el número de los enlaces β formados.

Paso 7: La propagación continúa a través de la misma secuencia: la oxidación, y acoplamiento, la desprotonación hasta que se obtiene el producto polimérico final (véase el Esquema 8).

Paso 8: En realidad, la cadena de polímero final lleva una carga positiva cada 3 a 4 unidades de pirrol, que está compensada por un anión. La estructura del polímero dopado se presenta en el Esquema 9 donde A es el anión del electrolito.

Las películas obtenidas consisten en polímero de aproximadamente 65% y 35% de aniones (% en peso). La reacción de polimerización global puede ser resumida por la ecuación presentada en el Esquema 10.

Las diferentes reacciones de la formación de la película a menudo son seguidas por la determinación estequimétrica del número de electrones donados por cada valor molecular. Esto se encuentra generalmente entre 2 y 2.7, donde 2 electrones sirven en la formación de la película y el exceso de carga se consume por la oxidación del polímero.

Este número es normalmente de acuerdo con el número de aniones que se encuentra en el polímero mediante primaria análisis.

Hay varias razones por las que se cree que este mecanismo para ser la mejor representación de esta reacción. En primer lugar, este mecanismo está de acuerdo con EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica) observaciones que muestran la existencia de radicales de tipo π .

Además, la eliminación de H desde la posición α indicada por este mecanismo está de acuerdo con la caída observada en los pH de la solución durante la polimerización. Este mecanismo también está de acuerdo con el número de electrones que se consumen durante la reacción de pirrol. Estudios han demostrado que la película crece linealmente con respecto a T y no a $t^{1/2}$. Esta observación muestra que el paso determinante de la velocidad durante el crecimiento de la película es un proceso de acoplamiento y no la difusión de monómeros hacia el electrodo [49].

El pirrol puede ser representado por varias fórmulas de resonancia, propuesto por Pauling y Scherman [46] y casi simultáneamente por Ingold [47], como se muestra en la Figura 5.

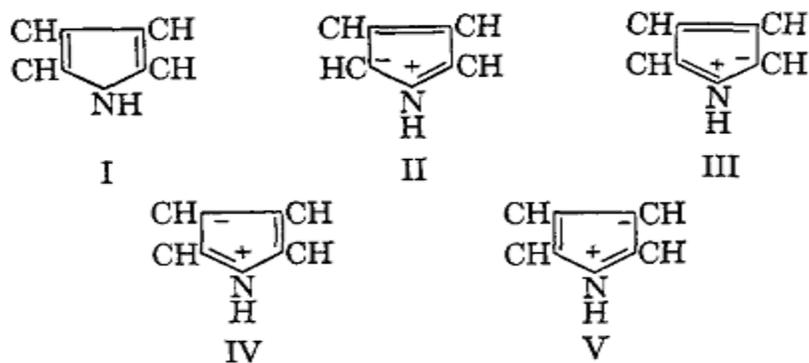


Figura 6. Fórmulas de resonancia del pirrol [47].

➤ *Características.*

El pirrol es un compuesto químico orgánico aromático y heterocíclico, un anillo de cinco miembros con la fórmula C_4H_5N .

Las propiedades físicas de pirrol son:

- Masa molecular 67.09 g/mol
- Densidad 0.967 g/cm³
- Punto de fusión -23 °C
- Punto de ebullición 129-131°C

Los pirroles tienen una basicidad baja comparada con la amina y otros compuestos aromáticos como la piridina, esto es porque el par de electrones sin compartir de átomo del nitrógeno se convierte en aromático. El pirrol experimenta sustitución electrofílica predominante en la 2^a y 5^a posición, aunque el producto de la sustitución en las 3^a y 4^a se obtiene de manera escasa [48].

La falta de basicidad se puede atribuir a una carga positiva fraccional en el átomo de nitrógeno, en otras palabras, una deficiencia de electrones. El resultado de esta deficiencia poca tendencia a aceptar un protón. Sin embargo, en presencia de un ácido suficientemente fuerte para formar una sal, el par no compartido de electrones presentes originalmente ya no es la libertad de trasladar a otras posiciones en el anillo y el carácter aromático se destruye [46-49].

2.4.2. Polianilina (PANI)

En 1856, William Henry Perkin sintetizó el primer colorante sintético llamado púrpura de anilina mediante la oxidación química de anilina con dicromato de potasio en medio ácido, la cual hasta el momento es el método habitual para obtener polianilina. En esos mismos años, la anilina, fue reportada por primera vez por Henry Letheby del College of London Hospital en 1862, donde se describió la síntesis como una oxidación anódica de la anilina electroquímicamente en ácido sulfúrico, dando como resultado a una capa sólida de color negro azulado en un electrodo de platino y publicó sus resultados en la revista de la Sociedad Química [42].

La polianilina (PANI) es el producto oxidativo de la anilina en condiciones acidas y representa uno de los ejemplos más citados de polímeros nanoestructurados, debido a sus propiedades electrónicas y aplicaciones tecnológicas que han promovido una amplia serie de estudios y publicaciones [43,50].

La Polianilina tiene la historia más larga entre los polímeros intrínsecamente conductores. El descubrimiento de la polianilina (PANI), probablemente se puede remontar hace casi 180 años, para los experimentos de Runge que informó en 1834 de que un color verde oscuro, que cambió a negro, este se produjo en el calentamiento de la mezcla de cloruro de cobre (II) y nitrato de anilina en un plato de porcelana a 100° C. Varios años más tarde, en el período 1840-1843 Fritzsche señaló que en un precipitado de color verde oscuro hubo un cambio de color a negro azulado, este se formó en la oxidación de la sal de anilina con ácido crómico, mientras que un precipitado floculante-azul índigo, que cambió de color a verde oscuro al ser filtrado y lavado con etanol, se formó mediante la oxidación de anilina con sal clorato de potasio en una solución de etanol acuoso se acidificó con ácido clorhídrico [43].

La primera síntesis electroquímica y caracterización de la anilina como material insoluble se llevó a cabo hace casi 150 años. En 1862, Letheby informó la oxidación anódica de anilina en una solución de ácido sulfúrico diluido y que el polvo brillante azul-negro era insoluble en agua [6], Posteriormente Willstatter y colaboradores en 1907 y 1909 determinaron la estructura del negro de anilina. En 1910 Green y Woodhead

caracterizaron la polianilina en términos de los productos de la oxido-reducción de este compuesto por medio de reacciones con oxidantes energético. H.N Mecoy y W.C. Moorer aportaron evidencias experimentales de la capacidad de conducción eléctrica de compuestos sólidos orgánicos, ya que hasta entonces no se investigaban las propiedades eléctricas de las sustancias orgánicas, por considerarlas exclusivas de los compuestos inorgánicos. En 1968 Surville y colaboradores reportaron que la conductividad en medio acuoso de la polianilina depende de la acidez del medio y de su estado de óxido-reducción [43].

Polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores más ampliamente estudiados debido sus síntesis sencillas, bajo costo, alta conductividad, y una excelente estabilidad ambiental. Sus propiedades electromagnéticas y ópticas dependen principalmente de su estado de oxidación y el grado de protonación [51].

La polianilina cuenta con una variedad de formas (Figura 7) que difieren en sus propiedades químicas y físicas. La forma más común, verde de emeraldina protonada que tiene una conductividad en un nivel semiconductor en el orden de 100 Scm^{-1} , cuenta con varios órdenes de magnitud más alta que los polímeros comunes ($<10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$), pero menor que la de los metales típicos ($> 10^4 \text{ Scm}^{-1}$) [52,53].

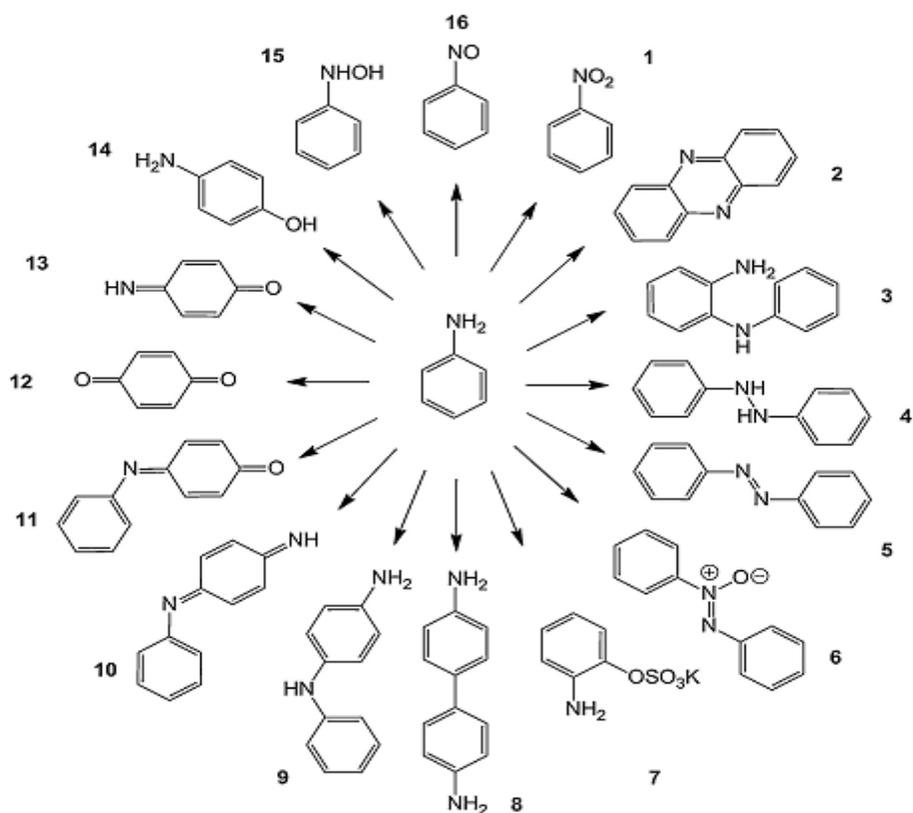


Figura 7. Monómero y diméricos de la oxidación de anilina: 1) nitrobenzeno, 2) fenazina, 3) 2-aminodifenilamina, 4) hidrazobenceno, 5) azobenceno, 6) azoxibenceno, 7) sulfato de potasio orto-aminofenilo, 8) bencidina, 9) 4-aminodifenilamina, 10) N-fenil-1,4-benzoquinonediimine, 11) indofenol, 12) 1,4-benzoquinona, 13) 1,4-benzoquinoneimina, 14) 4-aminofenol, 15) fenilhidroxilamina, y 16) nitrozobenceno [43,50].

La polianilina ha recibido gran atención en los últimos años ya que es un polímero que posee estabilidad química en condiciones ambientales, es fácil de polimerizar, tiene un bajo costo y excelentes propiedades electroquímicas de óxido-reducción. Sin embargo, su insolubilidad en solventes orgánicos comunes, asociada por la rigidez de su estructura, trae como consecuencia dificultades al momento de procesarlo [48,49].

El mecanismo de polimerización de la anilina no está completamente claro. En 1962, Mohilmer [41] estudió la cinética de la oxidación electroquímica de la anilina en ácido sulfúrico y dedujo que el paso de la oxidación inicial involucra la formación de un radical catión de anilina que induce a la formación de la p-aminodifenilamina y a una reacción de competencia donde se produce la bencidina. La p-aminodifenilamina es el intermediario predominante debido a que es poco soluble en medio acuoso, por lo tanto, gran parte de

esta especie precipita en la superficie del electrodo; este precipitado actúa como un centro activo para el crecimiento del polímero [43].

Mohilmer encontró que la oxidación de la anilina ocurre a través de un mecanismo de radicales libres conduciendo a la formación de la esmeraldina como producto mayoritario en el medio [43].

Durante la formación de la polianilina ocurren dos reacciones: el crecimiento del polímero y su degradación. En el estado inicial, el crecimiento del polímero predomina gracias a la dimerización y a la adición nucleofílica del monómero para formar las cadenas del polímero; cuando esto sucede las cargas de la polianilina oxidada comienzan a deslocalizarse. Simultáneamente el agua otro nucleófilo del sistema, probablemente ataca a la polianilina oxidada en una reacción de hidrólisis nucleofílica, cuando esto ocurre, la degradación comienza a ser importante [41,54].

La polimerización de la anilina puede realizarse de manera galvanostática (corriente constante) o potencioestática (a potenciales constantes) o por barridos cíclicos mediante Voltametría Cíclica siendo esta última la más apropiada para la observación de algunos aspectos básicos tales como el crecimiento y el mecanismo redox [55].

