



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ELECTROSÍNTESIS DE POLIANILINA EN LÁMINAS DE
ACERO DULCE, COMO MATERIAL PROTECTOR CONTRA
LA CORROSIÓN:

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

LILIANA LORENA RUBIO RAMÍREZ

ASESORA: M. en C. GRACIELA MARTÍNEZ CRUZ.

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de tesis

Electrosíntesis de Polianilina en láminas de acero dulce, como material protector contra la corrosión.

Que presenta la pasante: **Liliana Lorena Rubio Ramírez**

Con número de cuenta: **305158552** para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química

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

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de Febrero de 2016.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M. en C. Graciela Martínez Cruz	
VOCAL	Q. Juana Cabrera Hernández	
SECRETARIO	M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	
1er. SUPLENTE	Q. María de las Mercedes Montemayor y García	
2do. SUPLENTE	Q.I. Griselda Ávila Enríquez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

DEDICATORIA

A DIOS:

“HE AQUÍ LA HORA VIENE, Y HA VENIDO YA, QUE SERÉIS ESPARCIDOS CADA UNO POR SU LADO, Y ME DEJARÉIS SÓLO; MÁS NO ESTOY SOLO, MI PADRE ESTÁ CONMIGO”. JUAN 16.32

A MI MADRE, ALICIA:

POR TODA LA PACIENCIA Y COMPRENSIÓN DEL MUNDO QUE SIEMPRE ME HA BRINDADO Y PORQUE SIN TI NO HUBIERA LLEGADO HASTA DONDE SOY Y POR TI SOY Y LO QUE HE LOGRADO ES POR TI Y LO QUE SIGA LOGRANDO SEGUÍRA SIENDO POR TI, PORQUE SIEMPRE HAS SIDO MI MOTOR. GRACIAS POR TODO TU AMOR, CONFIANZA, APOYO INCONDICIONAL EN TODOS LOS MOMENTOS, GRACIAS POR REGALARME UNA SEGUNDA OPORTUNIDAD; HE AQUÍ EL ESFUERZO DE LAS DOS. NO PROMETO DARTE MENOS PREOCUPACIONES PERO SI ESTAR A TU LADO.

A MI PADRE, EVODIO:

PORQUE A PESAR DE LA DISTANCIA CONFIASTE EN MÍ Y PONDRÉ TU APELLIDO EN ALTO. MIL GRACIAS.

AGRADECIMIENTOS:

A mí hermana, “rata”, Fabiola; siempre nos unirá ese amor de hermandad, gracias por tu apoyo incondicional y no dejarme sola en el C.C.H Azcapotzalco, sin ti tampoco estaría aquí.

A mi sobrino, “enano”, Max, porque eres el toque latoso que le faltaba a nuestras vidas para unirnos.

A mi asesora, Maestra en Ciencias Químicas Graciela Martínez Cruz; por todos estos años brindándome su enseñanza, compañía y todo ese apoyo incondicional. Le agradezco infinitamente el abrirme las puertas a la Ciencia y haber confiado en mí, gracias por enseñarme que el mundo de la Química no solo se lleva a cabo en los laboratorios sino que también es necesario expresarlo fuera del aula. De lo cual aprendí mucho de usted y son experiencias que nunca olvidaré. Gracias por preocuparse siempre por mí.

Al Profesor Maestro en Educación Antonio García Osornio; gracias por la paciencia, sabiduría y apoyo que me ha brindado para desenvolverme en el campo. Gracias por haber confiado en mí y brindarme su apoyo dentro y fuera del plantel.

A la Profesora Maestra en Educación Victoria Oralia Hernández; gracias por abrirme las puertas de su hogar y mil gracias por brindarme su amistad, paciencia y sobre todas las cosas su apoyo dentro y fuera del plantel.

A mis sinodales Q.I. Griselda Ávila Enríquez, Q. María de las Mercedes Montemayor García y mis Profesoras de Carrera M.C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo y Q. Juana Cabrera Hernández.

A los Doctores Guillermo Penieres y Fernando Ortega de la F.E.S. Cuautitlán y el Doctor Guadalupe López del Instituto de Química, por darme la facilidad de algunos procesos.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por abrirme las puertas a un campo infinito a la sabiduría.

Al Maestro Rodolfo Sánchez Alvarado agradecerle todo el cariño que me acobijo durante tantos años a su lado, fue un segundo Padre para mí, aprendí lo que no hubiera aprendido en otro lado, fue parte de mi niñez y adolescencia, usted fue mi *COACH* de la vida: *“Aquel que te dice lo que no quieres oír. Él que te hace ver aquello que no deseas mirar; para convertirte en eso que siempre quisiste ser.”*

A Badem, gracias por todo el cariño infinito, tú apoyo incondicional y estar en los momentos más difíciles de mi vida tanto emocional, salud y académicamente. Me apoyaste en cada uno de mis actos, gracias por incluirme en tu vida y en tú corazón. Pasamos los mejores años de nuestras vidas juntos, creciendo juntos, fue la mejor decisión que pude haber tomado; te agradezco a ti y a tu familia por abrirme las puertas de su hogar un Enero de 2015, siempre lo recordaré. Y eternamente recuerda que hay alguien observándonos en el cielo, *Chiri*. *“Nunca olvidemos quienes fuimos, como somos y a donde nos dirigimos”*.

A mis grandes amigas; Isabel Damián, Gabriela Herrera Rodríguez, Lydia Ledesma, Edith Orozco, Joyce Páramo, Luisa Ramírez, Pilar Rojas y Sandra Silva las quiero mucho y gracias por ser parte mi vida y ojalá sigamos así por siempre, son las mejores amigas del mundo mundial. Su amistad, comprensión y convivencia hizo de la carrera más relajante y divertida. Me brindaron mucho apoyo y sabiduría. Gracias por aguantarme tanto tiempo, son unas campeonas.

A mis mejores amigos; Francisco Barrera, Daniel Bautista, Eduardo González, Iván Hernández, Luis Hernández, Fernando Navarro, Mario Quintos, Getzemani Ramírez, David Tapia, Daniel Torres y Edgar Sanz (Biblioteca) por aguantarme, sé que no es fácil.

A mis compañeros de infinidad de equipos; Rodary Dymarcuz, Gabriel Flores, Christian Guevara y Rubén H.Luz, Forever Canelas Team.

A la familia Lopéz Ramírez y Rodríguez Herrera, perdimos visitas, perdimos fiestas; he aquí la recompensa pero siempre en mi corazón.

ÍNDICE

Resumen.	1
Objetivo.	2
Introducción.	2
1. ANTECEDENTES.....	4
2. GENERALIDADES.....	5
2.1. Aspectos generales de la electroquímica.....	5
2.2. Corrosión.....	9
2.2.1. ¿Cómo ocurre la corrosión?.....	10
2.2.2. Clasificación de la corrosión.....	16
2.2.3. Pasividad.....	18
2.2.4. Ruptura de la capa pasiva.....	20
2.3. El acero dulce.	24
2.4. Fundamentos de la Anilina.....	26
2.4.1. Estructura química.....	26
2.4.2. Propiedades físicas y químicas de la Anilina.....	29
2.4.3. Principales aplicaciones de la Anilina en la Industria...	30
2.5. Polímeros.....	31
2.5.1. Introducción a la Electropolimerización.....	38
2.6. Polianilina.....	43
2.6.1. PANi contra la corrosión.....	50
2.6.2. PANi como material para supercondensadores.....	58
2.6.3. PANi como sensor de gases.....	60
2.6.4. PANi como transistores de diodos.....	62
2.6.5. PANi sugerido para la Industria Automotriz.....	62
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	64
3.1. Materiales.....	64
3.2. Metodología.....	65
3.3. Caracterización.....	67

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	68
4.1. Parámetros de condiciones óptimas.....	68
4.2. Pruebas de corrosión.....	81
4.3. Espectroscopía infrarrojo (IR).....	90
5. CONCLUSIONES.....	94
6. ANEXOS.....	96
7. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.....	104

RESUMEN.

La presente tesis consiste en la electrosíntesis de la polianilina (PAni) sobre acero dulce (hierro) a partir de una disolución de ácido oxálico con las condiciones sugeridas por los autores Camalet, J.L. Lacroix, S. Aeiyaich, S. Chane-Ching, K y Lacaze, P.C. (1996), el electrodepósito resultante se ocupa con fines de protección contra la corrosión, ya que constituye una barrera hacia reactivos químicos que son agresivos y de tal manera se evita la oxidación de los metales. ^[1]

En esta experiencia se realiza el cambio del uso de una fuente de alimentación en lugar de utilizar un potencióstato, como lo indican los autores mencionados, así mismo el empleo o no de un electrodo de referencia (electrodo de calomel), estas innovaciones demuestran un desempeño adecuado en el electrodepósito. Valorado por pruebas de corrosión que implican exponer el metal recubierto con el polímero a un ambiente de cloruros, al ambiente normal y una inspección visual apoyado por la norma ASTM G46-94(2013). Además de llevar a cabo la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas y la realización de análisis de infrarrojo.

Cuando las muestras de hierro recubiertas son sumergidas en diversas disoluciones de cloruros se aprecia una buena protección contra la corrosión, ya que el metal no exhibe ningún daño y el polímero prevalece en su superficie, debido a que en primera estancia existe una reacción entre el oxalato y el hierro la cual forma una capa pasiva ayudando a que no se ataque el metal y al mismo tiempo que sea una superficie adecuada para la deposición de la polianilina, el cual este mismo evita la reacción de las especies del soluto en la superficie del electrodo, disminuyendo la velocidad de corrosión.

Los resultados fueron satisfactorios y estos recubrimientos orgánicos de polianilina tienen propiedades similares a recubrimientos inorgánicos por lo que su uso es muy competente a los usados actualmente en las industrias.

OBJETIVO.

Efectuar la electropolimerización de la anilina para formar un polímero conductor (polianilina) en un medio ácido orgánico (ácido oxálico), con el fin de ser utilizado como un material de revestimiento que evite la corrosión del acero dulce.

INTRODUCCIÓN.

La corrosión es un inconveniente inevitable tanto para la sociedad como para la industria, ya que es un proceso natural y sucede espontáneamente. Su acción recae en un impacto económico alarmante por lo que existe la necesidad de instrumentar las medidas pertinentes. Los efectos de la corrosión en nuestra vida diaria se clasifican en directos e indirectos. Los directos son aquellos que nos afectan en la vida útil de servicio de nuestros bienes y los indirectos son aquellos en que la corrosión afecta a los productores de los bienes y servicios. En el hogar, el fenómeno se observa directamente en el automóvil, estructuras y herramientas metálicas.

Existen diversos métodos de control contra la corrosión desde protección catódica, anodizado, cromados y recubrimientos metálicos y no metálicos, sin embargo, durante los últimos años el estudio de polímeros conductores es cada vez más profundo debido a sus interesantes propiedades mecánicas y eléctricas que permiten un amplio campo de aplicaciones. Estos polímeros constituyen una protección de corrosión debido a que actúan como defensa física hacia reactivos agresivos gracias a sus grupos polares, que intervienen como inhibidores poliméricos y cambian el potencial del revestimiento del material a un valor donde se baja la cinética de la corrosión del metal subyacente y pueden sustituir los métodos de control contra la corrosión usados en la actualidad.

La intención de este trabajo de investigación y metodología es emplear PANi como un método de recubrimiento en acero dulce para prevenir la corrosión, diversos artículos contienen una gran cantidad de acero, por lo que este metal debe ser tratado para evitar la corrosión antes de la deposición de la pintura final donde se interviene una serie de etapas para el producto final, donde incluimos la etapa de limpieza seguido de un electrorecubrimiento, el cual es una capa insoluble que mejora la resistencia a la corrosión del metal y proporciona una base para el recubrimiento posterior.

Un método muy utilizado en la industria automotriz es el fosfatizado, este recubrimiento favorece la adhesión de la pintura, además de evitar la corrosión. Prevalcen en dos clases principalmente; fosfato de hierro, fosfato de zinc y en escasos procesos; fosfato de manganeso. Sin embargo, se genera un gran volumen de aguas residuales en la industria. La presencia de fosfatos, zinc y manganeso impactan al medio ambiente en sus aguas residuales, que son descargadas directamente y no hay un control ambiental. Estos procedimientos de calidad están regulados por los corporativos, es decir; en todas las plantas automotrices llevan a cabo este procedimiento (estándar), pero se ha señalado que se forman componentes fosfóricos en los sistemas de aguas, impulsando la eutrofización. Sus efectos son particularmente graves cuando afectan a aguas con destino al abastecimiento urbano y debido a estas consecuencias se sugiere la electrodeposición de polímeros conductores como lo es la polianilina que es un tratamiento alternativo y barato ya que puede sustituir los baños de electrodeposición que ya están en uso en la industria automotriz.

Sin embargo, es necesario encontrar las condiciones adecuadas que conducen a una pasivación parcial del metal para que este no se disuelva. Por lo que se determina efectuar la electropolimerización del polímero conductor: polianilina, en un medio ácido oxálico para ser utilizado como un material para evitar la corrosión del acero dulce.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Se informa en el artículo que lleva por nombre; “*Electrodeposition of protective polyaniline films on mild Steel*” publicado en 1996 por la Journal of Electroanalytical Chemistry la electrodeposición de películas protectores de polianilina en acero dulce a partir de un medio de ácido oxálico acuoso. En la electropolimerización añaden que las películas son fuertemente adheridas debido a que la superficie metálica contiene una capa pasiva con un complejo formado entre dicho metal y el medio, dicha capa conformada de Oxalato-Fe (II) contribuye a un buen estado de la película y que son de un espesor controlado con la misma estructura que la base de una emeraldina. A su vez, pruebas de solución acuosa de cloruros demostraron que dichas películas exhiben una buena protección contra la corrosión y son comparadas con películas de polipirrol, de las cuales la polianilina es más eficaz. [1]

Dichos autores intentaron depositar películas de PAni en zinc y en aleaciones de zinc-níquel en ácido oxálico, sin embargo, no tuvieron éxito debido a la formación de capas aislantes en la superficie del metal que impiden la electropolimerización [2].