La polianilina se utiliza en la preparación de la realización de materiales compuestos, y para la modificación de la superficie de las micropartículas, polvos, fibras, textiles, membranas y sustratos porosos, dotándolos de nuevas propiedades eléctricas, químicas. Los cambios en las propiedades fisicoquímicas de la polianilina se producen en respuesta a varios factores. Algunos usos se basan en la combinación de las propiedades eléctricas típicas de semiconductores con materiales característicos de los polímeros, como el desarrollo de la microelectrónica "plástico", y tejidos "inteligentes". Los polímeros conductores se han utilizado en el diseño de nuevos catalizadores para síntesis orgánicas. Recubrimiento de superficies con polímeros conductores pueden modificar los fenómenos de adsorción y, por tanto, utilizado en la ciencia de la separación [54, 56-57].

La polianilina se prepara mediante la oxidación química de anilina o sales de anilinio, tales como el clorhidrato de anilina o sulfato de anilina, en medio acuoso ácido. Los átomos de hidrógeno actúan como un agente activo en las moléculas de la anilina durante su acoplamiento y estructuras poliméricas son liberados como protones, es decir, el ácido sulfúrico es un subproducto. El pH de este modo siempre disminuye en el curso de la oxidación de anilina. Dependiendo de la acidez del medio de reacción, la proporción entre las moléculas de anilina neutra y cationes anilinio varía. A pH 4,6, ambas especies coexisten en proporciones iguales [58].

Cationes anilinio tienen un potencial de oxidación mayor que las moléculas de anilina, y su oxidación es por consiguiente diferente. En general, la oxidación de moléculas de anilina neutras procede fácilmente, la oxidación de los cationes anilinio es difícil, en la Figura 8 se muestra las moléculas de anilina neutra en medio alcalino y el catión anilinio en su forma protonada.

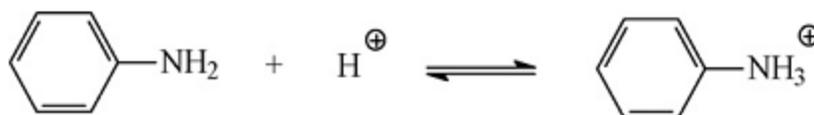


Figura 8. Moléculas de anilina Neutral dominan en medios alcalinos se convierten en cationes anilinio después de protonación en condiciones ácidas [42,55].

En los experimentos de oxidación prácticos, diferentes tipos de oxidación se manifiestan por diferentes perfiles de acidez, es decir, en el momento de la dependencia de pH. Cuando, la oxidación de la anilina se inicia en el agua, es decir, bajo condiciones ligeramente ácidas debido a la presencia de APS, tres fases de oxidación se pueden distinguir con respecto a las especies oxidadas y los productos de oxidación [42,55].

➤ *Características.*

La anilina es un líquido entre incoloro y ligeramente amarillo de olor característico. No se evapora fácilmente a temperatura ambiente. La anilina es levemente soluble en agua y se mezcla fácilmente con la mayoría de los solventes orgánicos.

Las propiedades físicas de la anilina son:

- Densidad: 1,02 g/cm³
- Masa molar: 93,13 g/mol
- Denominación de la IUPAC: Phenylamine
- Punto de ebullición: 184,1 °C

La anilina es usada para fabricar una amplia variedad de productos como por ejemplo la espuma de poliuretano, productos químicos agrícolas, tinturas sintéticas, antioxidantes, estabilizadores para la industria del caucho, herbicidas y barnices y explosivos [48].

Existe polianilina en una variedad de formas que difieren en las propiedades químicas y físicas. La forma más común, verde esmeraldina protonada tiene una conductividad en un nivel semiconductor en el orden de 10 S cm⁻¹, muchos órdenes de magnitud mayor que la de polímeros comunes (<10⁻⁹ S cm⁻¹), pero menor que la de los metales típicos (> 10⁴ S cm⁻¹) [42].

2.5. Polimerización Electroquímica

La electroquímica en los polímeros conductores ha ganado un considerable interés en los últimos años. Métodos electroquímicos se utilizan para la preparación de películas de polímeros en las superficies de diversos electrodos [46].

La síntesis electroquímica se está convirtiendo rápidamente en el método preferido para preparar polímeros conductores. La simplicidad, reproducibilidad de esta técnica y la ventaja de obtener un polímero conductor, explican su creciente popularidad.

El proceso de polimerización electroquímica normalmente se lleva a cabo en un sistema electroquímico típico, que consiste de una celda de electrólisis con tres electrodos, electrolito soporte, monómero y disolvente. La elección del disolvente y el electrolito es de particular importancia en electroquímica ya que tanto disolvente y el electrolito debe ser estable en el potencial de oxidación del monómero y proporcionar un medio iónicamente conductor [45, 58-61].

El mecanismo de la electropolimerización puede ser catiónico, aniónico o por radicales libres, todo depende del electrodo de trabajo seleccionado y del sistema de reacción.

La polimerización puede iniciarse en el propio monómero, si es activo electroquímicamente o mediante iniciadores adicionados. Durante la reacción, las especies activas electroquímicamente sufren una reacción heterogénea en la superficie del electrodo y pueden donar uno o más electrones (bajo condiciones anódicas), u obtener electrones del electrodo (condiciones catódicas). Los centros activos reaccionan con las moléculas del monómero cerca de la superficie y se propagan como en un proceso normal de polimerización. El polímero obtenido puede depositarse en la superficie del electrodo, precipitar si no es soluble en la solución o disolverse si es soluble en ella [59,62].

El proceso de transferencia de cadena y la terminación pueden ser semejantes a los pasos correspondientes en las polimerizaciones químicas, pero pueden aparecer nuevos procesos que involucren reacciones en los electrodos. Un mecanismo específico de terminación de la polimerización electroquímica ocurre cuando la cadena activa del polímero transfiere electrones a o desde el electrodo.

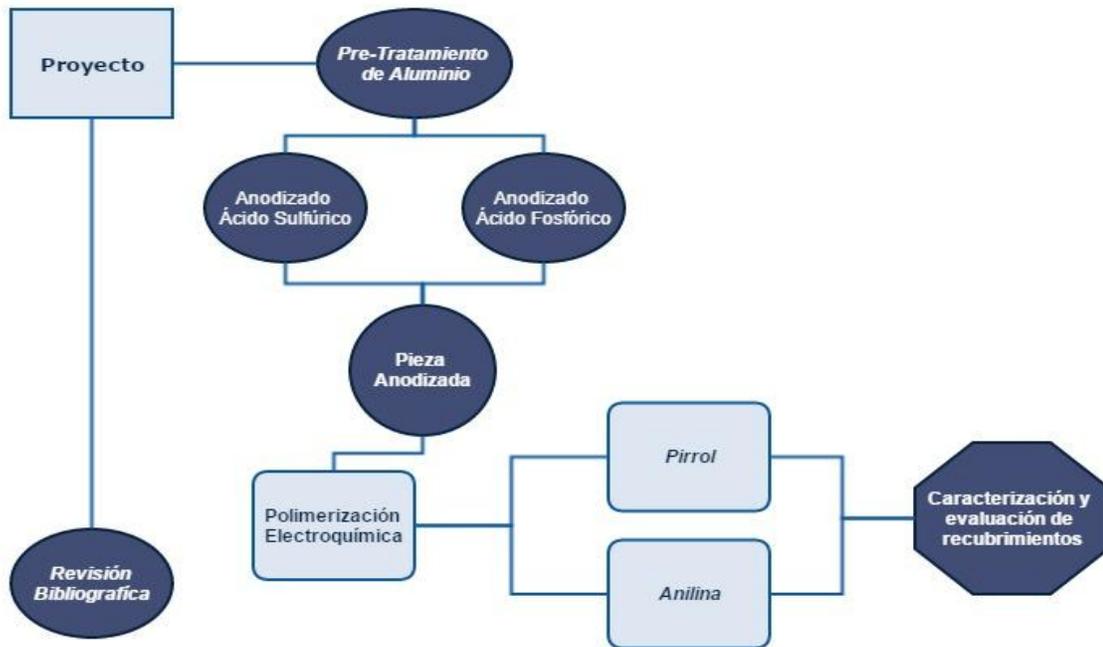
La característica más sobresaliente de la polimerización electroquímica es que tanto la polimerización como el dopaje con el electrolito soporte y el procesamiento se realizan simultáneamente, mientras que, en los métodos convencionales, primero se llevan a cabo la síntesis del polímero, seguida por el dopaje y el procesamiento. Otras ventajas de este tipo de polimerización es que las reacciones se realizan a temperatura ambiente, es posible producir películas homogéneas sobre la superficie del electrodo y el espesor de la película se puede controlar al variar la corriente o el potencial con el tiempo.

Voltametría cíclica se utiliza muy a menudo para caracterizar la realización de películas de polímero. Este es el método de elección para el estudio de la reversibilidad de la transferencia de electrones debido a la oxidación y la reducción se pueden supervisar en forma de un diagrama corriente-potencial. Las especies intermedias de vida muy cortas

pueden ser observadas con microelectrodos utilizando altas velocidades de barrido. Estas especies intermedias (radicales cationes) son extremadamente importantes para la comprensión del mecanismo de polimerización. Otra técnica electroquímica, la coulometría, mide la cantidad de electricidad que participan en el proceso de oxidación. El conocimiento de la carga inicial utilizada para polimerizar el monómero, y el cargo que participan en el proceso de dopaje permite la estimación del nivel de dopaje en el polímero conductor [46, 63-64].

3. METODOLOGÍA

A continuación, se esquematiza de manera general los pasos a seguir para el desarrollo del proyecto.



Para el desarrollo del trabajo se dividió en tres etapas la metodología, en cada uno de las etapas fue parte primordial para poder cumplir cada uno de los objetivos planteados.

3.1. Etapa I: Pre-tratamiento y Anodizado

En la Etapa I se procedió a la obtención del anodizado de las piezas de aluminio, partiendo en primera instancia por la preparación de cada muestra a través de los pasos requeridos (desbaste, pulido y decapado químico) para poder obtener la película de óxido sobre la superficie del material.

3.1.1. Pre-tratamiento del Aluminio

Para la realización de los anodizados del aluminio, se realizó un pre-tratamiento a cada una de las probetas, este fue dividido en diferentes pasos, como se describe a continuación:

a. Desbaste

Para la realización de esta etapa, se procedió al desbaste de la superficie metálica en diferentes etapas con granulometrías de 600, 1200 y 2000. Las lijas fueron usadas para el desbaste progresivamente, hasta obtener una superficie casi especular. Este procedimiento se realizó en cada una de las probetas usadas para la experimentación.

b. Desengrase

Esta operación se realiza para eliminar los restos de grasa, aceites o suciedades que existen en las piezas, como producto de las operaciones de corte y se efectúa por inmersión de las piezas en disolventes orgánicos. Para este proceso se utiliza Acetona.

c. Enjuague

Entre cada una de las etapas se hace necesario realizar un enjuague con agua destilada, para remover las trazas de soluciones que queden adheridas a la pieza, evitando así contaminar los baños de las etapas posteriores.

d. Decapado y Neutralizado

Se realiza para eliminar los óxidos que puedan existir en la superficie y que impiden la buena adherencia de la película metálica; además se pretende remover a nivel casi molecular hasta una película delgada de metal reducido, con el fin de dejar activa la superficie lográndose una mejor adherencia de la película metálica. El decapado se hace por inmersión en hidróxido de sodio al 10% en peso por un lapso de 5 minutos de inmersión. Posterior al proceso de decapado se realizó la siguiente etapa con la finalidad de neutralizar la superficie del material realizando una inmersión en una solución de ácido nítrico 30% en volumen por un lapso de 1 min de inmersión.

e. Anodizado en diferentes soluciones

Una vez la superficie se encuentre en condiciones óptimas para su recubrimiento se inicia el proceso de tratamiento, el cual depende del uso que se le dará a la pieza. Las soluciones usadas para la primera etapa fueron, ácido crómico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, todos en una concentración de 0.6 M. Para esta primera etapa las pruebas se realizaron a temperaturas controladas en un intervalo de 17 a 25 °C por periodos de tiempo de 60 min, aplicando un voltaje de 20 V y 1.0 A de corriente.

El montaje se realizó en una celda de dos electrodos (A), usando una placa de acero de 7 cm de largo y 3 cm de ancho, como cátodo y una placa de aluminio como ánodo, se usó una fuente de poder BK Precision Dual Range DC Power Supplies Modelo 9184 (C) conectado a una computadora (B) y un sistema de recirculación (D) de agua para el control de temperatura, de acuerdo a lo esquematizado en la Figura 9.

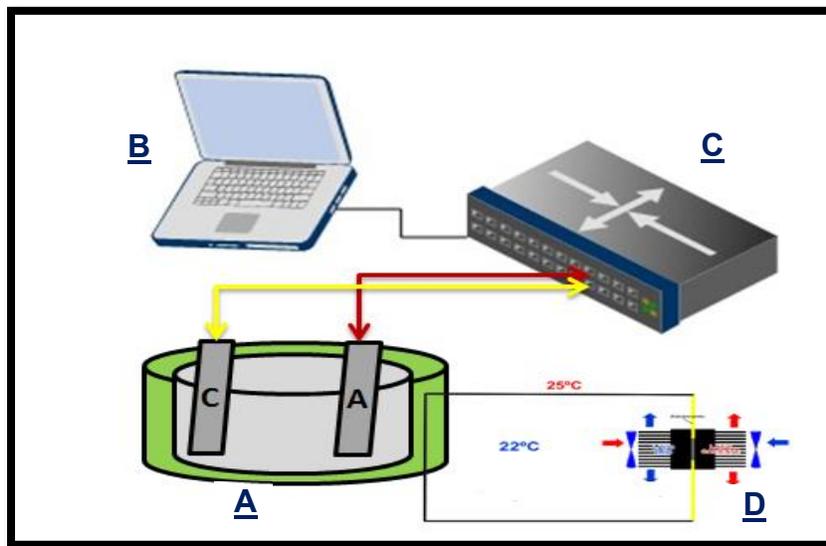


Figura 9. Esquema general de montaje del sistema utilizado para el anodizado.

3.2. Etapa II: Obtención de Anodizado para recubrimiento polimérico y polimerización electroquímica

3.2.1. Parámetros de anodizado previo a la polimerización

En la segunda etapa se realizaron los anodizados de las placas de aluminio en soluciones de ácido sulfúrico y fosfórico. La concentración de los baños se mantuvo en 0.6 M para ambos baños. Para el baño con sulfúrico los tiempos de anodizado fue de 30 min., la temperatura de 20 a 25 °C, el voltaje aplicado fue de 20 V y 1.5 A de corriente. Para el baño con ácido fosfórico el tiempo de anodizado fue de 60 min, la temperatura de 25 a 30 °C, el voltaje aplicado fue de 30, 60 y 80 V y la corriente fue de 1.8 A.

3.2.2. Polimerización Electroquímica

La polimerización electroquímica se realizó utilizando la técnica de voltametría cíclica, las probetas usadas durante el desarrollo de esta etapa, fueron previamente anodizadas bajo los parámetros ya mencionados en el apartado 3.2.1. Se trabajó con los monómeros de pirrol y anilina a diferentes concentraciones, como precursores de la formación del polipirrol y polianilina, como disolvente se utilizó ácido sulfúrico para ambos casos.

Las concentraciones de los monómeros de pirrol y anilina durante la experimentación fueron de 0.3, 0.4 y 0.5 M, estas concentraciones se prepararon en ácido sulfúrico a 0.6 y 0.8 M.

Para la realización de la polimerización, se montó una celda de tres electrodos usando como electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl (Sat'd), como electrodos de trabajo se usaron las probetas de aluminio anodizado y como electrodo auxiliar se usó una placa de aluminio desnudo.

A continuación, se presentas las condiciones de trabajo para cada uno de los monómeros:

- ✓ Para el Pirrol, la ventana de potencial en las cuales se trabajó fueron de E1 (V) 2 a E2 (V) -1. Para la polimerización con pirrol la velocidad de barrido usada fue de

(dE/dt) 100 mV/s. El pirrol usado fue de la marca SIGMA-ALDRICH grado reactivo 98%.

El monómero fue sometido a un proceso de destilación, debido a que el monómero líquido se encontraba con una coloración café oscuro relacionada con su alto grado de reactividad al polimerizar al contacto con la luz.

- ✓ Para la obtención de **polianilina**, se usó anilina de la marca J.T. Baker. Las polimerizaciones se realizaron en una ventana de potencial de E1 (V) 2 a E2 (V) - 1. Para la polimerización con anilina la velocidad de barrido usada fue de (dE/dt) 50 mV/s.

3.3. Etapa III: Caracterización de los recubrimientos obtenidos

En la primera fase de esta etapa se obtuvieron imágenes de los primeros recubrimientos obtenidos con ayuda del equipo de Microscopia Electrónica (SEM por sus siglas en inglés).

Posteriormente se llevó a cabo la evaluación del corte transversal de las muestras para determinar los espesores y observar la morfología del recubrimiento polimérico obtenido.

En la última etapa del proyecto se procedió a la evaluación del recubrimiento obtenido, a través de la técnica de Impedancia Electroquímica en un equipo Potenciostato/Galvanostato VSP marca Bio-Logic, la cual nos proporcionó datos para evaluar la capacidad de conducción y capacidad de dispersar la carga en el material.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Anodizado del aluminio en diferentes medios ácidos

A continuación, se presentan las gráficas de la evaluación de la corriente en función del tiempo de las pruebas de anodizado iniciales realizadas en tres diferentes medios ácidos: ácido crómico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. En la figura 10, bajo un régimen potencioestático, en las mismas condiciones experimentales, no se puede observar una tendencia general en el comportamiento de las curvas, es decir, en soluciones de ácidos sulfúrico y crómico se visualizan las tres principales zonas cinéticas de la formación de los poros durante el proceso de anodizado y en solución de ácido fosfórico no se observa de manera definida esta zona cinética. Como se ha mencionado en la página 29, las zonas cinéticas presentes en los resultados obtenidos muestran el proceso mediante el cual se obtiene la capa porosa de alúmina, siendo de gran importancia la estabilización del óxido a través del tiempo aplicado en la experimentación.

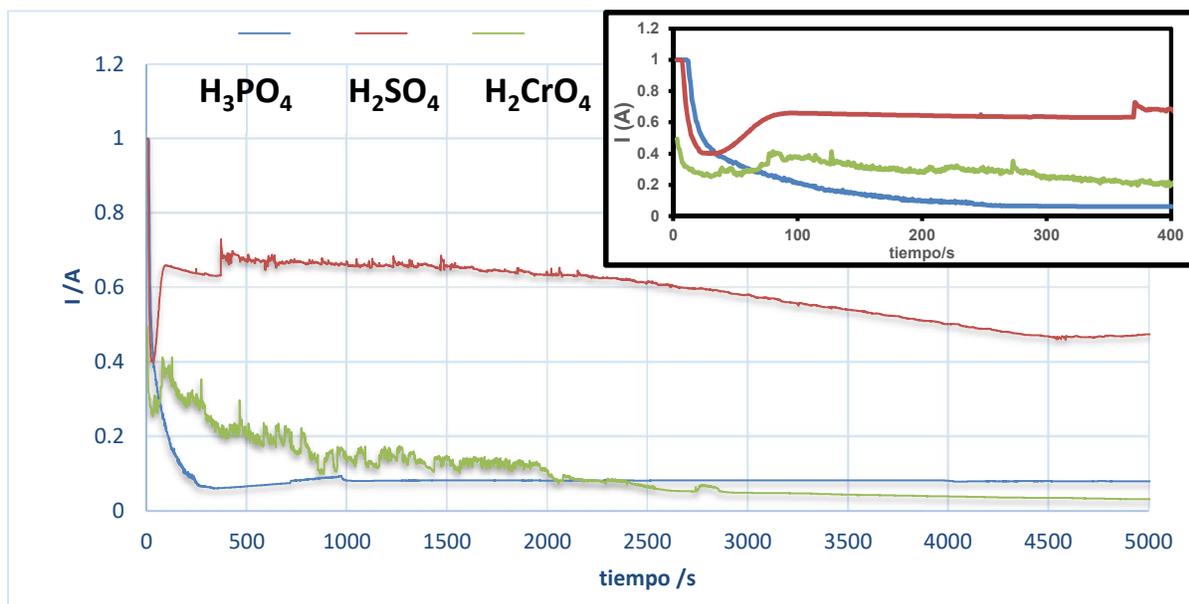


Figura 10. Anodizado de aluminio en tres diferentes medios ácidos, durante un periodo de 60 min., aplicando un voltaje de 20 V y una variación de corriente entre 0.1 y 1 A/t.

Para el anodizado en solución de ácido fosfórico, en condiciones iguales de experimentación a las de solución de sulfúrico no se logra observar gráficamente las zonas de formación del proceso de anodizado. El inicio del proceso llevado a cabo bajo el potencial de anodización constante, en esta solución la densidad de corriente disminuye rápidamente con el tiempo y un mínimo de corriente se observa constante.

Sin embargo, la corriente que se presenta en el medio con ácido fosfórico a pesar de no observarse gráficamente las zonas cinéticas muy definidas, se logra la formación de una capa porosa sobre la superficie del electrodo, la diferencia consiste principalmente en los diámetros que presentan los poros en cada uno de los medios en los que se obtienen y los diferentes valores de potencial que se requiere aplicar en cada medio para poder tener la capa de alúmina.

Tomando en consideración los resultados obtenidos en la etapa preliminar del proceso de anodizado, se procedió a continuar con la obtención de placas anodizadas bajo las mejores condiciones posibles para la siguiente etapa.

En la Figura 11, se presenta los resultados de anodizados obtenidos con la aplicación de tres diferentes potenciales (30, 60 y 80 V), en donde los resultados muestran que no hay una diferencia considerable entre las curvas de los voltajes aplicados. Sin embargo, existe un ligero incremento en la corriente obtenida por arriba de 0.2 A cuando se aplica un potencial de 60 V. A pesar de no observar gráficamente la cinética de formación del óxido, se pudo lograr la obtención de los tamaños de poros adecuados para la etapa de polimerización electroquímica, esto se realiza calculando teóricamente y comprobado a través de análisis de SEM.

Se usó ácido crómico, como punto de comparación, debido a que dentro de los trabajos realizados en el grupo de investigación se están realizando trabajos con anodizados de aluminio en diferentes medios ácidos y se busca seguir con metodologías similares para el proceso de anodizado.

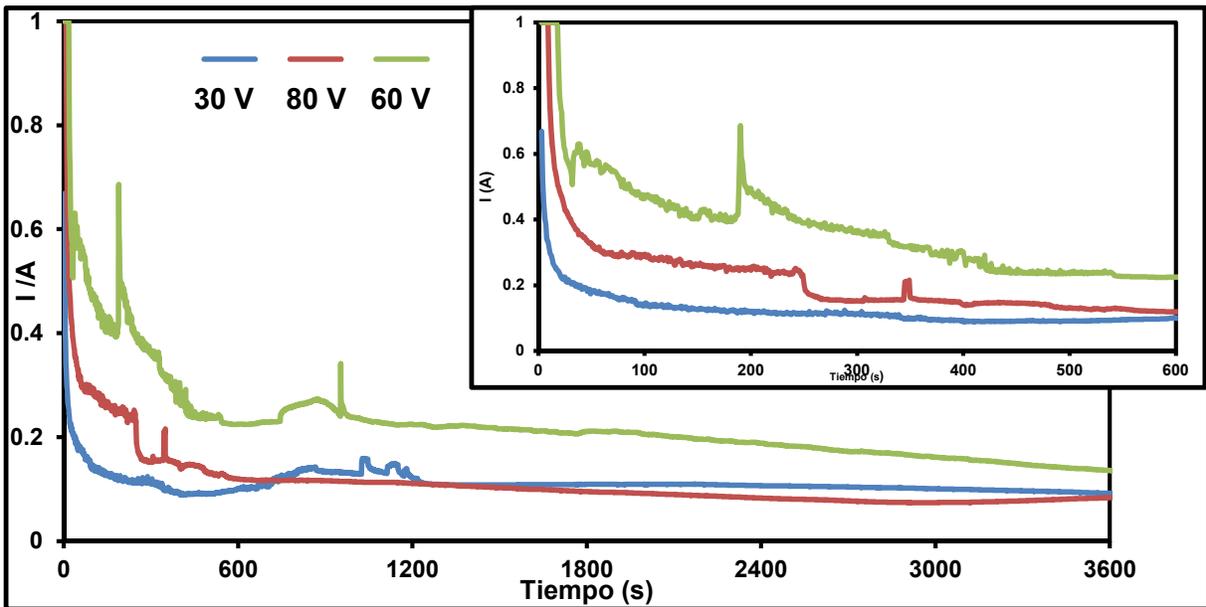


Figura 11. Anodizado en ácido fosfórico 0.6 M durante 60 min, a una corriente máxima de 1.8 A y tres diferentes voltajes, 30, 60 y 80 V.