En su trabajo “*Electropolymerization of aniline on polyaniline-modified electrodes under hydrodynamic conditions*”, Emma Muñoz (2007) explica que las condiciones de electropolimerización afectan claramente el espesor, la morfología y las propiedades electroóptica de la película resultante de polianilina. Así mismo especifica que la polianilina es en sí su propio catalizador de la reacción, por lo cual trabaja sobre un electrodo de oro modificado con PAni pero en medio de ácido nítrico y ácido perclórico, demostrando que la cantidad de intermediarios o productos no deseados dentro de la película puede ser disminuida drásticamente por el medio de acidez utilizado. [3]

Existe infinidad de trabajos reportados para la electrosíntesis de la polianilina sobre metales como acero inoxidable, titanio, níquel, aluminio, acero dulce o zinc, sin embargo, la electropolimerización del polímero conductor sobre metales oxidables no es fácil termodinámicamente, ya que el metal se disuelve antes de tener el potencial adecuado para la deposición, sin embargo, el uso de medios ácidos es muy importante para preparar a la anilina en solución y obtener el polímero. Por lo que el uso de ácido oxálico es muy adecuado ya que inhibe fuertemente la disolución del metal sin tener la necesidad de intervenir en otros procesos. [1]

CAPÍTULO 2. GENERALIDADES

2.1 Aspectos generales de la electroquímica. ^[4]

Las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones libres de un metal a una solución. Los equilibrios de reacciones electroquímicas son importantes en las celdas galvánicas, que producen una corriente eléctrica, y en las celdas electrolíticas, que consumen una corriente eléctrica.

La medición de la fuerza electromotriz (f.e.m) de una celda electroquímica en un rango de temperatura hace que sea posible la obtención de las magnitudes termodinámicas para la reacción que se produce en la celda.

Las celdas electroquímicas son de interés práctico las cuales ofrecen los medios para convertir el cambio de energía de Gibbs de una reacción química en trabajo explicado por la Segunda Ley de la Termodinámica.

La visión de la conversión de energía química en energía eléctrica es importante para el trabajo de las baterías, pilas de combustible, la galvanoplastia, corrosión, electrorefinado (por ejemplo, la producción de aluminio) y las técnicas electroanalíticas.

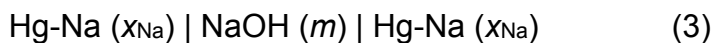
En las celdas galvánicas las reacciones químicas se producen espontáneamente, y en las celdas electrolíticas, las reacciones químicas son causadas por una diferencia de potencial aplicada externamente (no espontánea). Es decir que en una celda electrolítica se aplica un potencial eléctrico externo a través de la fuente de alimentación que genera corriente eléctrica y fuerza a que ocurra una reacción redox no espontánea y que los electrones se muevan del electrodo positivo al negativo. A diferencia de la celda galvánica, en la celda electrolítica, los dos electrodos no necesitan estar separados, por lo que hay un sólo recipiente en el que tienen lugar las dos semirreacciones.

Ejemplos de celdas galvánicas de importancia comercial incluyen la celda Leclanché constituida por Zn/MnO₂ y la celda Zn/Ag₂O₃ utilizada en los relojes. Las pilas de combustible, tales como la celda de H₂ - O₂ utilizado en una nave espacial, son celdas galvánicas en donde el oxidable y los combustibles reducibles se suministran continuamente. Las celdas electrolíticas se utilizan en la producción comercial de cloro, aluminio, en la electrorefinación de cobre al igual que en la descomposición de NaCl fundido. La celda de almacenamiento de Pb-PbO₂-H₂SO₄ utilizado en las baterías de automóviles es una celda electrolítica cuando se esté cargando y una celda galvánica cuando está siendo utilizada como una batería.

El cátodo es el electrodo en el que se produce una reacción de reducción (ganancia de electrones) en una celda electrolytica. El ánodo es el electrodo en el que se produce una reacción de oxidación (pérdida de electrones).

Una amplia variedad de diferentes tipos de celdas galvánicas se pueden construir. Un electrodo de metal se puede sumergir en una solución que contiene sus iones. Un electrodo de amalgama (aleación de un metal en mercurio) puede estar en contacto con una solución que contiene iones del metal. Un no metal puede ser utilizado por burbujeo de gas sobre un electrodo de platino. O un electrodo de platino puede simplemente estar en contacto con una solución que contiene formas oxidadas y reducidas de otras especies (por ejemplo, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$). Al considerar las celdas es importante hacer una clara distinción entre las celdas sin uniones líquidas (ver Fig. 1a) y celdas con uniones líquidas (ver Fig. 1b).

Las celdas sin uniones líquidas se representan de la siguiente forma:



Las líneas verticales representan los límites de fase. Hg-Na (x_{Na}) es una amalgama de mercurio con una fracción molar de sodio x_{Na} . Las celdas de este tipo se pueden mantener en equilibrio indefinidamente, y por lo tanto se les puede dar tratamientos termodinámicos exactos. La fuerza electromotriz de la celda depende de los electrodos y la actividad de la solución de electrolito.

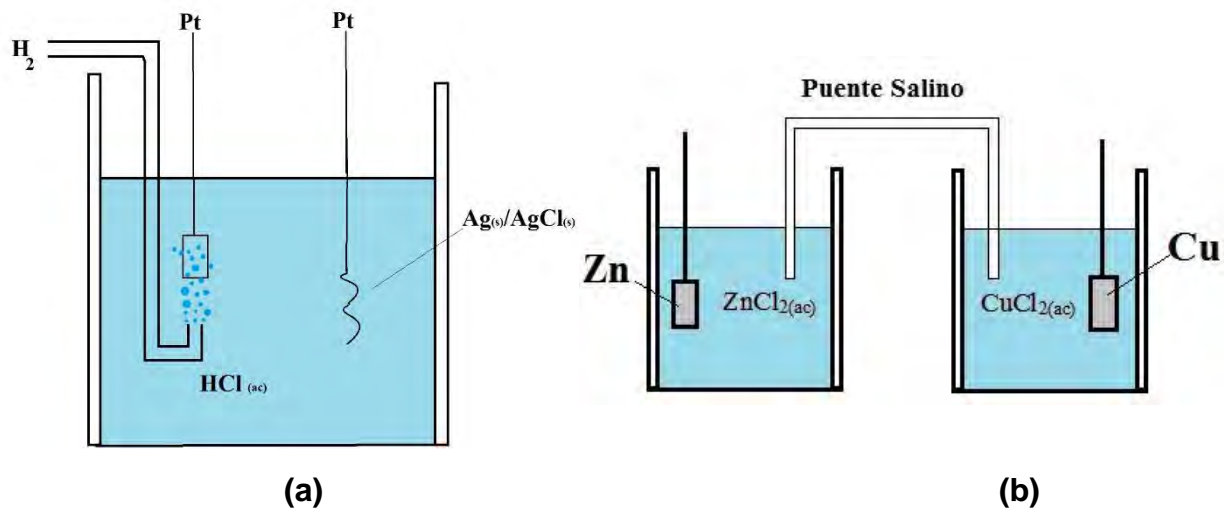
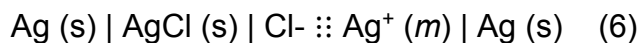
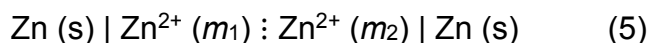
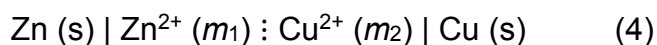


Figura 1. (a) Celda galvánica sin unión líquida. (b) Celda galvánica con unión líquida.

Las celdas con uniones líquidas son representadas de las siguientes formas:



El símbolo $:$ representa una unión entre dos líquidos, y $::$ representa un puente de sal compuesta de una solución concentrada de cloruro de potasio o nitrato de amonio, en el que el anión y catión tienen movilidades casi iguales. Es necesario utilizar un puente de sal cuando las soluciones en contacto pueden reaccionar entre sí, como en la celda Fig. 1b. Las celdas con uniones líquidas nunca están completamente en equilibrio porque la difusión se produce siempre en la unión líquida y contribuye un potencial desconocido; sin embargo, estas contribuciones son a menudo pequeñas en comparación con los errores experimentales. Las celdas con uniones líquidas dependen de las actividades de los iones, y de las especies iónicas que se utilizan en la representación de las celdas.

Por convención, primero se denota el ánodo, a la izquierda de las líneas dobles y los otros compuestos aparecen en el orden en que se encuentre si pasáramos del ánodo al cátodo (de positivo a negativo).

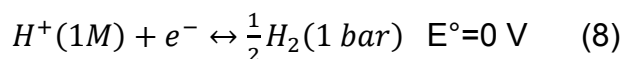
El proceso por el cual los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo significa que se tiene una diferencia de potencial entre los dos electrodos, a la que llamamos fuerza electromotriz o f.e.m de la celda. Por convención, la f.e.m de una celda galvánica (E°) está dada por:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \quad (7)$$

Donde $E^\circ_{\text{cátodo}}$ y $E^\circ_{\text{ánodo}}$ se refiere al potencial estándar de reducción.

La f.e.m de la celda se refiere únicamente al valor inicial medido, ya que al avanzar las reacciones en el electrodo, cambian las concentraciones tanto en el ánodo como en el cátodo y los solutos ya no tienen sus concentraciones estándar.

Es imposible supervisar la actividad de un solo ion, también es imposible medir el potencial de un solo electrodo. Cualquier circuito completo debe contener dos electrodos. Por convención, medimos el potencial de todos los electrodos con referencia al electrodo normal de hidrógeno, o ENH (Fig. 2). El potencial del ENH a 298 K, 1 bar de presión de H_2 y 1 M de concentración de H^+ (o actividad) se ajusta a cero de forma arbitraria; es decir,



Donde la flecha doble denota que ENH puede actuar tanto como cátodo o ánodo. Por lo tanto, la f.e.m medida es el potencial del otro electrodo. No se necesita emplear un electrodo normal de hidrógeno para todas las mediciones. Es mejor

utilizar otros electrodos calibrados con el ENH para medir potenciales estándar de reducción de otros electrodos.

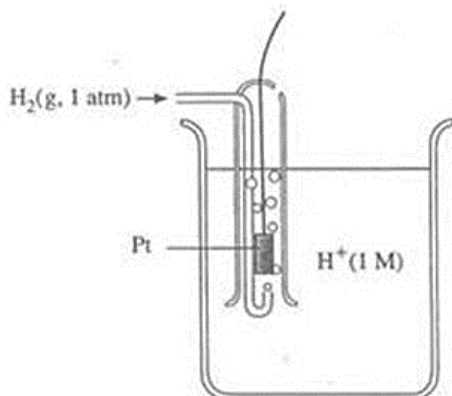


Figura 2. Esquema de un electrodo de H₂.

En el Anexo 1 se indican los potenciales estándar de reducción de algunas reacciones comunes en media celda. Mientras más positivo sea el potencial de reducción, mayor será la fuerza del agente oxidante. Por ejemplo, el flúor en su forma F₂ es el agente oxidante más fuerte, porque tiene la mayor tendencia a tomar electrones y F⁻ es el agente reductor más débil. El agente oxidante más débil de todos es el litio (Li⁺), lo que convierte al litio metálico en el más poderoso agente reductor. Los potenciales estándar de reducción se miden a 298 K en el caso de las soluciones acuosas en las que la concentración de cada especie disuelta se encuentra a 1 M y el gas se encuentra a 1 bar.

El potencial del electrodo es una propiedad intensiva, cuyo valor sólo depende del tipo de sustancia, la concentración y la temperatura, y no del tamaño del electrodo o de la cantidad de solución presente. Además, las reacciones de media celda son reversibles.

Cualquier electrodo puede actuar como ánodo o como cátodo. Si se invierte la reacción de la media celda, el valor numérico de E° (potencial estándar del electrodo) permanece igual, pero su signo cambia. El potencial estándar del electrodo de cualquier celda electroquímica se puede obtener con facilidad a partir de los datos del Anexo 1.

2.2. Corrosión.

La palabra “corroer” se deriva del latín *corrodere*, que significa “roer”. El cual es un proceso costoso que daña enormemente a las industrias modernas, las estimaciones muestran que del 3 al 5% del producto interno bruto se pierde por la corrosión en países de primer mundo, un tercio de los cuales podría ser evitada por la aplicación de los conocimientos actuales.

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica, la cual conlleva al desgaste superficial cuando se exponen a ambientes reactivos. Los compuestos químicos que constituyen los productos de tal deterioro son parientes cercanos a los minerales metalíferos. Es decir, los metales son rara vez encontrados en estado puro; casi siempre se les halla en combinación química con uno o más elementos no metálicos, y el mineral es generalmente una forma oxidada del metal; por tanto, se debe aplicar una cantidad significativa de energía para transformar el mineral en metal puro. En otras palabras, las reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus formas originales. Así, se puede entender que la corrosión es como la tendencia de un metal (producido gracias a una aplicación sustancial de energía) para volver a su estado natural de menor energía. Desde una perspectiva termodinámica, la tendencia a disminuir el nivel de energía es la fuerza principal que induce la corrosión de los metales. [5]

Existen algunos daños como las segregaciones y las penetraciones que son defectos químicos, mientras que defectos estructurales tenemos a los límites de grano, dislocaciones y tensiones dentro del material y aplicando una fuerza, influyen gravemente en los fenómenos de corrosión que se produce.

Los daños por corrosión pueden ocurrir en cualquier parte del metal. La mayoría de las veces son causadas por tensiones los cuales pueden causar grietas, y absorción de hidrógeno la cual fragilizaría al metal. También, la acumulación de productos de corrosión puede causar contaminación tóxica o radiactiva del electrolito. Este es un problema importante para implantes en el cuerpo humano, como prótesis quirúrgicos y dentales, o para las centrales nucleares. Todos estos diferentes efectos contribuyen a los daños de corrosión, que se debe evitar.

La corrosión está dominada por procesos químicos y electroquímicos, con una aparente influencia por características termodinámicas. Por otro lado, los parámetros cinéticos son extremadamente importantes para los tipos de las reacciones que se producen en la interfase metal/electrolito. Cualquier intento de reducir la corrosión es un mero problema termodinámico y dará una descripción incompleta, y podría dar lugar a graves errores. La termodinámica da la respuesta en cuanto a si un proceso puede producirse en las presentes condiciones o no. La cuestión de si esto es realmente el caso o no tiene que implicar a las características

cinéticas del sistema. Una reacción que tenga una energía libre negativa, ΔG , podría ser cinéticamente inhibida.