Es de gran importancia poder comparar tres diferentes potenciales aplicados durante el anodizado, ya que el diámetro de poro obtenido hará posible el anclaje de la película polimérica que se busca obtener, y el diámetro de poro se puede calcular a través de la formula $d_{poro} = C_{poro} * \Delta V$ [65] donde la $C_{poro} = 1.33 \text{ nm/V}$ y ΔV es el voltaje aplicado para el anodizado.

Las muestras anodizadas con ácido fosfórico fueron seleccionadas para realizar una toma de micrografías en el Microscopio de barrido electrónico (SEM por sus siglas en inglés), con la finalidad de conocer la microestructura y el promedio de diámetro de poro que podríamos obtener con esta solución ácida. A continuación, en la Figura 12 y 13 se presentan las micrografías de las muestras anodizadas con ácido fosfórico a diferentes aumentos.

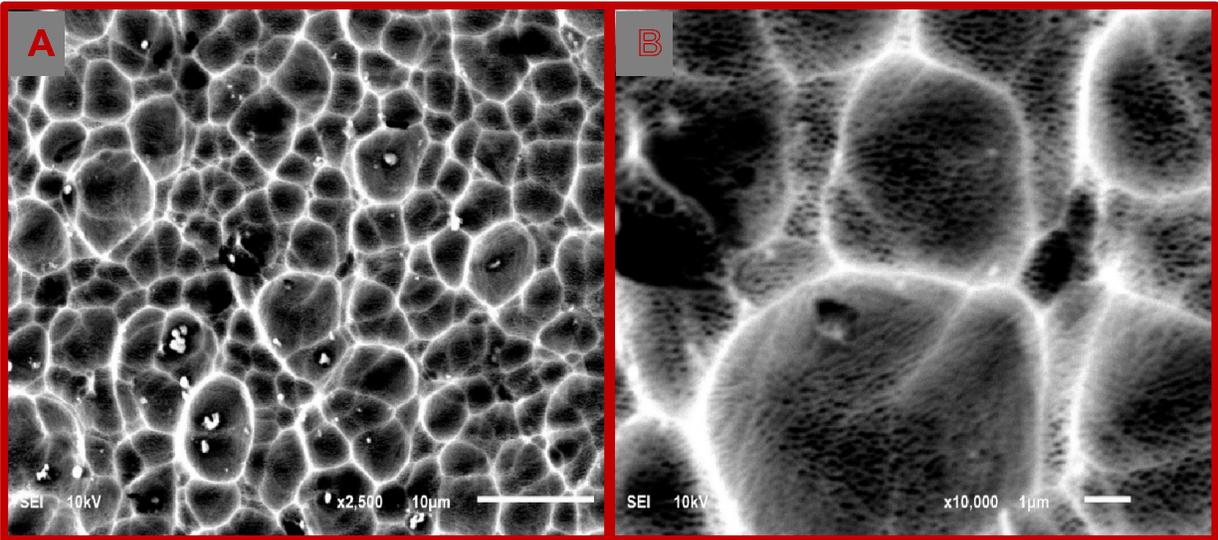


Figura 12. Micrografías de las superficies anodizadas con 0.6 M de ácido fosfórico, 60 V y hasta 1.8 A de corriente. La Imagen A fue tomada a 2,500 aumentos y 10 KV. La imagen B corresponde a 10,000 aumentos y 10 KV.

En la Figura 12 se presenta la morfología de piezas de aluminio anodizado en ácido fosfórico, donde se observa un crecimiento de aglomerados dentro de los cuales se presenta el crecimiento de los poros de una forma dispersa. En la figura 13 se puede observar más a detalla el tamaño de poro que se obtuvo, en las imágenes B y C se puede observar claramente el diámetro de poro, el cual oscila entre 0.1 y 0.121 μm, es decir de 100 a 121 nm, con lo cual tenemos una tendencia cercana a la obtenida teóricamente aplicando un potencial de 80 V.

$$d_{poro} = C_{poro} * \Delta V$$

$$d_{poro} = 1.33 \frac{nm}{V} * 80V / d_{poro} = 1.33 \frac{nm}{V} * 60V$$

$$d_{poro} = 106.4 nm / d_{poro} = 79.8 nm$$

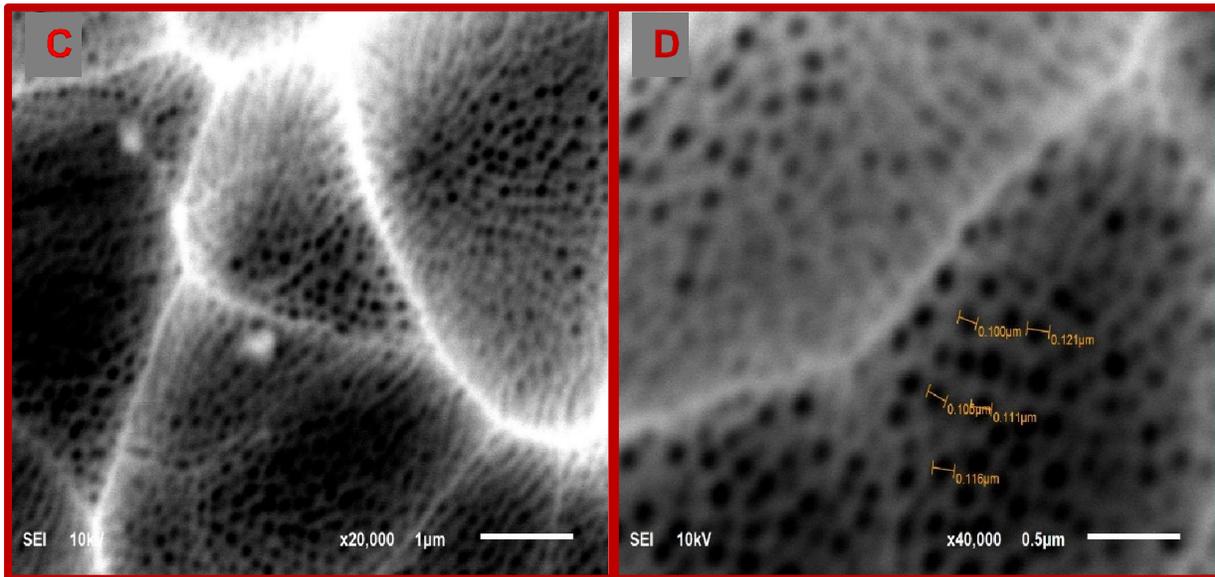


Figura 13. Micrografías de las superficies anodizadas con 0.6 M de ácido fosfórico 80 V y 1.8 A. La Imagen C fue tomada a 20,000 aumentos y 10 KV. La imagen D corresponde a 40,000 aumentos y 10 KV.

Cabe mencionar, que no todo el proceso que involucra el anodizado del aluminio se llevó a cabo, ya que el proceso de anodizado involucra una etapa de sellado de los poros, la cual puede llevarse a cabo en agua a una temperatura entre 80°C y 100°C, o alguna otra solución, sin embargo para los propósitos del trabajo, se tomó la decisión de omitir este procedimiento con la finalidad de poder obtener mejores respuestas en la siguiente etapa del desarrollo del proyecto, la cual consistirá en hacer crecer una película polimérica sobre la superficie del material anodizado.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de la segunda etapa del proyecto, la cual involucro la obtención de los recubrimientos poliméricos.

En la figura 14 se presentan las respuestas voltamperométría del aluminio anodizado en ácido fosfórico y sulfúrico en una concentración 0.6 M en electrodos de 1cm², estas pruebas sirvieron como estándar y conocer el comportamiento de los electrodos.

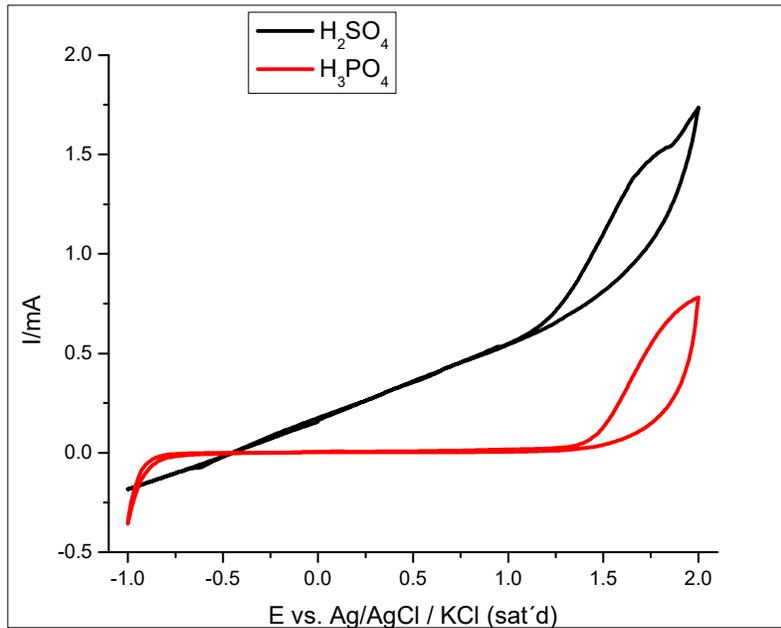


Figura 14. Voltametría cíclica de Aluminio Anodizado en ácido sulfúrico y fosfórico 0.6 M, y una velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1cm².

A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de la segunda etapa del proyecto, la cual involucró la obtención de los recubrimientos poliméricos en las probetas de aluminio anodizado en diferentes medios ácidos, dentro de las discusiones de resultados se realizó el análisis requerido para la comparación entre los parámetros resultantes.

En la Tabla III se muestra un resumen de los parámetros usados para las pruebas con los cuales se obtuvieron las respuestas para la polimerización con el monómero pirrol.

Muestra	PPy-A	PPy-B	PPy-C	PPy-D
Parámetros de Anodizado: Solución, [] y V.	H ₂ SO ₄ , 0.6 M, 20 V	H ₃ PO ₄ , 0.6 M, 60 V	H ₃ PO ₄ , 0.6 M, 60 V	H ₃ PO ₄ , 0.6 M, 60 V
Concentración Solución de Síntesis	Py 0.3 M/ H ₂ SO ₄ 0.6 M	Py 0.5 M/ H ₂ SO ₄ 0.6 M	Py 0.5 M/ H ₂ SO ₄ 0.6 M	PyI 0.5 M/ H ₂ SO ₄ 0.6 M

Tabla III. **Parámetros en polimerización con Pirrol.**

A continuación, se presenta en las siguientes cuatro figuras, las mejores respuestas obtenidas al realizar la polimerización con el monómero de pirrol y la Figura 19 muestra un comparativo de tres de estas respuestas.

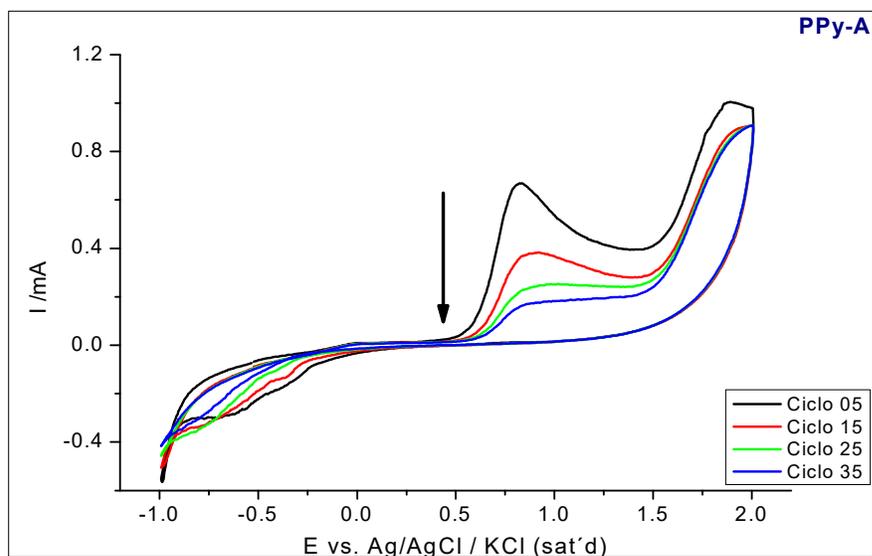


Figura 15. Voltametría Cíclica en solución pirrol 0.3 M/0.6 M ácido sulfúrico, con velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba PPy-A.