Una parte muy importante del proceso de corrosión es la interfase metal/electrolito. Aquí ocurre la disolución anódica del metal y la compensación de la reacción catódica en sistemas redox tienen lugar. En este sitio se produce la formación de una capa que reduce drásticamente la velocidad de corrosión debido a la inhibición de la reacción del electrodo correspondiente.

A temperaturas superiores a 200 °C existe una considerable reactividad en la mayoría de los metales en aire seco, lo mismo sucede si el aire del sistema donde se encuentra el metal es contaminado por otros gases.

A temperaturas en las que el agua es líquida, el proceso de corrosión que predomina es el electroquímico; donde el desgaste metálico ocurre por disolución anódica. En presencia de aire húmedo, en el cual no está presente una masa de agua visiblemente; puede formarse una capa muy delgada de agua, quizá como resultado de la hidratación de una capa sólida de óxido, sulfuro o carbonato, formada químicamente al principio de una condensación que ocurrirá cuando la presión del agua en el ambiente exceda a la presión parcial del agua de cristalización en una sal. Cualquiera que sea el origen del agua, ya sea una capa condensada o masa, los mecanismos básicos de la corrosión son similares, el metal se disuelve primero como iones y los productos sólidos tal como el moho, pueden o no formarse mediante una reacción subsecuente.

A temperatura ambiente el avance de la corrosión electroquímica está determinado por un número de factores, de los cuales tiene primordial importancia la naturaleza de los reactivos oxidantes que estén presentes; ya sea su reactividad y/o la concentración en la que se encuentren. A diferencia de la corrosión en temperatura elevada, la rapidez de corrosión electroquímica no sólo está determinada por las propiedades conductoras de las capas superficiales formadas por el proceso, sino también por factores como la difusión y las reacciones de transferencia de electrones, todos los cuales ocurren con menor rapidez a bajas temperaturas. [6] [7]

2.2.1. ¿Cómo ocurre la corrosión?

La corrosión se produce por reacción anódica (oxidación) en donde se liberan electrones que pasan del metal a otra superficie metálica (cátodo), donde se consumen por la reacción catódica (reducción). En soluciones de ácido la reacción catódica está produciendo desprendimiento de hidrógeno (Figura 3a) y en soluciones neutras la reacción catódica implica el consumo de oxígeno disuelto en la solución y los iones hidróxido que producen (Figura 3b). Por lo tanto el proceso de corrosión se produce en el ánodo, pero no en el cátodo. En el proceso de

corrosión se puede formar el ánodo y el cátodo en la misma superficie del metal como en la oxidación del acero o en dos metales diferentes conectados entre sí formando un par bimetalico. [8]

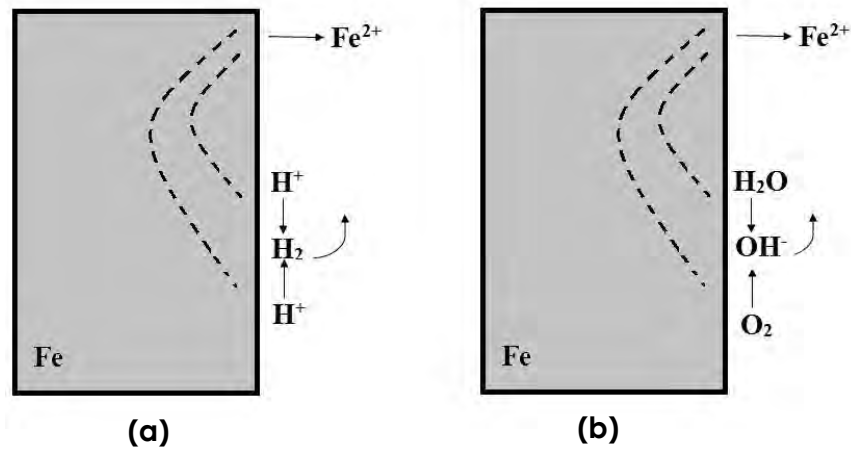
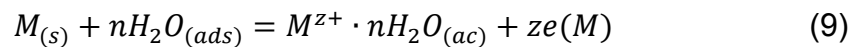


Figura 3. (a) Reacciones electroquímicas que se producen durante la corrosión del hierro en solución de ácido clorhídrico. (b) Reacciones electroquímicas que ocurren durante la corrosión del hierro en agua neutra.

Un análisis más detallado se muestra a continuación donde en lo general la gran mayoría de los metales que no son considerados como metales “nobles” (nobles como el oro o algún metal que pertenezca al grupo del platino) suelen ser más susceptibles a corroerse a la intemperie ya que se exponen al agua a una temperatura ambiente y el metal tiende a disolverse.



De este modo, podría suponerse que la reacción incluye una reorientación de las moléculas de agua adsorbida, $H_2O_{(ads)}$, formándose así en la superficie del metal un escudo de hidratación. Lo cual va acompañado por un cambio negativo de la energía libre (ΔG).

$$\Delta G^{ox} = \mu_{Mz+} + n\mu_e - \mu_M - n\mu_{H_2O} < 0 \quad (10)$$

Esto es:

$$\Delta G^{ox} \leq 0 \quad (11)$$

En donde μ_{Mz+} representa el potencial químico del ion hidratado y μ_{H_2O} representa el potencial químico del agua adsorbida.

La reacción de oxidación sucede solamente en una extensión limitada ya que se establece un gradiente de potencial eléctrico opuesto, debido a que los iones

positivos ahora están en la solución y los electrones se quedan en el metal. Este arreglo constituye una doble capa eléctrica similar a un capacitor.

La disolución neta del metal continúa sólo hasta el punto en el que el trabajo eléctrico realizado (J/mol) genere el transporte de los iones para cruzar esta capa y se equilibre con la liberación de la energía libre química que acompaña a la disolución. A partir de ahí las velocidades de disolución y la deposición son iguales y no hay transferencia neta de carga.

Los metales normalmente adoptan una diferencia de potencial eléctrico característico al ser sumergidos en soluciones acuosas. Esta diferencia de potencial, debe ser medida en una escala arbitraria (generalmente en la escala de hidrógeno estándar) y se conoce como potencial de equilibrio, E_{eq} . Su valor absoluto se expresa en esta ocasión como ${}^M_s\Delta\mu_{eq}$ y no es más que la diferencia del potencial eléctrico del metal menos el potencial eléctrico de la solución acuosa, donde se expresa como ${}^M_s\Delta\mu_{eq} = \mu_{eq}^M - \mu^S$. Este valor y el potencial de equilibrio dependen de la concentración efectiva de las diferentes especies implicadas en el equilibrio.

Se ha visto también que la disolución continua del metal, la corrosión, se producirá si el potencial del metal se eleva hasta algún valor de no equilibrio, aplicando un sobrepotencial.

$$\mu^M = \mu_{eq}^M + \eta \quad (\eta > 0) \quad (12)$$

Donde η es el sobrepotencial aplicado, $\eta > 0$. Restando el potencial de la solución, μ^S , y midiendo el potencial individual resultante en alguna escala adecuada, se obtiene un potencial dado, E:

$$E = E_{eq} + \eta \quad (13)$$

El desarrollo espontáneo de este estado de no equilibrio se efectúa cuando el metal se expone simultáneamente a un agente oxidante.

Teniendo circunstancias donde la disolución anódica sea 1 molar de metal y en condiciones a la reacción (9) procede ahora con un cambio neto de energía libre electroquímica:

$$\Delta\widetilde{G}^{ox} = -zF\eta \quad (\eta > 0) \quad (14)$$

De este modo la disolución continuará hasta que se interponga una barrera impenetrable de producto de corrosión o hasta que ya no haya más metal que desgastan.

La rapidez con la cual ocurre la corrosión está determinada por factores cinéticos tales como la transferencia de electrones a través de la doble capa o por el transporte de masa (difusión) en la disolución. [6]

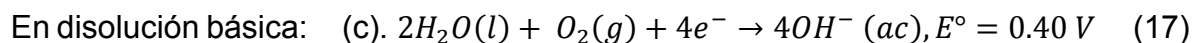
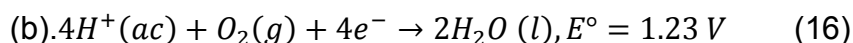
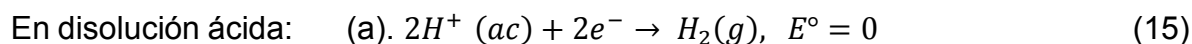
El potencial eléctrico del metal puede elevarse en dos maneras:

- a) Convirtiéndolo en el polo positivo de una celda de electrólisis, lo cual implica conectarlo a un aceptor de electrones o “sumidero de electrones”.
- b) Considerando un agente oxidante adecuado. El agente oxidante más común es el oxígeno disuelto, o protones de agua acidificada. En este caso, se esperaría que el tipo de oxidante usado contribuirá a la rapidez de la corrosión; al igual que podría determinar la naturaleza de cualquier capa superficial que se formara y, dependiendo de su disponibilidad, podría esperarse que afecte la distribución de la corrosión sobre la superficie metálica.

De este modo, el hierro se disuelve en ácidos debido a que el valor de su potencial individual de equilibrio ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$, $E^\circ = -0.44 \text{ V}$, ENH) está por debajo del par $\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$ (valor de $E^\circ = 0.00 \text{ V}$, ENH). El hierro conduce electrones de modo que su potencial es el mismo en toda su superficie; de igual manera, puesto que la solución ácida es conductora de iones, tendrá un potencial el cual será sustancialmente igual en todos los puntos cercanos a la superficie; de modo que el potencial individual es el mismo en toda la interfase.^[6]

Este potencial es adoptado por los electrodos mutuamente oxidantes/reductores, esto es, el valor entre los potenciales individuales de equilibrio del hierro y del hidrógeno, es decir; la suma de las corrientes anódicas es igual a la suma de las corrientes catódicas. Puesto que aquí está implicado el desgaste superficial, usualmente se le llama potencial de corrosión y se representa por el símbolo E_{corr} . Cabe recordar que es una diferencia de potencial y así, puede entonces medirse de la misma manera que la diferencia de potencial eléctrico en el equilibrio, E_{eq} , esto es, por medio de un voltímetro de alta impedancia y un electrodo de referencia adecuado sumergido en el ácido.

Ya mencionado que en disolución ácida se puede impulsar la oxidación, de igual manera sucede en disolución básica, demostrándose en las siguientes reacciones:



Tanto para disolución ácida, como en disolución básica tienen potencial estándar más positivo que el potencial estándar del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$, lo cual impulsan su oxidación. Desde luego, estos son valores cambian con el pH del medio. En el caso de las dos primeras:

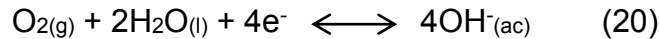
$$E_a = E^\circ_a + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln a_{H^+} = (-0.059 V)pH \quad (18)$$

$$E_b = E^\circ_b + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln b_{H^+} = 1.24V - (0.059 V)pH \quad (19)$$

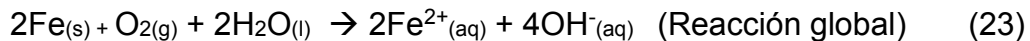
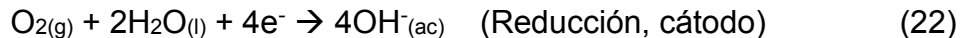
Estos valores permiten saber que pH el hierro tendrá tendencia a oxidarse. Sin embargo, el análisis termodinámico de la corrosión sólo indica si existe tendencia a que se produzca. En este caso hay una tendencia termodinámica a la corrosión, y se tendría que examinar la cinética de los procesos implicados para averiguar si el proceso es significativamente rápido.

A fin de que el potencial de corrosión, E_{corr} , se encuentre arriba del potencial de equilibrio, E_{eq} , para cualquier metal en particular para que se lleve a cabo el desgaste metálico, el potencial individual de equilibrio del agente oxidante o reactivo catódico debe ser más positivo que el potencial de equilibrio, E_{eq} . Los metales relativamente nobles tales como el cobre no se disuelven en ácido minerales, pero sí en ácido oxidantes tales como el HNO_3 o simplemente agua aireada ya que se caracterizan por tener un potencial estándar de equilibrio mayor (ejemplo, Cu^{2+}/Cu^0 , $E^\circ = 0.35 V$, ENH).

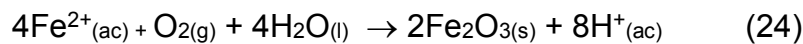
Un punto de tensión en un objeto de acero actúa como ánodo donde el hierro se oxida a iones Fe^{2+} y se forman hendiduras. Los electrones producidos fluyen a través del objeto hacia las áreas expuestas al $O_{2(g)}$. Estas actúan como cátodos donde el $O_{2(g)}$ se reduce a iones hidróxido, (OH^-) :



Al mismo tiempo, los iones Fe^{2+} migran a través de la superficie húmeda. La reacción global se obtiene ajustando la transferencia electrónica y sumando las dos semireacciones:



Los iones Fe^{2+} pueden migrar desde el ánodo a través de la disolución hacia la región catódica, donde se combina con los iones OH^- para formar óxido de hierro (II). El hierro se oxida aún más por el $O_{2(g)}$ hasta el estado de oxidación III, formándose el óxido de hierro (III) o también llamado herrumbre ($Fe_2O_{3(s)}$) que da color rojo.



Ahora refiriéndonos a la termodinámica, la energía estándar libre de gibbs, ΔG_{298}° , para una reacción electroquímica está relacionada con su potencial de electrodo estándar, E° . ΔG_{298}° es el trabajo máximo que se puede obtener a partir de una reacción química. Esto se consigue si la velocidad de una reacción electroquímica en la interfase electrodo/electrolito es insignificamente pequeña, es decir, si se mantiene el equilibrio electroquímico.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (25)$$

La cual permite calcular el potencial de electrodo estándar E° desde ΔG_{298}° . F es la constante de Faraday y n el número de electrones intercambiados. [7]

En la siguiente figura se hace un pequeño esquema lo más cercano a un sistema de corrosión descrito con todo lo anteriormente. Se considerara como una gota de agua acidificada (o básica) que contiene una porción considerable de oxígeno disuelto y está gota se encuentra en contacto con el metal. El oxígeno de los extremos de la gotita se reduce mediante electrones donados por el hierro sobre un área A . Estos electrones se reemplazan por otros liberados en otra parte del proceso oxidativo $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, que tiene lugar en un área A' bajo la región interna de la gotita deficiente en oxígeno. La gotita está actuando como una pila electroquímica en cortocircuito.