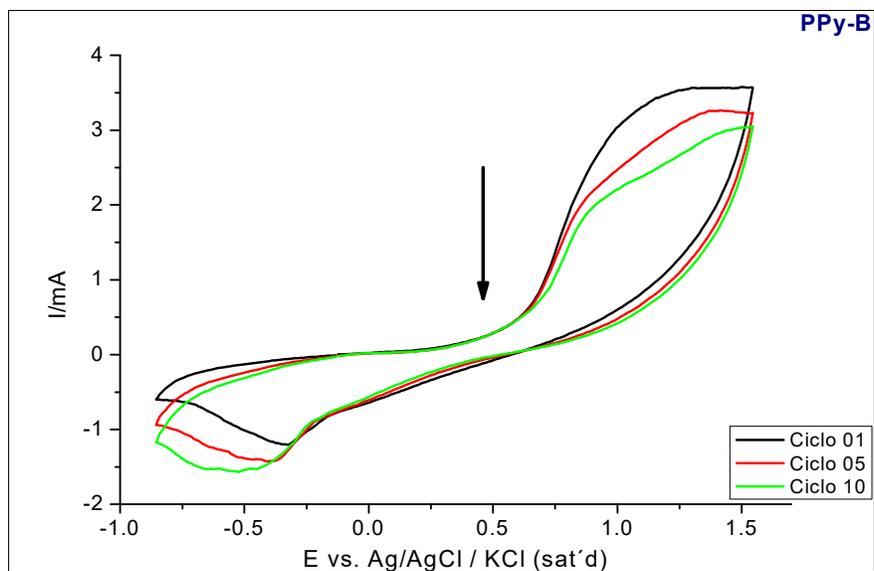


Figura 66. Voltametría Cíclica en solución pirrol 0.5M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba PPy-B.

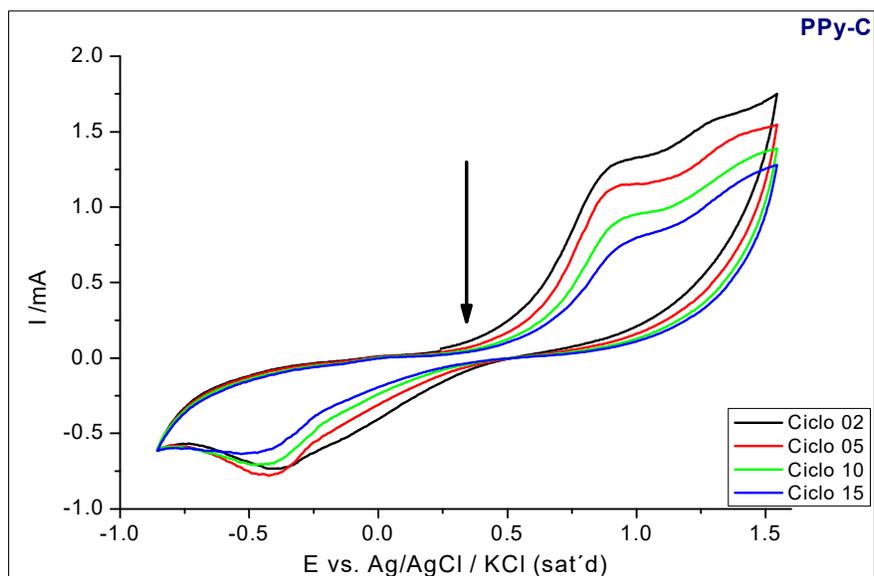


Figura 17. Voltametría Cíclica en solución pirrol 0.5M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad e barrido de 100 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba PPy-C.

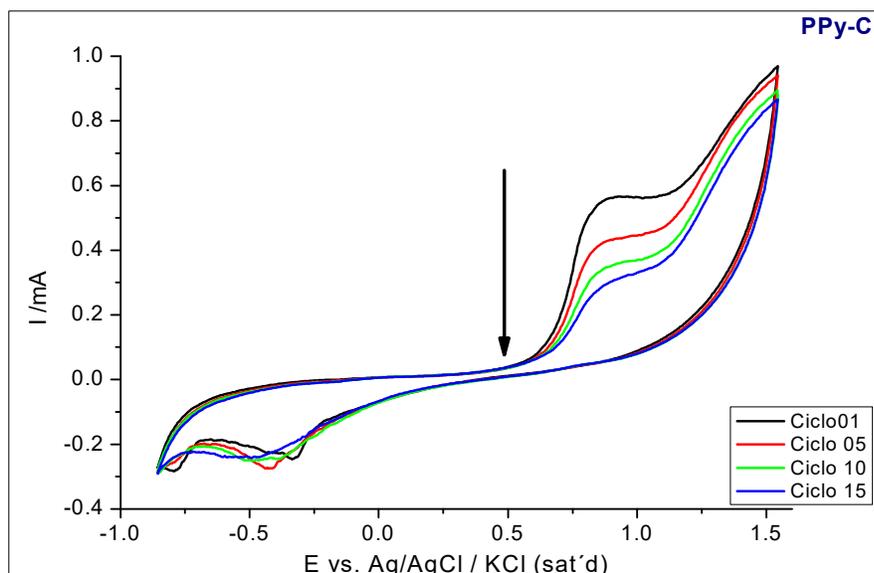


Figura 18. Voltametría Cíclica en solución pirrol 0.5M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba PPy-D.

Las Figuras 15, 16, 17 y 18 presentan las respuestas obtenidas en los medios usados para la polimerización electroquímica. La Figura 15, fue la mejor respuesta obtenida durante la polimerización electroquímica en una placa anodizada en ácido sulfúrico, mientras que las Figuras 16, 17 y 18, representan las mejores respuestas de placas anodizadas en ácido fosfórico. La única diferencia sustancial entre el medio de anodizado se presenta en el diámetro de poro que se obtiene, estos diámetros dependen del tipo de electrolito que se usó, el tiempo de anodizado y la concentración de la solución.

La forma de los voltamperogramas en la síntesis de los monómeros de pirrol para obtener polipirrol, depende en general del medio en el cual se sintetice; sin embargo, en presencia de agua el inicio de la oxidación de pirrol inicia siempre alrededor de los 0.65 V vs. Ag/AgCl/KCl (sat'd) y los picos de oxidación aparecen entre 0.8 y 1.2 V vs. Ag/AgCl/KCl (sat'd) [39], y las señales obtenidas en las 4 mejores respuestas durante la polimerización de pirrol están dentro de los rangos descritos en la bibliografía [39].

El inicio del anclaje del polímero se presenta a través de la capa porosa del anodizado, esto se denota a través de la disminución de la corriente con el paso de cada uno de los ciclos aplicados durante el proceso, la saturación de polímeros de los poros lleva a una

disminución de la corriente, sin embargo, se sigue presentando un depósito sobre la superficie del electrodo hasta lograr el agotamiento del monómero en la solución. Los poros y su diámetro tienen una gran relevancia en la formación del recubrimiento polimérico que se buscó obtener. De los resultados presentados se pudo obtener una respuesta del depósito en una de las muestras con diámetro de poro inferior a los 80 nm, que se presenta en la Figura 14, debido a la rápida saturación de los poros y la amplitud de la ventana de potencial usada, como respuesta tuvimos una sobre oxidación del polímero y la formación de interfaces nuevas, Al_2O_3 / Polipirrol sobre oxidado adicional a la interface inicial del $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la Figura 19 se presenta una gráfica con el comparativo de las tres principales respuesta obtenida durante la polimerización electroquímica del monómero pirrol en medio ácido, en probetas de aluminio anodizado en ácido fosfórico, donde el tamaño de poro obtenido fue de 100 a 121 nm como se observó en la Figura 12-D, y el anclaje para el inicio de la formación del polímero tuvo una mejor respuesta. Las diferencias de corriente observadas pueden ser atribuible a la poca homogeneidad que brinda el anodizado con ácido fosfórico en los diámetros de poro, ya que en ninguno de los casos hubo variación de las concentraciones del polímero ni del medio ácido usado para la polimerización.

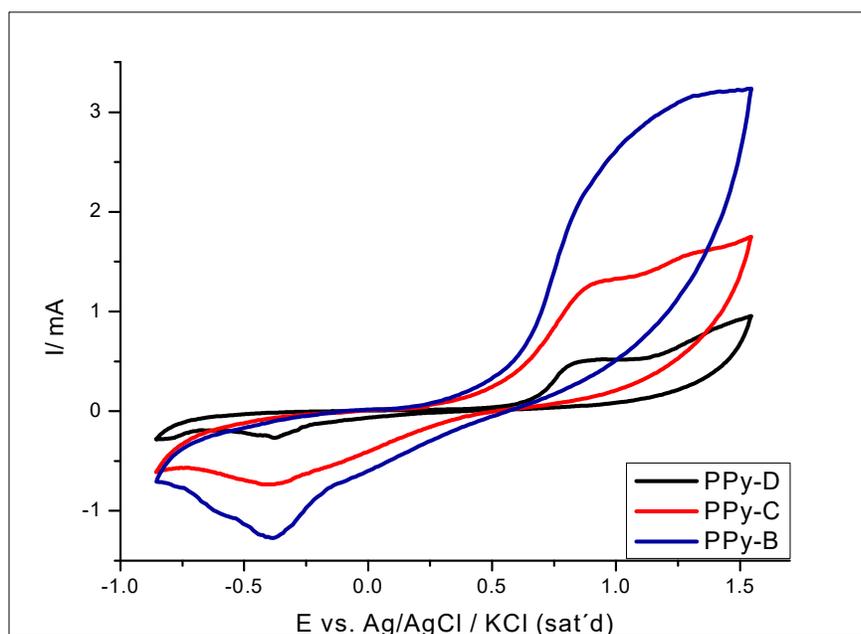


Figura 19. Comparativo de las gráficas PPy B, C y D con velocidad de barrido de 100 mV/s en un área de 1 cm².

Conforme a todo lo obtenido, se observaron diferentes respuestas gráficas que se atribuyen al medio ácido usado durante la obtención del anodizado en la superficie de la probeta de aluminio. Esto se denota cuando se realiza la formación del recubrimiento en placas anodizadas con ácido sulfúrico, se observa una respuesta diferente en el mecanismo de polimerización, con respecto a las placas anodizadas con ácido fosfórico, esto se atribuye a los diámetros de poros que proporciona cada uno de los medios ácidos en el material y al medio en el que se sintetizó el monómero.

La concentración de ácido sulfúrico utilizada para la síntesis del monómero pirrol, no presenta diferencia significativa al momento de incrementar la concentración del ácido. Las señales de pico suelen obtenerse en potenciales positivos cercanos a 0.8 V, como punto inicial de la señal del pirrol y de acuerdo al número de ciclos aplicados para la obtención de la deposición del polímero se observa un desplazamiento hacia potenciales más positivos, hasta el punto de consumo de la solución o estabilidad del recubrimiento.

La solución usada durante la polimerización fue presentando cambios graduales en la coloración la solución como se observa en la Figura 20, esto se atribuye al agotamiento

del monómero así como a la reacción química de formación de nuevas especies de dímeros en el medio y la gran reactividad del monómero de pirrol al contacto con la luz.

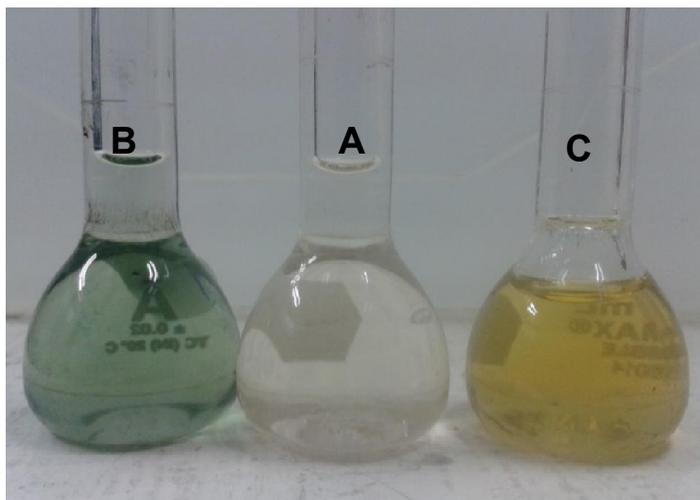


Figura 20. Se muestra el cambio de coloración de la solución usada para polimerizar con el monómero pirrol. (A) Solución nueva, (B) coloración obtenida durante polimerización y (C) solución almacenada después de un día de su uso.

De todo el parte experimental asociado a la polimerización con el monómero pirrol se realizaron pruebas con ayuda del SEM (por sus siglas en ingles) de las cuales se obtuvieron las imágenes presentadas en la Figura 21, donde se puede observar la formación de una película porosa muy densa con un crecimiento aleatorio que posiblemente se deba a la sobre oxidación del polímero sobre la superficie del electrodo.

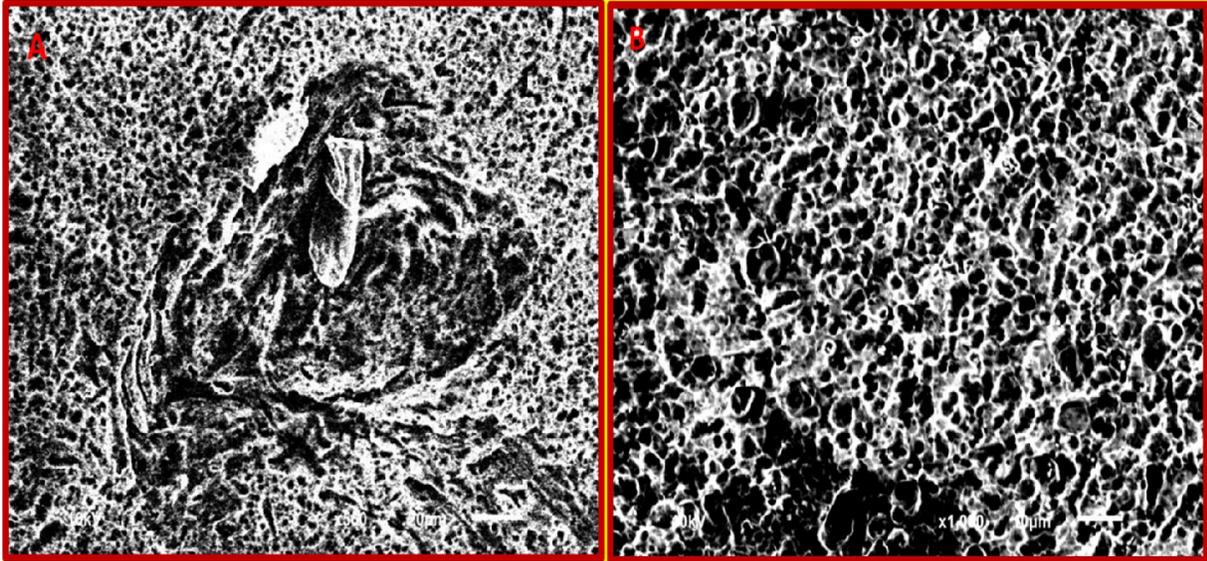


Figura 21. Micrografía A (15 KV y 800 aumentos) y B (15 KV con 1,000 aumentos) corresponden a muestra PPy-B.

4.2. Resultados obtenidos de la polimerización con el monómero de Anilina

A continuación, se muestra la Tabla IV con un resumen de los parámetros usados para las pruebas con los cuales se obtuvieron las mejores respuestas para la polimerización con el monómero de anilina.

Muestra	PANI-A	PANI-B	PANI-C	PANI-D
Parámetros de Anodizado: Solución, \square, I y V.	<i>H₃PO₄, 0.6 M, 60 V</i>	<i>H₃PO₄, 0.6 M, 60 V</i>	<i>H₃PO₄, 0.6 M, 60 V</i>	<i>H₃PO₄, 0.6 M, 60 V</i>
Monómero	<i>Anilina</i>			
Concentración Solución de Síntesis	<i>Anilina 0.4 M/ H₂SO₄ 0.6 M</i>	<i>Anilina 0.3 M/ H₂SO₄ 0.8 M</i>	<i>Anilina 0.3 M/ H₂SO₄ 0.8 M</i>	<i>Anilina 0.4 M/ H₂SO₄ 0.8 M</i>

Tabla IV. Parámetros en polimerización con Anilina.

A continuación, se presenta en las siguientes Figuras, las mejores respuestas obtenidas al realizar la polimerización con el monómero de anilina.

En las Figuras de la 22 a la 24 y la 26 muestran los resultados obtenidos durante la polimerización Electroquímica de la anilina, todas las respuestas positivas de las pruebas se realizaron sobre electrodos de aluminio anodizado en ácido fosfórico. En electrodos anodizados en ácido sulfúrico para la polimerización con anilina no se pudo obtener los resultados deseados como se observa en la Figura 25 donde se muestra la respuesta que se presenta durante la polimerización electroquímica, la dificultad de la polimerización de la anilina en estas muestras se atribuye al diámetro de poro característico que brinda el anodizado en ácido sulfúrico, este diámetro es de menor tamaño y puede dificultar el anclaje del polímero sobre la superficie del electrodo.

En la Figura 22, se puede observar como respuesta un incremento de corriente con forma al paso de los ciclos aplicados, esto debido a la oxidación del monómero es un potencial

cercano a 0.2 V y hasta 0.8 V, en este rango potencial de acuerdo a los reporte en bibliografía [39,63], se presenta la oxidación del monómero en medios ácidos y la especie predominante resultante es la esmeraldina, la cual es el estado que presenta mayor conductividad en la polianilina.

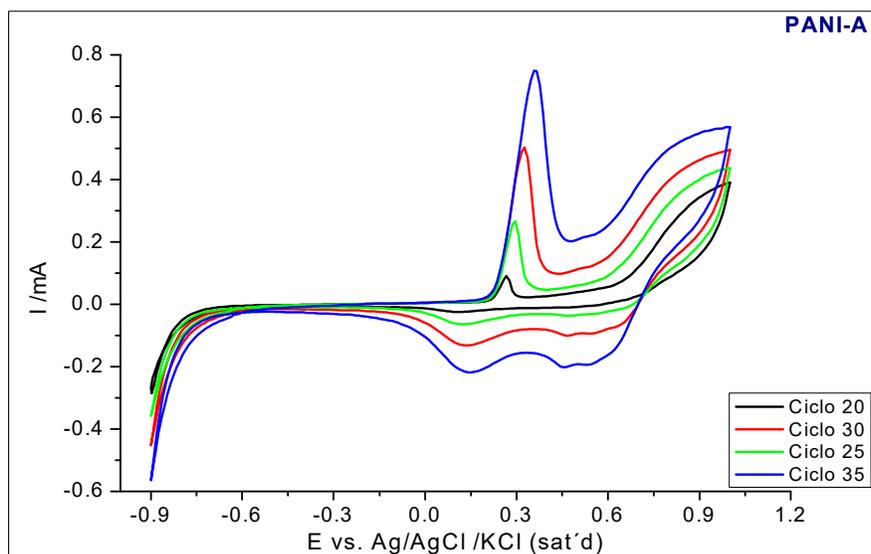


Figura 22. Voltametría Cíclica en solución anilina 0.4 M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 50 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba PANI-A.

En las Figuras 23 y 24 se presentan la misma tendencia en los resultados, de donde podemos observar el pico de corriente correspondiente a la oxidación del polímero; sin embargo, los potenciales a los cuales sucede este proceso se encuentran recorridos a valores más positivos a los ya reportados, esto se atribuye a la formación de la película polimérica sobre una superficie porosa formada previamente como es el proceso de anodizado. La capa porosa puede presentar una resistencia al depósito del polímero, se ha reportado [66] la dificultad de realizar polimerización en electrodos de aluminio, ya que la capa de Al₂O₃ inhibe el transporte de electrones y por consecuencia el proceso de polimerización.

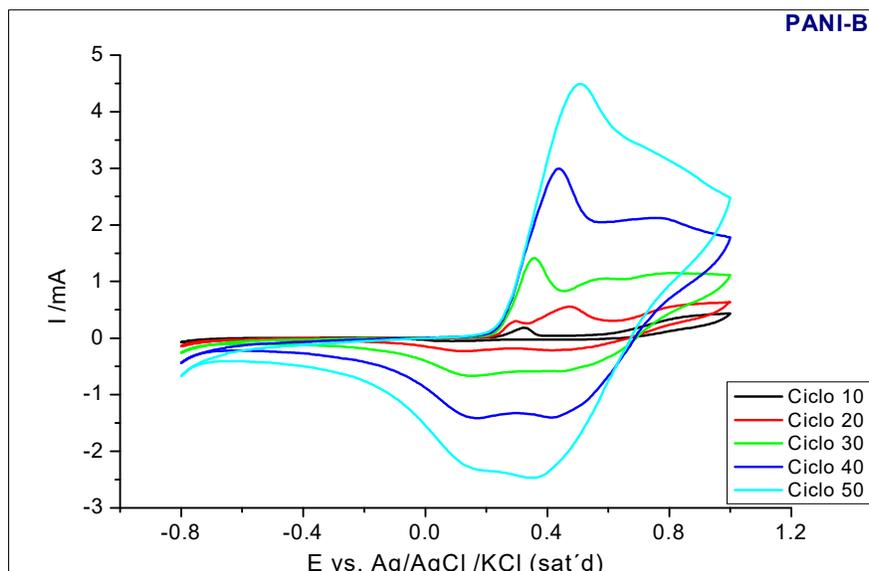


Figura 23. Voltametría Cíclica en solución anilina 0.3 M /0.8 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 50 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba PANI-B.

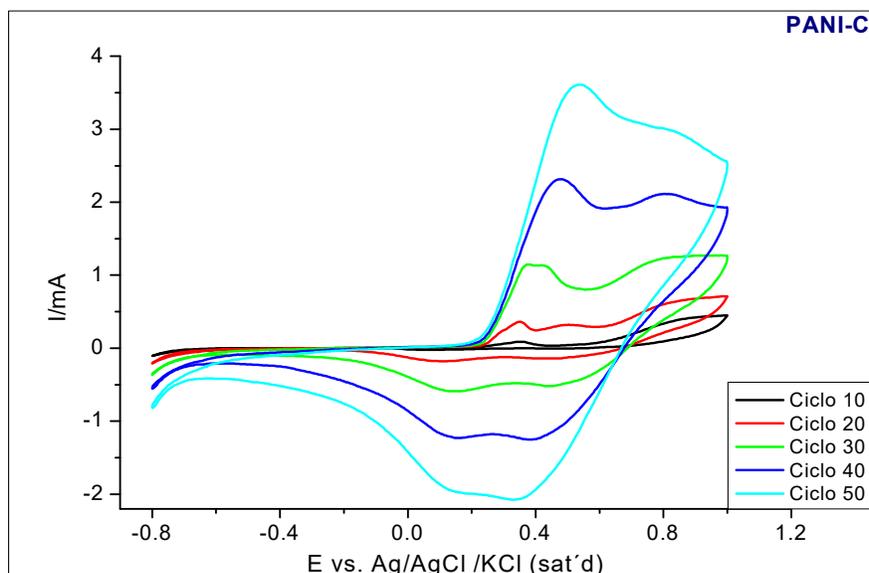


Figura 24. Voltametría Cíclica en solución anilina 0.3 M /0.8 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 50 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba PANI-C.

La Figura 25 contrario a los resultados de las Figuras anteriores, se presenta un máximo de corriente en el ciclo 20 y da inicio a una disminución de corriente causada por la sobre oxidación del polímero, entrando en una zona de potencial en la cual la influencia del medio acuoso con sus nucleófilos puede atacar a la película presentando una hidrólisis

lo cual lleva a la degradación de la película, cuando esto sucede el medio acuoso toma gran relevancia en el proceso.