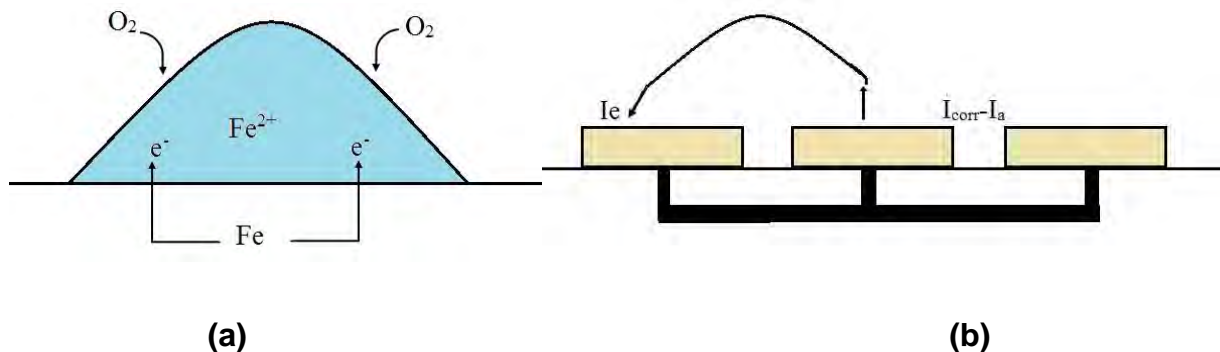


Figura 4. (a) Representación simple del proceso de corrosión, donde simula una gotita de agua rica en oxígeno en las proximidades de su límite con el aire. La oxidación del hierro se produce en la región alejada del oxígeno, porque los electrones son transportados a través del metal. (b) Representa el proceso para modelar una pila electroquímica en cortocircuito.

La velocidad de corrosión se mide por la corriente de iones metálicos que abandonan la superficie del metal en la región anódica. Esto da lugar a la corriente de corrosión, I_{corr} , que se puede identificar con la corriente anódica, I_a . Toda la corriente que sale de la región anódica tiene que buscar su propio camino hacia la región catódica, la corriente catódica I_c , también debe ser igual a la corriente de

corrosión. Para las densidades de corriente en los puntos de oxidación (j) y de reducción (j'), se puede escribir:

$$I_{corr} = jA = j'A' = (jj'AA')^{1/2} = \overline{jA} \quad (26)$$

Esta ecuación de Butler-Volmer puede ser utilizada para expresar las densidades de corriente en función de los sobrepotenciales. Así se pueden extraer algunas conclusiones: la primera es que la velocidad de corrosión depende de las áreas expuestas, de modo que si A o A' son cero (área del hierro o área A' bajo la región interna de la gotita deficiente en oxígeno), la corriente de corrosión es nula. Esto conduce a un método trivial, aunque a menudo efectivo, de retardar la corrosión: cubrir la superficie con una capa, por ejemplo, de pintura. La pintura aumenta la resistencia efectiva de la disolución entre las zonas catódica y anódica sobre la superficie. También, de igual modo de otras circunstancias como por ejemplo, reacciones de corrosión con análogas densidades de corriente de intercambio, la velocidad de corrosión es elevada cuando potencial es grande. Es decir, se puede esperar que la corrosión sea rápida cuando los pares oxidante y reductor tienen potenciales de electrodo muy diferentes. [9]

2.2.2. Clasificación de la corrosión. [10]

Podemos clasificar los procesos de corrosión respecto a su morfología y por el medio en el cual se desarrollan:

Clasificación por morfología:

La corrosión toma muchas formas, de las cuales la más simple es el *ataque uniforme*. Esta es quizá la forma más comúnmente encontrada y se caracteriza por el adelgazamiento progresivo y uniforme del componente metálico.

La *corrosión localizada* es aquel tipo de ataque que se lleva a cabo de manera puntual en ciertas ubicaciones de la superficie metálica.

Corrosión en placas, abarca los casos intermedios entre una corrosión uniforme y una localizada, ya que en este caso la corrosión se extiende más en algunas zonas, pero se presenta más como un ataque general.

Cuando hay una selección inadecuada de materiales, por factores geométricos la corrosión ocurre de manera desigual. La más frecuente de estas complicaciones es el *ataque en hendiduras*, en el cual la corrosión se encuentra en huecos, en uniones de dos metales diferentes o similares, tal sea el caso de los tornillos, rondanas, entre otros materiales y de hecho, en donde quiera que haya algún tipo de discontinuidad geométrica. También se puede considerar en metales con depósitos orgánicos (microorganismos).

Otro ejemplo de corrosión desigual es la causada por la *yuxtaposición* de dos o más metales. Esta corrosión bimetalica, denominada también como “*ataque galvánico*”, se caracteriza por la disolución acelerada del metal más reactivo, aquí dos aleaciones diferentes están en contacto eléctrico en el mismo medio agresivo. Dependiendo de sus características termodinámicas un metal actuará como ánodo y el otro como cátodo.

Otras formas de corrosión desigual resultan de variaciones en la reactividad producidas por capas superficiales. La más importante de estas es *el ataque por picado*. Una picadura es un hoyo que se desarrolla de tal manera que su ancho es comparable o menor que su profundidad. Por lo general, es extremadamente localizada, las picaduras se encuentran muy separadas, pero a veces están tan cerca que se unen o estas crecen y se convierten en una superficie áspera. Se propaga al interior del metal debido a un proceso autocatalizado, en ocasiones formando túneles microscópicos. Cuando se presenta el picado puede provocar la falla repentina en un componente. Por lo tanto, es una de las formas de corrosión más destructiva. En la práctica puede presentarse como perforación de cañerías o tanques.

Corrosión intergranular es la forma de corrosión que se caracteriza por la segregación de impurezas o disminución de la concentración de elementos pasivantes en los límites de grano, dando como resultado una menor resistencia a la corrosión y un ataque preferencial en dichas áreas.

Las tensiones mecánicas acentúan el daño. Una superficie que se considere protectora puede ser fracturada por tensiones de tracción, por impacto y/o por fricción. La primera de éstas, es el agrietamiento por *corrosión bajo tensión* (corrosión fisurante o también llamado corrosión asistido por esfuerzos), el cual un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares y que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura.

Se tienen fracturas de capas que es consecuencia de las colisiones de partículas inmersas dentro de un agente corroyente o pasta fluida; un mecanismo alternativo de ruptura de la capa superficial es la *corrosión por cavitación*, la cual se denomina así porque la cavitación arranca la capa de óxido (resultado de la pasivación) que cubre el metal y lo protege, de forma que entre esta zona (que actúa como ánodo) y la que permanece pasivada (cubierta por óxido), por lo tanto se forma un par galvánico, donde está el ánodo (el que se corroe) que es la zona que ha perdido su capa de óxido y la que lo mantiene (cátodo).

Clasificación por el medio en el que se desarrolla:

Considerando desde el punto de vista de la participación de iones metálicos, todos los procesos de corrosión son electroquímicos. Sin embargo, es común designar *corrosión electroquímica* a la que implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito. A este grupo pertenece la corrosión en soluciones salinas y agua de mar, la corrosión atmosférica, en suelo.

Bajo la denominación de *corrosión química* se estudian aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no-iónico (oxidación en aire a altas temperaturas). Supongamos que exponemos una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno, el metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos.

La *corrosión microbiológica* consiste en que la corrosión puede acelerarse debiendo a la presencia de organismos microbianos, ya sea porque estos fabrican especies agresivas o porque actúan como catalizadores de las reacciones. La mayoría de los organismos activos son bacterias que reducen u oxidan compuestos de azufre como parte de su metabolismo.

2.2.3. Pasividad. [7]

Muchos fenómenos de corrosión están relacionados con la formación de una película de tipo barrera sobre las superficies metálicas. En la mayoría de los casos esto es un óxido y una capa de hidróxido, la cual los óxidos se encuentran en la superficie de metal seguida de una sobrecapa de hidróxido. Bajo ciertas condiciones, estas capas de pasivación se pueden destruir localmente, lo que conduce a fenómenos de corrosión especial, como la corrosión por picaduras, corrosión de la grieta, y corrosión bajo tensión. Como consecuencia de esta capa, el metal está protegido contra la corrosión por una capa superficial debido a sus características termodinámicas. Ejemplos típicos son el cobre y el aluminio, que son pasivos en soluciones débilmente ácidas y alcalinas pero no están protegido de electrolitos fuertemente ácidos. En contraste con esta situación, muchos otros metales también están protegidos por capas pasivas debido a su cinética de disolución extremadamente lenta. El hierro, cromo y níquel y sus aleaciones son ejemplos tecnológicamente importantes. En una curva de polarización de metales en electrolitos ácidos, la densidad de corriente activo de un metal como el hierro comienza en el potencial de reposo, E_R , con un fuerte aumento a una meseta de difusión de varios cientos de mA/cm^2 y una precipitación final de una capa de sal de hierro. El potencial de pasivación, E_P , varía unos cuantos mA/cm^2 , o menos dependiendo de la composición del electrolito y del tipo de metal bajo estudio.

A potenciales suficientemente positivos la corriente aumentará de nuevo, que es principalmente una de las consecuencias de la evolución del oxígeno, y también de

un aumento de la disolución de cationes (disolución del metal). Metales como el aluminio, tantalio, titanio, circonio, y hafnio con el aislamiento electrónico de películas anódicas de óxido pueden ser polarizados hasta más de 100 V sin el desprendimiento de oxígeno.

Se representa un modelo de fase simple de una capa pasiva utilizando una reacción general redox. La formación de una capa pasiva de tipo barrera requiere del transporte de cationes y aniones a través de esta película hacia el electrolito o la interfaz del metal durante el posterior crecimiento de la película o de la corrosión en el estado pasivo.

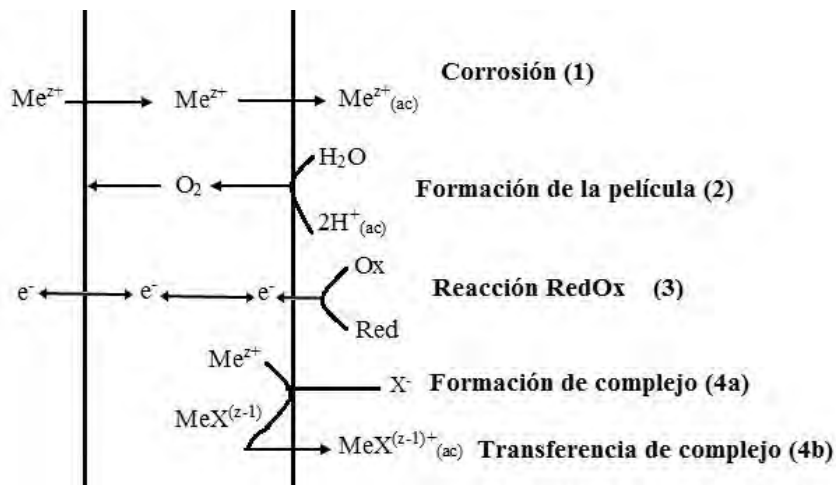


Figura 5. Representación simple de la formación de una capa pasiva.

Estos procesos (1) y (2) de la Fig. 5. para la pasivación necesita la migración de los cationes y aniones en un alto campo eléctrico de algunos 10^6 V/cm, que corresponde a una caída de tensión de 1 V en una capa de óxido de espesor de varios nanómetros. Muchas capas pasivas tienen propiedades semiconductoras que permiten la transferencia de electrones a través de la película.

Como consecuencia, se da la reducción de un oxidante que consume los electrones, proceso 3, durante la oxidación del metal.

El proceso redox en la interfaz óxido/electrolito también se hace cargo de los electrones que se forman durante la corrosión (1). Así, en una situación sin corriente, el mantenimiento del espesor de óxido como de su crecimiento, requiere la conducción electrónica de acuerdo con la reacción (3). La conducción electrónica de la capa pasiva es necesaria para el transporte de electrones en la superficie metálica

Similarmente, el Fe (II) se oxida a Fe (III) cuando se aumenta el potencial. Estos detalles se han examinado en hierro en soluciones alcalinas. Estas capas son sólo de varios nanómetros de espesor, y la migración de cationes (corrosión) sigue una relación exponencial potencial/corriente debido a la presencia de la alta intensidad

de campo eléctrico. Esta situación conduce al alto mecanismo del crecimiento de óxido.

La presencia de aniones complejantes en el electrolito puede provocar una aceleración de la transferencia de iones del metal a la superficie de la capa (ver proceso 4). Esta reacción (proceso 4) (Fig.5) conduce a un complejo en la superficie con carga inferior como un intermediario que necesita menos energía de activación para salir, la cual conduce a una transferencia acelerada en el electrolito.

Generalmente, las capas pasivas no son óxidos homogéneos simples o películas de hidróxido. Por lo general, tienen al menos una bicapa o una estructura multicapa, incluso para sustratos metálicos puros.

2.2.4. Ruptura de la capa pasiva. [7]

La presencia de aniones agresivos es la causante de que los electrolitos ataquen en áreas localizadas en la mayoría de metales y aleaciones pasivadas, que conduce a la formación y crecimiento de picaduras de corrosión. En este sentido, todos los haluros son eficaces y también algunos otros aniones como tiocianuro o perclorato son potenciales muy positivos como aniones agresivos.

Las picaduras por cloruro han sido investigadas por su importancia y su presencia en muchos entornos. Algunas curvas de polarización para electrolitos que contienen este haluro muestran un aumento repentino de la densidad de corriente en el rango pasivo, si el potencial del electrodo supera su valor crítico: el llamado potencial de picadura, E_{Pi} . Por encima del potencial de picadura, se observa aumentos de densidad de corriente debido a la formación de picaduras de corrosión con una intensa disolución local del metal.

En la siguiente figura se representa los tres mecanismos principales por la ruptura de la pasividad (Fig. 6). El mecanismo requiere la transferencia de aniones agresivos a través de la película de óxido sobre la superficie metálica, con su acción mejora la ruptura local dentro de la película y la posterior disolución del metal (Fig. 6a). El mecanismo de adsorción asume la formación de complejos de cationes metálicos en la superficie de la capa de óxido con los aniones que mejoran su transferencia en el electrolito. Esto conlleva a un aumento de la velocidad de disolución de la superficie pasivada y a un adelgazamiento de la capa pasiva y, finalmente, para completar la descomposición, la disolución del metal libre local (Fig. 6c). El mecanismo de ruptura de la película asume la formación de picaduras en la capa debido a las tensiones que provocan los cambios de potenciales y cambios químicos relacionados.

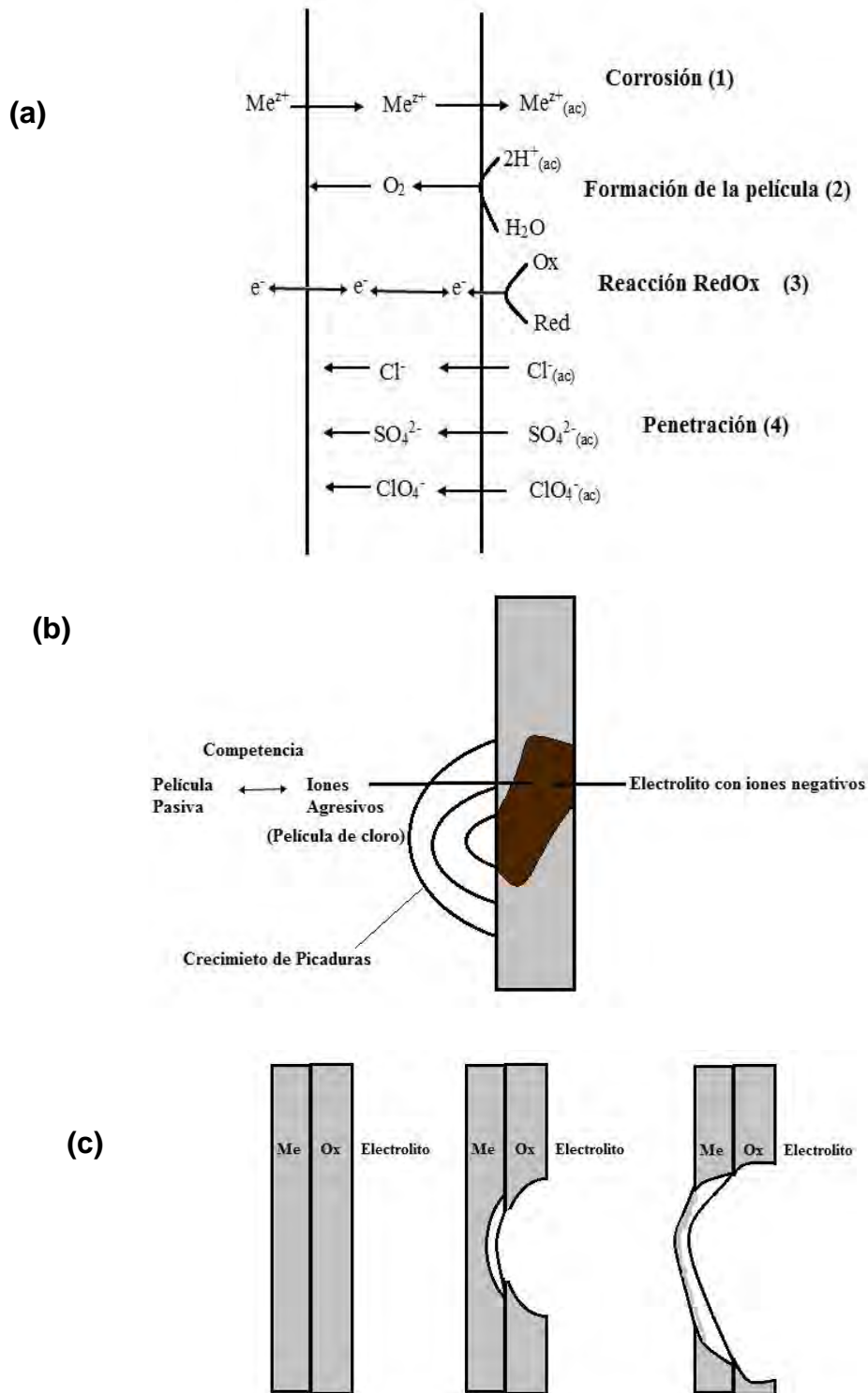


Figura 6. a) Diagrama que muestran los mecanismos que conducen a las picaduras.

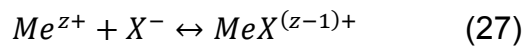
b) Mecanismo de rotura de la película. c) Mecanismo de adsorción.

La ruptura de la película pasiva es un proceso muy probable para el inicio de picaduras debido a las tensiones dentro de la película como consecuencia de los cambios de los potenciales. Estas interrupciones se producen incluso en hierro pasivado en medio libre de haluros.

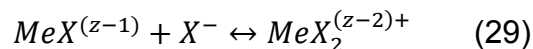
Las difusiones en capas pasivas provocan la exposición de pequeños pedazos de superficie del hierro desnudo al electrolito con la disolución del metal libre relacionado. El hierro se disuelve como Fe (II), mientras que el Fe (III) se forma en la superficie como una capa pasiva.

La adición de haluros conduce a un aumento de disolución de la capa pasiva. El adelgazamiento equivalente a la capa pasiva por haluros (Cl⁻, Br⁻, I⁻) se ha encontrado para el hierro y el níquel con análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Este estado de la ruptura de la pasividad se ha examinado en detalle para el hierro en soluciones ácidas que contiene de fluoruros y cloruros. Durante una segunda etapa, la desintegración completa de la capa pasiva se observa con un aumento más pronunciado de la corriente de disolución. En soluciones ácidas de fluoruro, se observa ataque general mientras que la corrosión localizada se produce en soluciones débilmente ácidas y alcalinas.

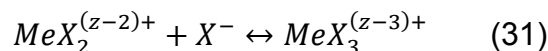
El aumento de la disolución de la capa pasiva es causado por la complejación de los cationes en la superficie de la capa pasiva. El Fe³⁺ forma complejos estables con haluros con constantes de estabilidad relativamente grandes, como puede verse en la Tabla 1. Estas constantes de la K₁ a K₃ se refieren a los siguientes equilibrios:



$$K_1 = \frac{[MeX^{(z-1)+}]}{[Me^{z+}][X^{-}]} \quad (28)$$



$$K_2 = \frac{[MeX_2^{(z-2)+}]}{[MeX^{(z-1)+}][X^{-}]} \quad (30)$$



$$K_3 = \frac{[MeX_3^{(z-3)+}]}{[MeX_2^{(z-2)+}][X^{-}]} \quad (32)$$

Tabla 1. Constantes de estabilidad para complejos de hierro, cromo y níquel con haluros.

Anión/Catión	T(°C)	Fuerza iónica	Constantes de estabilidad		
F ⁻ /Fe ³⁺	25	0.5 (HClO ₄)	K ₁ [*] =2.28	K ₂ [*] =1.02 K ₃ [*] =-0.24 K ₂ =3.92	K ₁ =5.17 K ₃ =2.91
F ⁻ /Fe ²⁺		Variable	K<1.5		
F ⁻ /Ni ²⁺	20	1.0 (NaClO ₄)	K ₁ =0.66		
F ⁻ /Cr ³⁺	25	0.5 (NaClO ₄)	K ₁ [*] =2.28	K ₂ [*] =0.40 K ₃ [*] =-0.46 K ₂ =3.34	K ₁ =4.3 K ₂ =2.48
Cl ⁻ /Fe ²⁺	20	2 (NaClO ₄)	K ₁ =0.36	K ₂ =0.04	
Cl ⁻ /Fe ³⁺	26.7	1 (H, NaClO ₄)	K ₁ =0.62	(30) ^b K ₂ =0.11 K ₃ =-1.40	(5) ^b (0.1) ^b
Cl ⁻ /Ni ²⁺	25	2 (NaClO ₄)	K ₁ =-0.25	K ₂ 0.20	
Cl ⁻ /Cr ³⁺	25	5 (HClO ₄)	K ₁ =-0.65	K ₂ =-1.54 K ₁ =-0.55	
Br ⁻ /Fe ³⁺	25	2 (NaClO ₄)	K ₁ =-0.21	K ₂ =-0.49	
Br ⁻ /Ni ²⁺	25	2 (NaClO ₄)	K ₁ =-0.12		
Br ⁻ /Cr ³⁺	25	2 (NaClO ₄)	K ₁ =-2.65		
I ⁻ /Fe ³⁺	25	0.09 (KNO ₃)	K ₁ =1.30		

^a Sillen (1964), ^bCotton and Wilkinsons(1980).

Las constante K^{*} se refieren al equilibrio con el ácido, HF, casi no disociada. Estos complejos tienen una carga menos positiva. Por consiguiente, pueden dejar la capa pasiva con menos energía de activación, es decir, termodinámicamente favorable para la corrosión. Los cationes más positivamente cargados requieren una energía más grande para salir.

Los cationes del hierro y níquel forman complejos estables con haluros.

2.3. El acero dulce. ^{[11], [12]}

Los metales constituyen materiales fundamentales para la ingeniería o al menos así ha sido tradicionalmente. La extensión en el empleo estructural del acero principalmente, o del aluminio en determinadas industrias, hace imprescindible su estudio.

El hierro en su forma casi pura, es conocido como hierro dulce, un análisis típico para este metal es:

- Carbono 0.012%
- Manganeso 0.017%
- Fósforo 0.005%
- Azufre 0.025%
- Silicio insignificante

El hierro es un metal alotrópico, lo cual significa que puede existir en más de un tipo de estructura reticular, dependiendo de la temperatura.

Cuando el hierro primero solidifica a 2800°F, está en la forma b.c.c (cúbica centrada en el cuerpo), hierro δ (delta). A 2554°F ocurre un cambio de fase y los átomos se reacomodan por sí mismos en la forma γ (gamma) que es f.c.c (cúbica centrada en la cara) y no magnética. Cuando la temperatura alcanza 1666°F, ocurre otro cambio de fase de hierro γ a hierro α (alfa) b.c.c no magnético. Finalmente, a 1414°F, el hierro α se hace magnético sin cambio en la estructura reticular. Originalmente, el hierro α no magnético se llama hierro β (beta) ya que no hay cambio en la estructura reticular a 1414°F. Todos los cambios alotrópicos ceden calor (reacción exotérmica) cuando el hierro se enfría y absorben calor (reacción endotérmica) cuando el mismo se calienta.

Las aleaciones férreas constituyen más del 90 por ciento en peso de los materiales metálicos empleados por el hombre. Esta inmensa familia de materiales posee un amplio rango de microestructuras y propiedades asociadas. En la práctica, se dividen en dos grandes categorías las aleaciones férreas dependiendo de la cantidad de carbono presente en la composición de la aleación. Los aceros generalmente tienen un contenido en carbono comprendido entre el 0.05 % y el 2.0 % en peso. Las fundiciones normalmente contienen entre un 2% y un 4.5% en peso de carbono. Dentro de los aceros debe distinguirse el empleo o no de una cantidad significativa de elementos de aleación diferentes del carbono. De forma arbitraria, se emplea una concentración de un 5 % en peso del total de elementos aleantes distintos del carbono como límite entre los aceros de baja aleación y los aceros de alta aleación. Los elementos de aleación deben seleccionarse cuidadosamente porque suponen un importante aumento del coste del material. Su uso queda

justificado solamente para mejorar propiedades tales como mayor resistencia o un mejor comportamiento frente la corrosión.

Los aceros al carbón son aleaciones hierro-carbono con un porcentaje en peso de carbono que va desde un 0.003 a un 1.2%, e incorporan manganeso (de un 0.25 a 1%), estos aceros pueden alcanzar resistencias de 690 MPa pero con una elevada pérdida de ductilidad y tenacidad; además, tienen poca resistencia a la corrosión.

Además están los aceros aleados que son aquellos que además de contener elementos como Ni, Cr, Mo, V, Si, Cu, Al, y otros para la mejora de propiedades. Si el contenido de estos elementos es inferior a un 5% se les denomina aceros de baja aleación. La mayoría de las aleaciones férricas son aceros al carbono y aceros de baja aleación, consecuencia de su moderado precio debido a la ausencia de grandes cantidades de elementos aleantes y que poseen, además, suficiente ductilidad para ser conformados con facilidad, obteniéndose productos resistentes y duraderos. Las aplicaciones van desde los cojinetes de bolas hasta la carrocería de los automóviles, pasando naturalmente por el mundo de la construcción.

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA, high-strength, low-alloy) son aceros microaleados que surgieron en respuesta al requisito de reducción del peso de los vehículos. Son aceros con muy bajo porcentaje de carbón, menor de 0.2% de carbono y alrededor de 1 % o menos de elementos como Mn, P, Si, Cr, Ni, Mo, Nb; V y Ti. Estos aceros son laminados en caliente de forma controlada para obtener una estructura fina.

Los aceros de alta aleación son aquellos donde el total de los elementos de aleación distintos al carbón superan el 5 % en peso. La adición de esos elementos hacen más caro al acero pero mejora algunas propiedades

2.4. Fundamentos de la Anilina. [13], [14]

La anilina proviene de la palabra árabe “*añil*” (annil). Se obtuvo por primera vez por destilación cálcica del índigo natural en 1826 por el farmacéutico O. Unverdorben quien lo llamó cristalina, poco después en 1834 Runge detectó la anilina en una reacción de cloruro de cal y hulla (alquitrán de hulla); ya que aisló el alquitrán y obtuvo una hermosa coloración azul, la cual llamó cianol o kyanol. En 1841 Fritsche la descubrió a través de los productos de la ruptura del índigo. Nikolaevich en 1842 redujo el nitrobenzeno y se percató que obtuvo una base la cual la llamó “Benzidam”. Hasta que Hoffmann en 1843 estableció la estructura de la anilina.