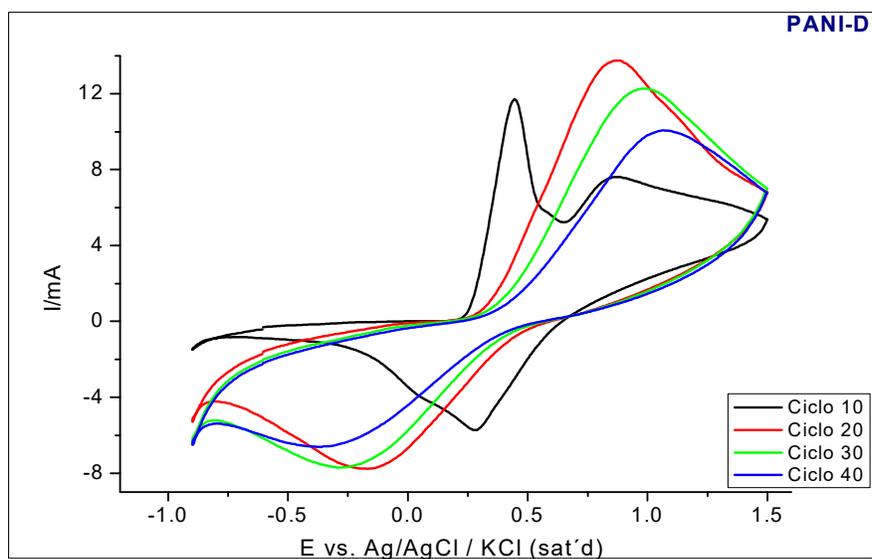


Figura 25. Voltametría Cíclica en solución anilina 0.4 M /0.8 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 50 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba PANI-D.

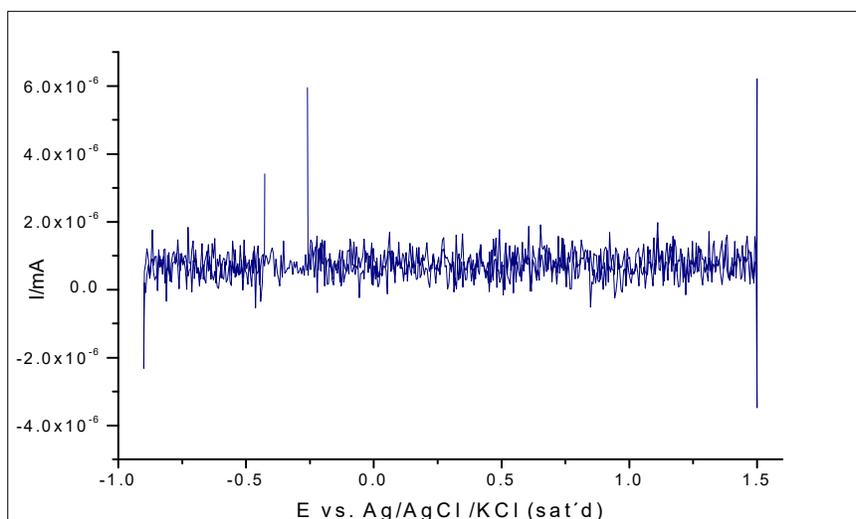


Figura 76. Voltametría Cíclica en solución anilina 0.4 M /0.6 M ácido sulfúrico con velocidad de barrido de 50 mV/s en un área de 1 cm² de la prueba realizada sobre electrodo anodizado en ácido sulfúrico.

Con los resultados obtenidos, se puede decir que cuando se utilizaron placas anodizadas con ácido sulfúrico no se pudo observar una respuesta a la polimerización, esto se atribuye al tamaño de poro muy pequeño obtenido con este baño, como se presenta en la Figura 26.

En placas anodizadas con ácido fosfórico se obtuvieron respuestas importantes, las señales representativas del proceso de oxidación se presentaban en potenciales positivos cercanos a 0.4 V al momento de la formación de los recubrimientos, esto coincide con valores de potencial en los cuales existe una formación de películas de polianilinas en su estado de óxido-reducción más conductor conocido como esmeraldina.

Para la anilina si existe una diferencia en la rapidez con que se obtiene la señal del pico, esto relacionado a la concentración de ácido sulfúrico que se utilice para el proceso de polimerización. Para concentraciones de 0.8 M las señales se presentan a partir del ciclo 5, a diferencia de la concentración de 0.6 M en donde se observan respuestas a partir de los ciclos 15 a 20.

La anilina sufre una polimerización química al contacto con el medio ácido (Figura 27), esto se produce al contacto de los dos líquidos, obteniendo un precipitado de color blanco, este se forma en menor cantidad cuando la concentración del medio ácido es mayor.



Figura 27. Polimerización química de la Anilina al contacto con el medio ácido. En la imagen A, la concentración del ácido es de 0.8M. En la imagen B, la concentración del ácido es de 0.6M.

De los resultados obtenidos durante la polimerización de la anilina, se realizaron tomas de imágenes con el SEM, las cuales se presentan a continuación en la Figura 27, donde se puede observar el recubrimiento que se logró obtener sobre la superficie del material anodizado sin sellado a tres diferentes aumentos y se logró la obtención de un recubrimiento homogéneo con espesores que van de las 5 a 7 μm .

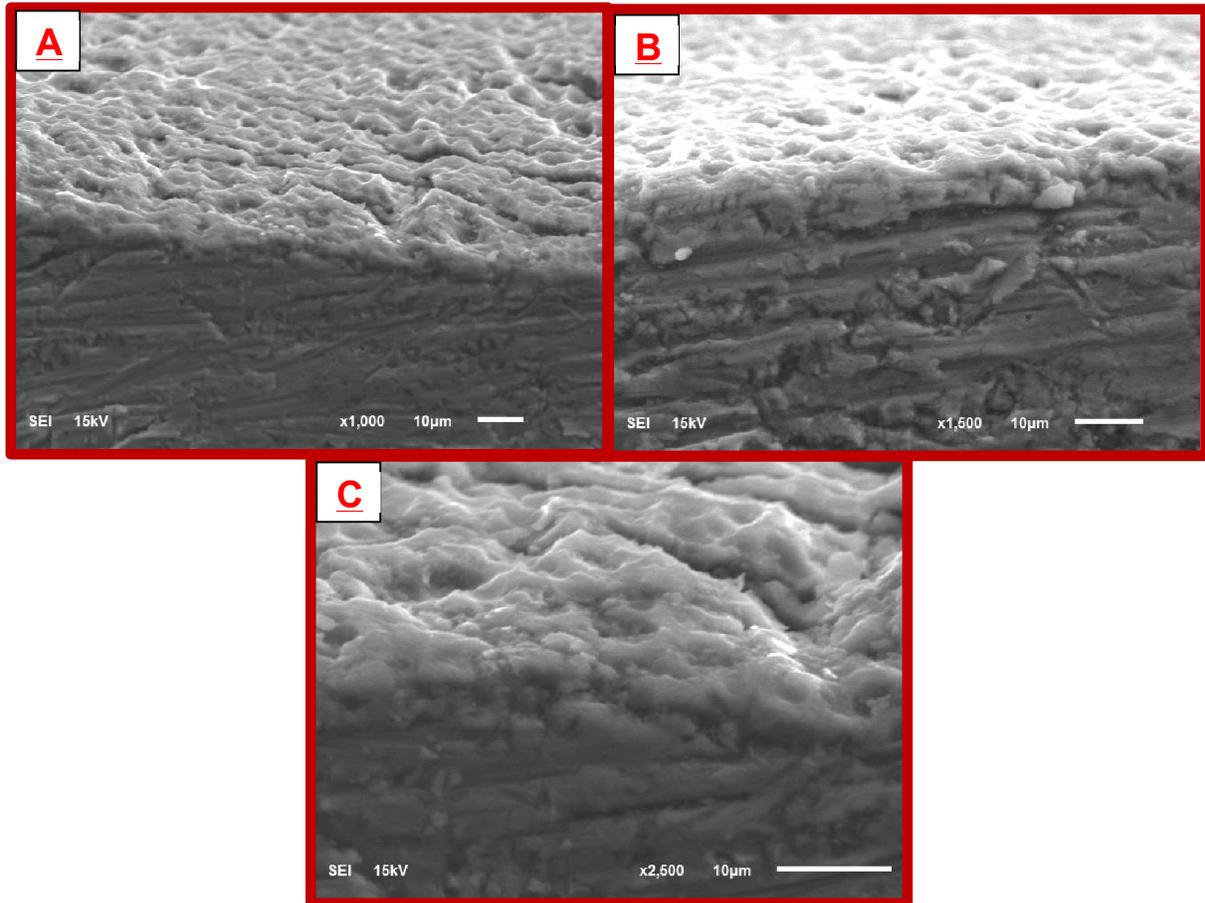


Figura 28. Micrografías A (15 KV a 1,000x), B (15 KV a 1,500x) y C (15 KV a 2,500x) corresponden al corte transversal donde, se aprecia el recubrimiento polimérico. Corresponde a la prueba PANI-A

4.3. Evaluación de los electrodos recubiertos con la técnica de Impedancia

Electroquímica

A continuación en la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de la prueba de impedancia. Se realizaron pruebas en probetas recubiertas con los dos diferentes polímeros, el barrido se realizó de 100 KHz a 10 mHz. También se realizaron pruebas a las probetas anodizadas con las que se trabajó.

Código de Muestra	Resistencia Ω
<i>PPy</i>	2.26 E8
<i>PANI</i>	9.93 E19
<i>Anodizado</i>	2.61 E5

Tabla V. Respuesta de evaluación de electrodos recubiertos con polímeros.

El análisis de los datos se realizó con ayuda del programa EC-LAB V10.33, del cual se tomaron los datos a diferentes en frecuencias para encontrar la resistencia inicial del recubrimiento, descartando otros puntos que se presentan gráficamente como se observa en la Figura 30.

Los resultados que se dieron a bajas frecuencias no son parte de nuestro sistema y solo se consideraron frecuencias altas para realizar los ajustes y tener los valores presentados en la tabla, los cuales nos muestran una mejor respuesta en el recubrimiento con la anilina. La resistencia más alta se presenta en la prueba PANI, esta placa fue polimerizada con anilina, que a pesar de mostrar mayor dificultad en la manipulación del polímero para la formación de la película, es el polímero con mayor rango de conductividad reportado en la literatura, lo que indica que para nuestro sistema, este presentó una mejor dispersión de la carga en la superficie de la placa.

Las probetas con pyrrol, muestran una dispersión intermedia de la carga, pero los valores obtenidos están por debajo de los obtenidos con la anilina. Sin embargo, las resistencias obtenidas son mayores a las obtenidas en las probetas solo anodizadas.

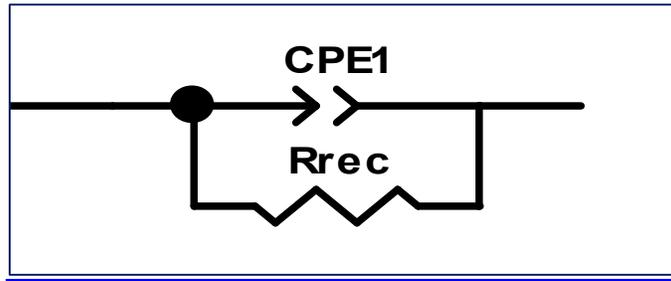


Figura 29. Circuito Equivalente usado para el ajuste con el software Zview.

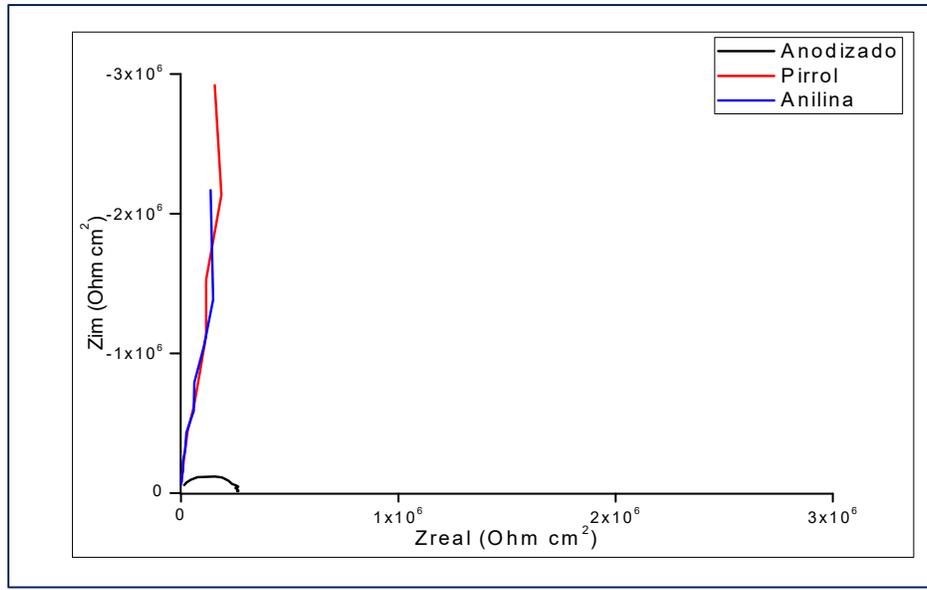


Figura 30. Grafica comparativa de los resultados de Impedancia Electroquímica.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Al inicio del proyecto se planteó como objetivo principal la obtención de recubrimientos poliméricos conductores en aluminio anodizado para la dispersión de cargas. De acuerdo a los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo, fue posible cumplir con las metas planteadas.