2.4.1. Estructura química

La nitración de un anillo no ocurre espontáneamente en la naturaleza, pero es particularmente importante en el laboratorio debido a que el producto sustituido por un grupo nitro puede reducirse por reactivos como hierro, estaño o SnCl_2 para producir una arilamina (Ar-NH_2).

La adición de un grupo amino a un anillo aromático por la secuencia de dos etapas de nitración/reducción es la parte clave de la síntesis industrial de varios colorantes y agentes farmacéuticos.

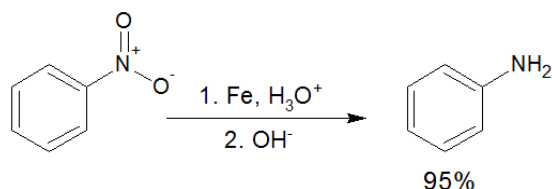


Figura 7. Síntesis de anilina por medio de la reducción del nitrobenzeno.

La anilina es la amina aromática más simple de su constitución, cuyo empleo posee cierta relevancia en la industria de los colorantes, en especial por sus derivados azoicos. Aunque la anilina es incolora, tras la exposición al aire y la luz confiere una tonalidad oscura. Posee las propiedades químicas comunes de toda la familia de las aminas; como su basicidad, además de otras que se deben a su naturaleza aromática y el carácter activante del grupo amino en reacciones de sustitución electrofílica aromática.

El grupo amino en el benceno es un activador potente, lo cual contribuye a que el anillo del benceno sea tan reactivo y puede que ocurran reacciones indeseables, sino que también es un orientador *orto-para* muy fuerte.

El efecto inductor del grupo amino lo hace ligeramente electrófilo. El nitrógeno es más electronegativo que el carbono, la diferencia entre la electronegatividad del nitrógeno y el carbono en la anilina no es grande, pues el carbono del anillo de benceno posee una hibridación sp^2 y, por lo tanto es un poco más electronegativo que lo que sería si tuviera una hibridación sp^3 . El efecto de resonancia del grupo

amino es mucho más importante que su efecto inductor en la sustitución aromática electrófila, y este efecto de resonancia es lo que lo convierte en un liberador de electrones.

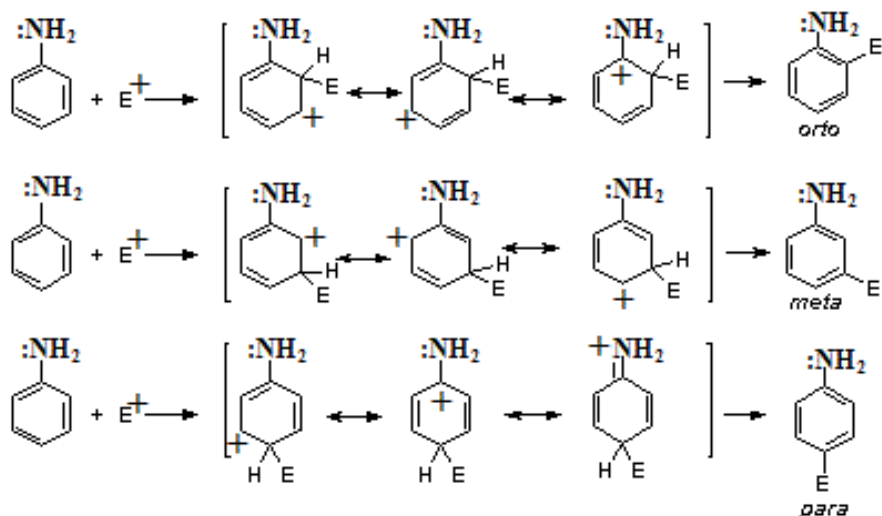


Figura 8. Contribuyentes de resonancia de la anilina.

Es factible representar cinco estructuras de resonancia razonables para el ion arenio que resulta del ataque *orto* y *para*, mientras que sólo se pueden representar 4 para el ion arenio que resulta del ataque *meta*. Lo cual indica que los iones arenio con sustitución *orto* y *para* deberían ser más estables. Sin embargo, son más importantes las estructuras con cierta estabilidad que contribuyen al híbrido para los iones arenio con sustitución *orto* (*o*-) y *para* (*p*-). En estas estructuras, los pares de electrones no enlazante del nitrógeno forman otro enlace con el carbono del anillo.

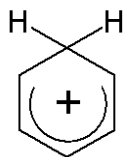


Figura 9. Ion arenio

Este enlace extra y el hecho de que todos los átomos en cada una de las estructuras posee un octeto externo completo de electrones hacen que estas estructuras sean las más estables de todos los contribuyentes. Debido a la extraordinaria estabilidad de dichas estructuras, su aportación al híbrido es muy grande y estabilizadora. Esto mismo significa, desde luego, que los iones arenio con sustitución *o*- y *p*- son, por sí mismos, mucho más estables que el arenio que resulta del ataque meta.

Los estados de transición que llevan los iones arenio con sustitución *o*- y *p*-, se generan con energías potenciales bajas, como resultado; los electrófilos reaccionan con gran rapidez en las posiciones ya mencionadas, *orto* y *para*.

La anilina es una base débil de pK_b 9.42 indicando que no hay fuerza suficiente para que cualquier protón en disolución acuosa se atraiga, lo cual se podría decir que se considera mucho más ácido (pK_a 4.58). Sin embargo, las aminas aromáticas son bases mucho más débiles que las aminas no aromáticas. Este efecto se explica en base a las contribuciones de resonancia a un híbrido general de una arilamina. Para la anilina son importantes los siguientes contribuyentes:

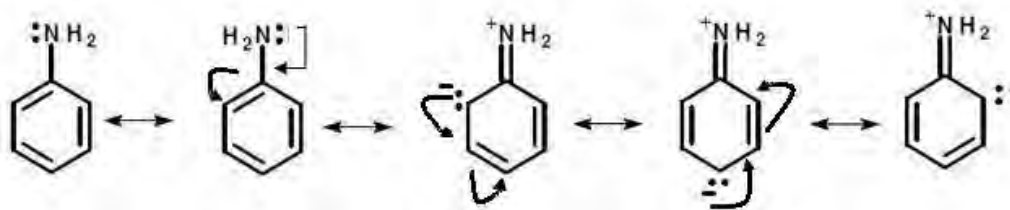


Figura 10. Contribuyentes de la anilina.

Las estructuras 1 y 2 corresponden a estructuras de Kekulé que contribuyen en cualquier derivado del benceno. Sin embargo, las estructuras 3 a 5 deslocalizan el par de electrones sin compartir del nitrógeno sobre las posiciones *o*- y *p*- del anillo. Esta deslocalización del par de electrones lo hace menos accesible a un protón pero, lo que es más importante, la deslocalización del par de electrones que estabilizan a la anilina.

Cuando la anilina acepta un protón se transforma en ion anilinio.

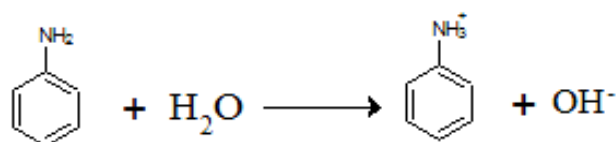


Figura 11. El nitrógeno acepta un protón del agua para convertirse en ion anilinio.

Debido a que el par de electrones del átomo de nitrógeno acepta al protón, solo es posible escribir dos estructuras de resonancia para el ión anilinio, las dos estructuras de Kekulé son:

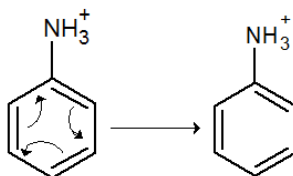


Figura 12. Ión anilinio.

Las estructuras de resonancia anteriores correspondientes a 3-5 no son posibles para el ión anilinio y, en consecuencia, la resonancia no estabiliza al ión anilinio hasta el punto en que lo hace la propia anilina. Esto hace más reactivo (anilina), en comparación con la del producto (ión anilinio), lo cual significa que la ΔH° para la reacción es una cantidad positiva.

2.4.2. Propiedades físicas y químicas de la Anilina.

Tabla 2. Principales propiedades de la anilina.

Fórmula	C₆H₇N
Número CAS	62-53-3
Peso Molecular	93.127 g/mol
Punto de Ebullición	184.17 °C
Punto de Fusión	-6.02 °C
Densidad	1.0217 g/cm ³ a 20°C
Índice de Refracción	1.5863 a 20°C
Solubilidad	<ul style="list-style-type: none"> • Soluble en: Agua (3.5 g en 100 mL de agua a 25°C), Tetracloruro de carbono. • Miscible en: Etanol, dietiléter, acetona, benceno.
Apariencia	Líquido Aceitoso

Fuentes: Haynes. (2010-2011). "Handbook of Chemistry and Physics". CRC Press. 91st Ed. p. 3-26. Lange. (1989). "Manual de Química". Vol. III. McGraw Hill. 13^a Ed. p. 7-124.

2.4.3. Principales aplicaciones de la Anilina en la industria.

El primer proceso técnicamente aplicable para la producción de anilina fue aproximadamente en el año 1854 denominado "Proceso Bechamp". Durante los siguientes 45 años la anilina ha llegado a ser uno de los bloques de construcción más importantes de la Química.

La anilina se ha utilizado como intermediarios en diferentes campos de aplicación, como se muestra a continuación:



Figura 13. Principales aplicaciones que se le da a la anilina, industrialmente.

Fuente. www.recercat.net/bitstream/handle/2072/13267/PFC%20Anitron%20I.pdf?sequence=112
Recuperado: Mayo 2014. 15:08 hrs.

2.5. Polímeros.

La palabra polímero se deriva del griego *poli* y *meros*, que significa “mucho” y “partes”, respectivamente, algunos científicos prefieren usar el término macromolécula. Un polímero es una molécula grande, formada por la unión repetitiva de varias moléculas pequeñas entre sí, llamadas monómeros. La naturaleza hace un gran uso de los polímeros biológicos (biopolímeros), por ejemplo: la celulosa el cual es un polímero construido por la repetición de unidades del monómero de la glucosa; las proteínas son polímeros construidos por la repetición de monómeros de aminoácidos; y los ácidos nucleicos son polímeros construidos por la repetición de monómeros de nucleótidos. Los polímeros sintéticos, como el polietileno, son químicamente mucho más sencillos que los biopolímeros, pero hay una gran diversidad en sus estructuras y propiedades, dependiendo de la identidad de los monómeros y de las condiciones de reacción utilizadas para la polimerización.

Las propiedades de los polímeros están definidas esencialmente por la constitución de las unidades monoméricas y, particularmente, por las funciones químicas que poseen. Así, el alcohol polivinílico tiene las propiedades de un polialcohol y el ácido poliacrílico las de un ácido orgánico.

Sin embargo, cabe preguntarse si la reactividad química es la misma cuando la función está localizada en un polímero o en una molécula pequeña, en respuesta se tiene que tomar en cuenta el tipo de polimerización y el medio en el que se hace. Inclusive se deduce que las estructuras de los polímeros deben ser controladas, cambiando las estructuras moleculares de los monómeros correspondientes.

Los polímeros conductores son polímeros con estructuras conjugadas. Las estructuras químicas de algunos de estos polímeros conductores comúnmente conocidos se muestran en la Figura 14. [15]

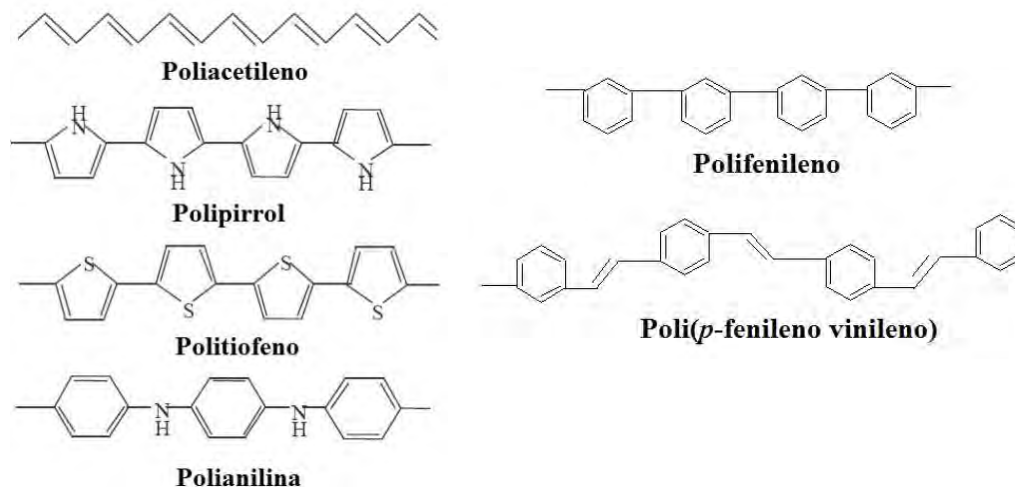


Figura 14. Estructuras químicas de algunos de los polímeros conductores orgánicos conjugados más significativos.

En la figura anterior se muestran las diferentes estructuras químicas de algunos polímeros, con una característica común, los dobles enlaces que alternan con enlaces simples a lo largo de la cadena del polímero, comúnmente conocido como enlaces conjugados. De hecho, la disposición de los enlaces conjugados en los polímeros orgánicos, es el origen de la conducción y que puede entenderse de la siguiente manera; en cada unidad repetida de polímeros, tres de los cuatro electrones en la capa externa de cada átomo de carbono ocupan estados híbridos formados a partir de un estados "s" y dos "p" (hibridación sp^2). Estos electrones forman fuertes "enlaces sigma, σ " que juegan un papel clave en formar la estructura del polímero. En el poliacetileno cada átomo de carbono forma enlaces sigma, " σ ", con un hidrógeno y dos carbonos vecinos que dejan en equilibrio a los electrones sobrante (enlace pi, " π "), que ocupan su respectivo orbital p. Las funciones de onda de los electrones π de diferentes átomos de carbono se superponen para formar un enlace π - π , los cuales están deslocalizados en grandes segmentos de la cadena del polímero, y esto lo hace responsable de las propiedades electrónicas de los polímeros conjugados. La adición de heteroátomos (átomos distintos al carbono e hidrógeno) y cadenas laterales permite la fabricación de una variedad más grande en esta clase de materiales.

La realización de polímeros en sus estados neutrales suelen tener características de aislantes y exhiben una fuerte absorción visible a los rayos ultravioletas. Los polímeros conjugados neutros poseen una pequeña conductividad, típicamente en el intervalo de 10^{-10} - 10^{-5} S /cm y se pueden convertir en semiconductores o conductores con conductividades de 1 - 10^4 S/cm a través de reacciones químicas o reacciones electroquímicas. Sus propiedades físicas y químicas dependen de las interacciones dentro de las cadenas individuales. El esquema del enlace π de polímeros conjugados disminuye la distancia entre orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y los estados orbitales moleculares más bajos de energía desocupadas (LUMO). El intervalo de la banda de gap de estos polímeros se encuentra entre 1.3 y 3 eV, en el mismo rango que los semiconductores inorgánicos.
[15]

La mayoría de los polímeros conductores poseen conductividades comparables con los de los metales tradicionales a temperatura ambiente. Con el fin de lograr una alta conductividad en la realización de polímeros es necesario el llamado dopaje. El estudio de la conductividad del poliacetileno muestra que la conductividad se podría aumentar en más de siete órdenes de magnitud con el dopaje de yodo o pentafluoruro de arsénico (AsF_5). Esto crea un gran interés en investigadores y obras similares que conducen a la obtención del Premio Nobel de Química en el año 2000.

Existen características fundamentales dentro de los polímeros conductores, tales como propiedades ópticas, eléctricas, electroquímicas y mecánicas que se han considerado generalmente como candidatos potenciales para una variedad de

aplicaciones tecnológicas. Estas aplicaciones incluyen biosensores, narices electrónicas, nervios artificiales, prótesis médicas (músculos artificiales y extremidades), tecnología de la batería, inhibición de la corrosión, transistores de efecto de campo, diodos emisores de luz y dispositivos de visualización electrocrómicos. ^[1] Las narices y biosensores electrónicos utilizan específicamente una serie de diferentes polímeros conductores. Los músculos artificiales y otros dispositivos médicos protéticos aprovechan la capacidad del polímero conductor para cambiar de forma y tamaño durante el intercambio redox y la dinámica de composición de la película. Para los dispositivos de intercambio redox, el polímero conductor se deposita en nanocables metálicos y/o puede cultivarse como películas independientes. ^[15]

Los polímeros conductores tales como polipirrol (PPy), polianilina (PAni), politiofeno (PTF), etc., han sido estudiados ampliamente a temperatura ambiente en las últimas dos décadas, los cuales cuentan con propiedades mecánicas y eléctricas, permitiendo un extenso uso de estos materiales, mismos que pueden ser usados en una infinidad de aplicaciones. ^[1]

El principio de los dispositivos de visualización electrocrómicos es el uso del cambio en el color asociado con diferentes estados de oxidación exhibidos por polímeros conductores sobre la aplicación del voltaje. El uso de la luz que emiten pueden ser ajustados cambiando la estructura química, utilizados comercialmente como diodos, emisores de luz (LEDs) y pantallas. Además, los polímeros conductores de los cuales tiene pares de electrones huecos podrían ser generadores de iluminación de luz, los cuales se han empleado como materiales para dispositivos fotovoltaicos. Los polímeros conductores están siendo investigados como candidatos a la electrónica orgánica/molecular debido a su combinación única de propiedades que los hacen atractivo, y alternativa o complemento a la microelectrónica basada.

Se presentan las siguientes moléculas donde se resumen en breve las principales estructuras de las cadenas centrales de los polímeros conjugados utilizados en las capas activas de diodos emisores de luz orgánicos (por sus siglas en inglés, OLED, *organic light emitting diodes*) y celdas solares orgánicas (por sus siglas en inglés, OSC, *organic solar cells*), así como las cadenas laterales que se les añaden con la finalidad de optimizar algunas de sus propiedades dinámicas estructurales. ^[15]

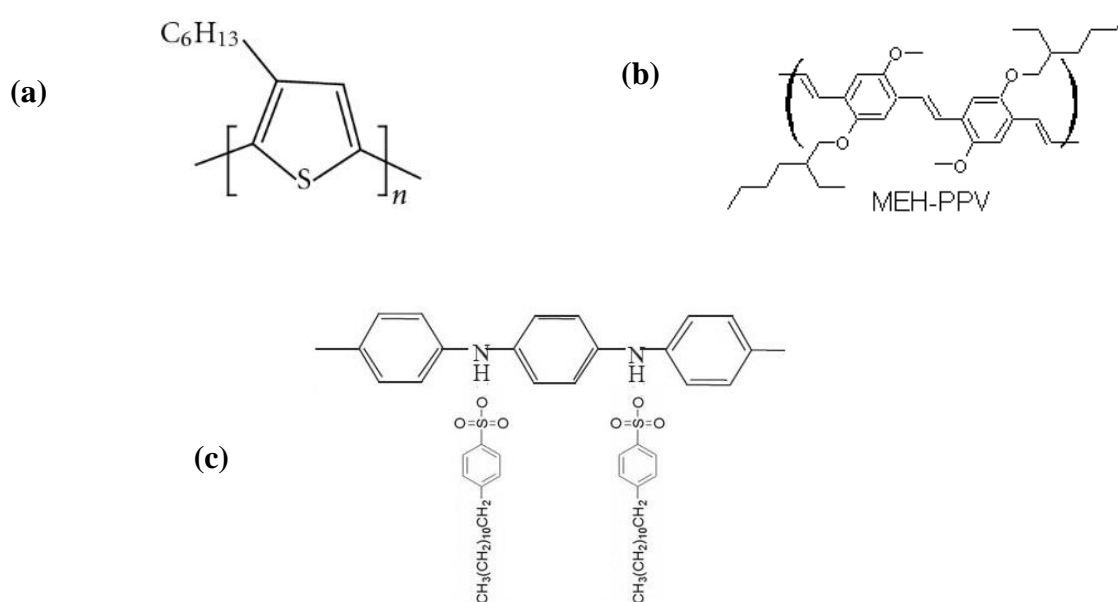


Figura 17. Algunos ejemplos de funcionalización que añade cadenas laterales a la estructura principal de los polímeros conjugados: a) poli(3-hexiltiofeno), P3HT. b) Poli(2-metoxi-5,2'-etilhexiletoxi-1,4-fenilenovinileno), MEH-PPV. c) Polianilina-dodecylbencenosulfonato, PAni-DBS.

Algunas propiedades electrónicas propias de metales y semiconductores las adquiere el polímero conductor mediante proceso de dopaje que introduce portadores de carga (huecos y electrones) en su interior. La introducción de huecos en el polímero o dopaje-p se consigue mediante la oxidación, mientras que la introducción de electrones o dopaje-n se produce por una reducción del material. Este proceso de dopaje puede ser llevado a cabo por diversos métodos experimentales de naturaleza química, electroquímica, fotoquímica, etc. [15]

A continuación se tratará de dar una visión simplificada y cualitativa del proceso de formación de bandas en los polímeros conjugados, una clase muy particular de polímeros de cadena rígida, y con hibridación sp^2 , que son los que dan lugar a materiales poliméricos semiconductores y por lo tanto portadores de carga eléctrica. Esta hibridación se refiere a la forma en que los orbitales electrónicos del átomo de carbono, componente fundamental de estos polímeros, se combinan entre sí para alcanzar configuraciones de mínima energía. En el caso que nos ocupa, la hibridación sp^2 consiste en la combinación lineal de dos orbitales p con uno tipo s para dar lugar a tres orbitales tipo sp^2 que se sitúan en un mismo plano y se orientan de manera que forman entre sí ángulos de 120° . El orbital p que queda sin hibridar se orienta perpendicularmente a este plano. [15]

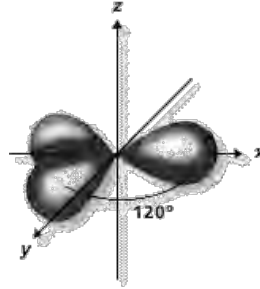


Figura.18. Hibridación sp^2 de los orbitales atómicos del carbono.

A partir de esta estructura de orbitales es posible comenzar a obtener moléculas primero uniendo dos átomos mediante una combinación lineal de los orbitales sp^2 híbridos o mediante los orbitales p sin hibridar, lo que da lugar a nuevos orbitales moleculares tipo s o p y que pueden ser enlazantes (bonding) o antienlazantes* (antibonding*).

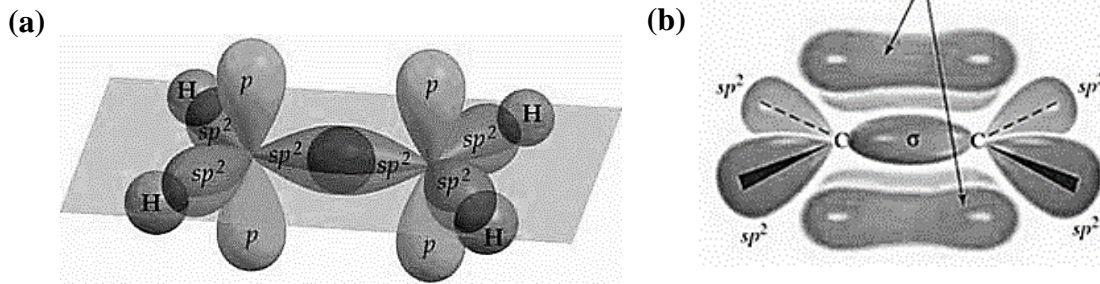
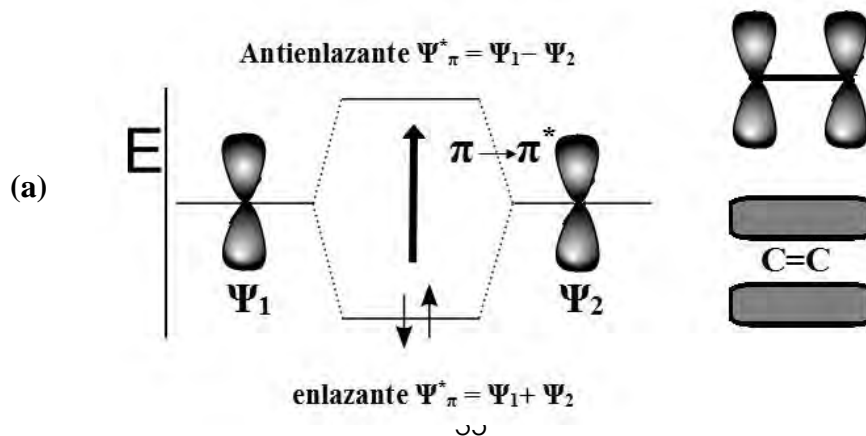


Figura 19. (a) Formación de los orbitales moleculares tipo s o p, (b) mediante la combinación lineal de los orbitales híbridos originales, s, p o sp^2 .

Los nuevos orbitales quedan descritos por Ψ_π , que es la función de onda de un electrón localizado en el orbital p, solución de la ecuación de Schrödinger. Tenemos dos posibles combinaciones lineales: la antienlazante $\Psi_{\pi^*} = \Psi_1 - \Psi_2$, y la enlazante $\Psi_\pi = \Psi_1 + \Psi_2$, cuya forma aproximada y niveles de energía respecto los orbitales originales están representados en la figura 20. Una vez formados los nuevos orbitales, podremos acomodar en ellos los electrones disponibles, empezando por los estados de mínima energía. [15]



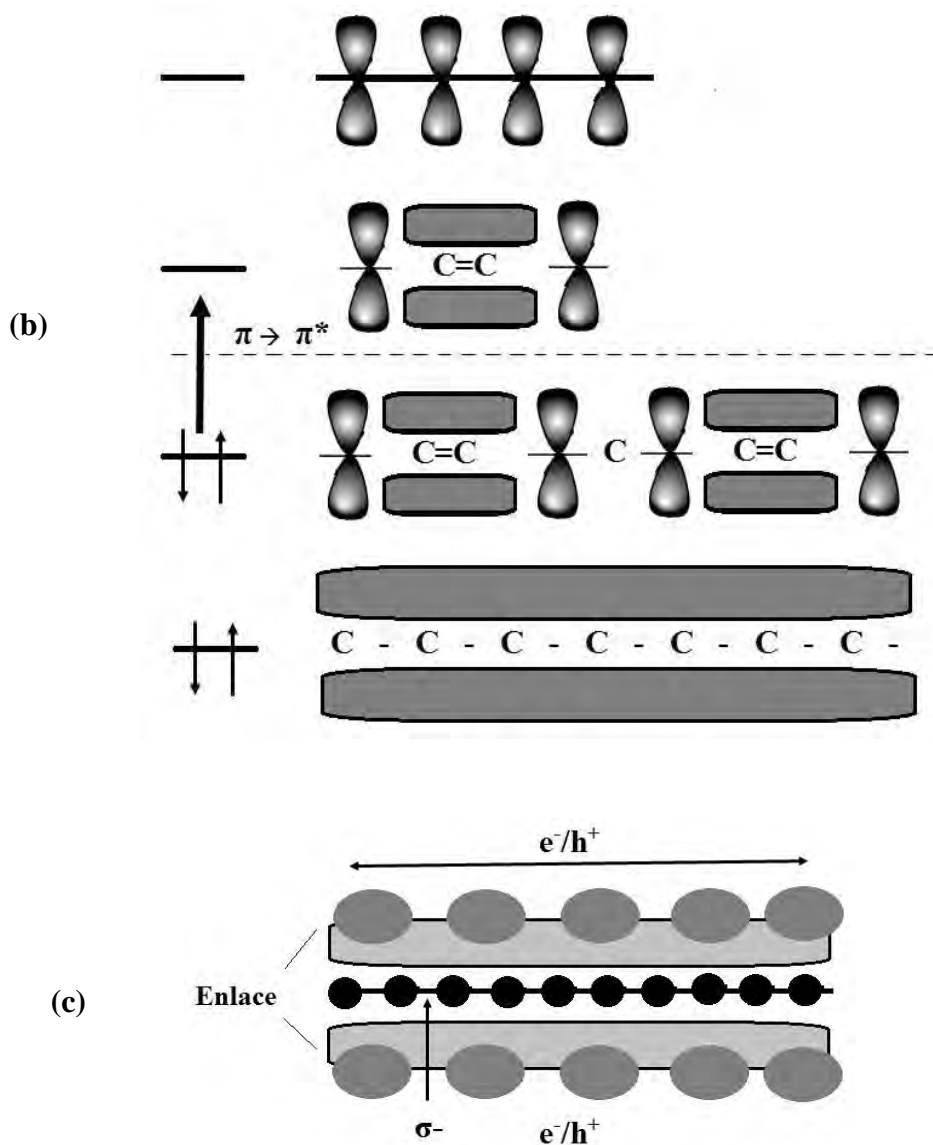


Figura 20. Esquema de la combinación lineal que da lugar a los orbitales enlazantes (bonding) y antienlazantes* (antibonding*): parte del caso de dos monómeros (a) y a continuación el esquema se va extendiendo a un número mayor (b) hasta que se obtiene el polímero (c) en el que el nuevo orbital se extiende a una parte significativa de la cadena llamada longitud de conjugación.