1. Se logró obtener una película de óxidos sobre la superficie del aluminio a través del anodizado en diferentes soluciones ácidas como fueron ácido sulfúrico y fosfórico y pudimos establecer que la solución que funcionaría mejor para el propósito del trabajo fue la solución de ácido fosfórico debido a que el anodizado en este medio da como resultado un diámetro de poro mayor que favorece la formación del recubrimiento polimérico.
2. Se logró la obtención de diferentes tamaños de poro en el proceso de anodizado de aluminio, como una función del tipo de solución ácida utilizada, teniendo diámetros de poros cercanos a los teóricos reportados en bibliografías.
3. Se logró la obtención de películas poliméricas a base de Pirrol y Anilina, sobre el electrodo de aluminio anodizado con diferente diámetro de poro.

Con el cumplimiento de los objetivos particulares y le general, se puede decir que fue posible la obtención de un recubrimiento de polímeros conductores en placas de aluminio anodizado y con la formación de esta película, se pueden mejorar las propiedades de conducción sobre la superficie del material, sin dejar de lado las ventajas de tener una capa porosa de óxidos estable la superficie del material.

Sin embargo, para la obtención de una película polimérica en el aluminio anodizado, es de vital importancia, el uso del medio ácido más adecuado para la obtención de poros, con diámetros que permitan el anclaje de los polímeros al momento de la polimerización electroquímica, ya que de esto dependerá la formación de la película. El ácido fosfórico, fue el medio ácido en el cual se obtuvieron los mejores resultados, en este medio se pudo obtener diámetros de poros por arriba de los 100 nm, el tamaño de poro obtenido

brin mayor superficie de anclaje al polímero proporcionando una mayor posibilidad de crecimiento del recubrimiento en el aluminio anodizado.

Uno de los puntos importantes para poder obtener los recubrimientos, fue la decisión de no realizar el proceso de sellado que generalmente forma parte del proceso de anodizado. Esto nos permitió tener sitios de anclaje de los monómeros poliméricos, para el inicio de la dimerización y obtención final de las películas conductoras.

Con los resultados obtenidos con la prueba de EIS, se comprobó la ventaja que puede proporcionar una película conductora, el aluminio anodizado generalmente es usado en la industria en piezas estructurales, como es el caso de la industria aeroespacial, con estas películas conductoras se puede brindar alternativas en mejoras al material y así incrementar las ventajas del uso del metal, proporcionando una nueva propiedad de conducción y dispersión de cargas sobre la superficie del material.

Este trabajo sirvió para proporcionar las bases en la realización de una nueva propuesta de mejora en materiales de uso industrial. Dentro de las perspectivas del proyecto, de encuentra, la evaluación más a detalle de la forma de dispersión de la carga sobre la película, para tratar de dirigir las cargas, la evaluación contra la corrosión, así como la búsqueda de nuevas formas de obtención de las películas y un estudio amplio de caracterización, ventajas y desventajas que brinden estos recubrimientos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Mouritz AP (2012) Introduction to aerospace materials. American Institute of Aeronautics and Astronautics ; Woodhead Pub, Reston, VA : Cambridge, UK.
2. Twite RL, Bierwagen GP (1998) Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings* 33:91–100. doi: 10.1016/S0300-9440(98)00015-0.
3. Chang JK, Liao C-M, Chen C-H, Tsai W-T (2004) Material characteristics and capacitive properties of aluminum anodic oxides formed in various electrolytes. *Journal of Materials Research* 19:3364–3373. doi: 10.1557/JMR.2004.0434.
4. Omastová M, Mičušík M (2012) Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation. *Chemical Papers*. doi: 10.2478/s11696-011-0120-4.
5. Wan M (2008) Conducting polymers with micro or nanometer structure. Tsinghua University Press ; Springer, Beijing ; Berlin.
6. Heinze J, Frontana-Urbe BA, Ludwigs S (2010) Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts †. *Chemical Reviews* 110:4724–4771. doi: 10.1021/cr900226k.
7. Kumar D, Sharma RC (1998) Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal* 34:1053–1060. doi: 10.1016/S0014-3057(97)00204-8.
8. Association A (1989) Aluminum Electrical Conductor Handbook. Aluminum Association.
9. Hufnagel W, Coca P (1992) Manual del aluminio. Reverté.
10. Askeland DR, Phulé PP (2004) Ciencia e ingeniería de los materiales. Thomson.
11. Callister WD (2002) Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Reverté.
12. Mathers G (2002) The Welding of Aluminium and Its Alloys. CRC Press.
13. Kaufman JG, Rooy EL (2004) Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. ASM International, Materials Park, OH.
14. Davis JR (1999) Corrosion of aluminum and aluminum alloys. ASM International, Materials Park, OH.
15. ASM International, Korb LJ, ASM International (2001) Corrosion, [10. ed.], 7. print. ASM International, Materials Park, Ohio.
16. King F, Ferrer CAG (1992) El aluminio y sus aleaciones. Limusa.
17. Talbot DEJ, Institute of Materials M (2004) The effects of hydrogen in aluminium and its alloys. Maney for the Insitute of Materials, Minerals and Mining.
18. Kaufman JG (2000) Introduction to Aluminum Alloys and Tempers. ASM International.
19. Vargel C (2004) Corrosion of Aluminium, 1st ed. Elsevier, Amsterdam ; Boston.

20. Masuda H, Nishio K (2006) Synthesis and Applications of Highly Ordered Anodic Porous Alumina. In: Adachi M, Lockwood D (eds) *Self-Organized Nanoscale Materials*. Springer New York, pp 296–312.
21. Abraham Mauricio Beltrán Martínez (2014) Estudio sobre el proceso de anodizado de aluminio y de una aleación Al-Mg-Si. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.
22. Hassanzadeh N, Omidvar H, Poorbafrani M, Tabaian SH (2013) Influence of Anodizing Parameters on Pore Diameter of Anodic Aluminium Oxide (AAO) Films Using Taguchi Design. *Arabian Journal for Science and Engineering* 38:1305–1312. doi: 10.1007/s13369-013-0593-2.
23. Sulka GD (2008) Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 1–116.
24. Carlos V, Francy N, César L (2007) *Scientia Et Technica*. *Scientia Et Technica XIII*: 545–550.
25. Totten GE, MacKenzie DS (2003) *Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes*. CRC Press.
26. Bercero J, Herrero S, López AM (2010) *Introducción al conocimiento de los materiales y a sus aplicaciones*. UNED.
27. Xu Q, Meng G (2013) Porous Anodic Aluminum Oxide. In: Vajtai R (ed) *Springer Handbook of Nanomaterials*. Springer Berlin Heidelberg, pp 859–882.
28. Sylvestre J, (2008) Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion base documentaire : TIB374DUO*.
29. Lina Mercedes Sánchez Botero (2009) *Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras Porosas de Aluminio Anodizado*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional De Colombia.
30. Patermarakis G, Karayannis HS (1995) The mechanism of growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium at high film thicknesses. *Electrochimica Acta* 40:2647–2656. doi: 10.1016/0013-4686(95)00250-I.
31. Hakimizad A, Raeissi K, Ashrafizadeh F (2012) Characterization of aluminum anodized layers modified in sulfuric and phosphoric acid baths and their effect on conventional electrolytic coloring. *Surface and Coatings Technology* 206:2438–2445. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.046.
32. Park JB (2008) *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*. Springer, New York.

33. López V, Bautista A, Otero E, González JA (1996) Envejecimiento del aluminio anodizado insuficientemente sellado. *Revista de Metalurgia* 32:303–309. doi: 10.3989/revmetalm.1996.v32.i5.895.
34. Lee J, Pyun S (2012) *Progress in corrosion science and engineering II*. Springer, New York.
35. Brace AW, Sheasby PG (1979) *The technology of anodizing aluminum*, 2nd ed. Technicopy Limited, Stonehouse.
36. Critchlow GW, Brewis DM (1996) Review of surface pretreatments for aluminium alloys. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16:255–275. doi: 10.1016/S0143-7496(96)00014-0.
37. Drobny JG (2012) *Polymers for electricity and electronics: materials, properties, and applications*. Wiley, Hoboken, N.J.
38. Saldívar-Guerra E, Vivaldo-Lima E (2013) *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. Wiley, Hoboken, New Jersey.
39. Mark JE (2007) *Physical properties of polymers handbook*, 2. ed. Springer, New York, NY.
40. Letheby H (1862) XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J Chem Soc* 15:161–163. doi: 10.1039/JS8621500161.
41. Pan L, Qiu H, Dou C, et al. (2010) Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage. *International Journal of Molecular Sciences* 11:2636–2657. doi: 10.3390/ijms11072636.
42. MacDiarmid AG (2001) “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* 40:2581–2590. doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2.
43. Inzelt G (2008) *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer, Berlin.
44. Elschner A (2011) *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. CRC Press, Boca Raton, FL.
45. Nalwa HS (1997) *Handbook of organic conductive molecules and polymers*. Wiley, Chichester ; New York.
46. Jang J (2006) *Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications. Emissive Materials Nanomaterials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 189–260.
47. Chandler GK, Pletcher D (1986) The electrodeposition of metals onto polypyrrole films from aqueous solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 16:62–68. doi: 10.1007/BF01015984.
48. Sabouraud G, Sadki S, Brodie N (2000) The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews* 29:283–293. doi: 10.1039/a807124a.
49. Agency for Toxic Substances and Disease Registry <http://www.atsdr.cdc.gov>. 2014.

50. Baltazzi E, Krimen LI (1963) Recent Advances in the Chemistry of Pyrrole. *Chemical Reviews* 63:511–556. doi: 10.1021/cr60225a004.
51. Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Lee JH (2009) Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science* 34:783–810. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003.
52. Russo MV (2010) *Advances in macromolecules: perspectives and applications*. Springer, Dordrecht ; New York.
53. Eftekhari A (2010) *Nanostructured conductive polymers*. Wiley, Chichester, West Sussex, U.K. ; Hoboken, N.J.
54. Stejskal J, Sapurina I (2008) Polyaniline — A Conducting Polymer. In: Schubert U, Hüsing N, Laine RM (eds) *Materials Syntheses*. Springer Vienna, Vienna, pp 199–207.
55. Strobl GR (2007) *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior*, 3rd. rev. and expanded ed. Springer, Berlin ; New York.
56. Ćirić-Marjanović G (2013) Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals* 177:1–47. doi: 10.1016/j.synthmet.2013.06.004.
57. Ćirić-Marjanović G (2013) Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. *Synthetic Metals* 170:31–56. doi: 10.1016/j.synthmet.2013.02.028.
58. Madden JD (2007) Polypyrrole actuators: Properties and initial applications. *Electroactive Polymers for Robotic Applications*. Springer, pp 121–152.
59. Sapurina I, Stejskal J (2008) The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polymer International* 57:1295–1325. doi: 10.1002/pi.2476.
60. Stejskal J, Sapurina I, Trchová M (2010) Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science* 35:1420–1481. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006.
61. Tan Y, Ghandi K (2013) Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. *Synthetic Metals* 175:183–191. doi: 10.1016/j.synthmet.2013.05.014.
62. Yan M, Vetter CA, Gelling VJ (2010) Electrochemical investigations of polypyrrole aluminum flake coupling. *Electrochimica Acta* 55:5576–5583. doi: 10.1016/j.electacta.2010.04.077.
63. Sun H, Sun B (1993) Characterization of polypyrrole films incorporating various anions. *Journal of applied electrochemistry* 23:212–216.
64. Abd-Elnaiem AM, Mebed AM, El-Said WA, Abdel-Rahim MA (2014) Porous and mesh alumina formed by anodization of high purity aluminum films at low anodizing voltage. *Thin Solid Films* 570:49–56. doi: 10.1016/j.tsf.2014.08.046.

65. Buyuksagis A (2009) Electrochemical polymerization of aniline on aluminum electrode from an oxalic acid and H₂SO₄ solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 45:621–627. doi: 10.1134/S2070205109050220.
66. María de los Ángeles Cotarelo Méndez (2008) Síntesis de Polímeros conductores Obtenidos a partir de Dímeros de Anilina. Tesis de Doctorado, Universidad de Alicante.