Podemos continuar con este proceso a lo largo de toda la cadena polimérica para obtener la combinación lineal de un número cada vez mayor de orbitales. En este caso, al igual que sucede en los materiales inorgánicos, la necesidad de cumplir la exclusión de Pauling hace que los nuevos niveles de energía deban irse

acomodando alrededor de sus valores originales, y si el número de monómeros combinados es suficientemente grande, obtenemos un cuasi continuo de estados enlazantes y antienlazantes que dan lugar, respectivamente, al equivalente inorgánico de las bandas de valencia y conducción. A los polímeros conjugados se les llama así porque son capaces de generar estas bandas de energía en porciones significativas de la cadena polimérica. El tamaño de la cadena que participa en la creación de una banda, es llamada longitud de conjugación. Una vez configurada la conjugación de la cadena, hay dos valores de energía importantes ya mencionados: el borde superior de la banda de valencia (enlazante), el HOMO y el borde inferior de la banda de conducción (antienlazante), LUMO. ^[15]

El gap de energía no es constante a lo largo de todo el material, sino que depende de la longitud de conjugación de cada cadena polimérica, lo que a su vez depende del grado de cristalinidad del material. Este efecto se puede comprender cualitativamente con la ayuda de la figura 21, al aumentar el número de monómeros cuyos orbitales se combinan linealmente para dar lugar a los orbitales moleculares, la distancia entre el HOMO y el LUMO se va reduciendo, y por lo tanto se reduce también el gap de energía, E_g . Este proceso tiene a un límite que se alcanza a partir de 20 a 30 enlaces p conjugados. ^[15]

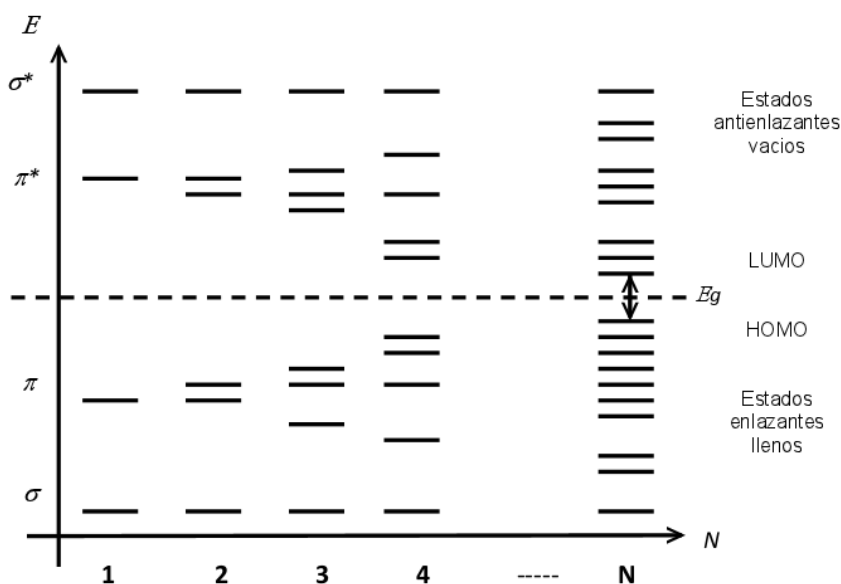


Figura 21. Conforme aumenta el número de monómeros combinados linealmente (conjugados), la distancia entre el HOMO y el LUMO se reduce, y por lo tanto también se reduce el gap de energía, E_g .

Esta es la estructura básica del polímero que condicionará el comportamiento electrónico de cada porción conjugada de la cadena. Los portadores de carga

(electrones o huecos) que sean excitados a la banda de conducción podrán moverse por los orbitales moleculares conjugados. Sin embargo, este esquema se complica porque además debemos tener en cuenta otros procesos de transporte típicos de sistemas desordenados: procesos activados, efecto túnel y saltos entre sitios en una misma cadena polimérica o entre sitios de diferentes cadenas poliméricas. En su conjunto, los niveles HOMO y LUMO (y por tanto el gap de energía, con su posible variación local) configuran las propiedades electrónicas básicas y son los parámetros que la síntesis química buscará optimizar para una determinada aplicación, pero también hay que tener en cuenta otros efectos, como la existencia de estados localizados y el porcentaje de cristalinidad del polímero. Otras propiedades del material, no directamente vinculadas a sus prestaciones optoelectrónicas, son también importantes. Entre ellas destaca el grado de solubilidad de los polímeros en diferentes disolventes, que condicionará los procesos de fabricación de los dispositivos. En muchas ocasiones, la modificación de los polímeros mediante la funcionalización con cadenas laterales busca mejorar la solubilidad. La estructura mediante la adición de estas cadenas laterales, para intentar evitar (o controlar) los procesos de agregación de los polímeros, que es una característica que está estrechamente relacionada con el funcionamiento final de los dispositivos. ^[15]

2.5.1. Introducción a la Electropolimerización.

Los primeros polímeros conductores fueron sintetizados por métodos químicos. Estos métodos de síntesis han sido tradicionalmente los más empleados, aunque desde que la electroquímica salió a la luz han sido desplazados los métodos químicos de síntesis. Varios polímeros conductores pueden prepararse mediante reacciones de acoplamiento químico oxidativo o por electroquímica, los monómeros más empleados para obtenerlos son el pirrol, acetileno, tiofeno y anilina, siendo sus polímeros derivados, el poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno y la polianilina, respectivamente.

Se han utilizado diferentes métodos y agentes oxidantes para efectuar la polimerización química, la cual se lleva a cabo adicionando un agente oxidante fuerte sobre un monómero. Una vez oxidado, las unidades del monómero se empiezan a acoplar unas con otras formando el polímero. Como agente oxidante, inicialmente se empleó permanganato, que fue sustituido por persulfato, siendo este último el agente oxidante más empleado en la actualidad de la polimerización química. También fue muy empleado la peroxidasa enzimática. ^[8]

El método de electropolimerización se ha utilizado con éxito para generar películas insolubles de polímeros electrónicamente conductoras en una superficie del

electrodo. De hecho, este es el método principal para la síntesis de polipirrol y polianilina, dos polímeros denominados como "metales orgánicos".

La polimerización iniciada electroquímicamente (electropolimerización) es el paso de una corriente eléctrica a través de un sistema líquido donde tiene lugar el transporte de electrones. Durante la electrólisis convencional, la corriente se lleva a través de la solución por iones, como se muestra en la Figura 22.

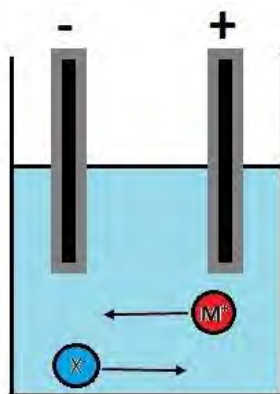


Figura. 22. Electrólisis convencional.

Si un monómero insaturado está presente en una solución, un electrón puede ser transferido desde el cátodo al monómero para generar un anión radical. En el ánodo, un electrón puede ser retirado del compuesto insaturado para generar un catión radical. Estos procesos se ilustran por la Figura 23.

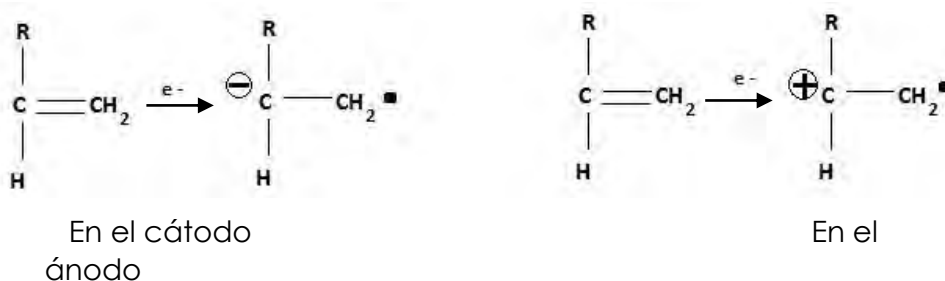


Figura 23. Monómero insaturado.

Será evidente que los monómeros electroiniciados, tales como la figura anterior, podría generar aniones, cationes, o reacciones en cadena de radicales libres. De hecho, la dificultad se experimenta a menudo en la explicación del mecanismo exacto de polimerización.^[16]

Los métodos electroquímicos representan un medio perfecto tanto para la síntesis de polímeros conductores y para su manipulación. El primer evento reportado fue la electropolimerización en un medio orgánico de pirrol (0.06 M) en acetonitrilo (1% acuoso) y tetraetilamonio tetrafluoroborato (Et₄NBF₄, 0.1 M) [Díaz, 1979]. Posteriormente esto abrió la ruta a proyecciones de la síntesis electroquímica de polímeros conductores por condensación oxidativa anódica de heterociclos aromáticos.^[18]

El polipirrol está formado por oxidación electroquímica del pirrol. Es necesario un disolvente como el acetonitrilo y un electrolito de soporte. La oxidación de pirrol en el ánodo genera un radical catión. Estos se combinan para formar un polímero sobre la superficie del ánodo. Este polímero es un conductor electrónico y su deposición continúa hasta que es suficientemente grueso. Así la película puede separarse del electrodo fácilmente. Este proceso de deposición ha sido muy desarrollado para su aplicación. [8]

La electrodeposición de películas de polímero en la superficie de un electrodo ha ampliado un campo con una afinidad entre dos dominios muy importantes para la actualidad: la electroquímica del electrodo modificado y los sistemas conjugados. Las aplicaciones en electrodos modificados son electrocatálisis, electrocromismo, almacenamiento de energía, electroanálisis, y sensores que han sido enriquecidos por las propiedades específicas de los polímeros intrínsecamente conductores (ICP). [18]

La electropolimerización de PANi se puede llevar a cabo de diversas varias maneras electroquímicamente se reportan polímeros de alta conductividad electrónica, a través del potencial constante, corriente constante y la variación del potencial durante la síntesis.

La polimerización electroquímica es aparentemente un proceso muy simple: imponer solo un potencial suficientemente positivo, E_{polym} (por sistema potencioestático), o para un ciclo; un alto límite suficientemente anódico (en general, se debe exceder el E_{polym} a 100-200 mV), así la película del polímero correspondiente crece progresivamente. En la mayoría de los monómeros que representan moléculas conjugadas, su electrooxidación sucede entre unidades monoméricas vecinas en las posiciones 2 y 5 para los anillos de polipirrol y politiofeno o en posición *para* en benceno y anilina. Se puede realizar una modificación química del monómero básico, por la sustitución en posiciones no utilizadas para la polimerización, por ejemplo, posiciones 3 y 4 para tiofeno y polipirrol (en atmósfera de nitrógeno).

Grupos donantes de electrones (por ejemplo, un alquilo) facilitan la oxidación del monómero, cambiando su potencial de polimerización, E_{polym} , a valores más bajos, mientras que los aceptores de electrones dan un efecto opuesto. El potencial de polimerización también puede reducirse mediante el uso de un oligómero como bloque de construcción. [17]

Para cada monómero el E_{polym} y el control de deposición dependen de la concentración de éste: cuanto mayor sea la concentración, más rápido es el crecimiento de la película (en E_{polym} fijo o E_{polym} puede reducirse). El proceso está influenciado fuertemente por la elección del disolvente, por ejemplo, la oxidación de polipirrol en diferentes soluciones de acetonitrilo acuoso, da lugar a películas de polipirrol con propiedades marcadamente diferentes. La velocidad de polimerización

y las propiedades de la película también puede depender de la temperatura, pH, movimiento de la solución (con o sin agitación), y otros factores. ^[17]

Cual sea la forma de polimerización del polímero se recomienda un pH bajo para lograr un polímero conductor. Sin embargo, se debe tener en cuenta que se puede presentar degradación oxidativa por ejemplo en la polianilina, donde se puede producir p-aminofenol y p-benzoquinona.^[17]

El polímero se puede depositar por lo general en cualquier superficie del electrodo estable para su oxidación, ya sea platino, carbón vítreo, óxido de indio y estaño, recubierto de vidrio (SnO_2), oro, acero inoxidable, entre otros.

Es técnicamente más fácil obtener una película uniforme y bien adherida en un electrodo con un área de superficie pequeña (por debajo de 0.1 cm^2). Para la deposición de una película de propiedades ventajosas con un tamaño de aproximadamente 1 cm o mayor, se requiere tratar con cuidado por posibles pérdidas óhmicas significativas (preferiblemente, haciendo que la caída de potencial dentro de la solución sea idéntica para todos los puntos en la superficie del electrodo por la configuración geométrica adecuada de éstos) con variación de las condiciones de transporte de difusión a lo largo de la superficie (que afecta a la distribución de la corriente) con condiciones específicas de transporte cerca de la superficie de la solución/aire (como menisco, ondas capilares, etc.). En general, se produce un lento crecimiento de deposición con una formación de película uniforme.

El método electroquímico, además de su simplicidad de realizar, permite evitar agentes químicos adicionales (desde el oxidante, agentes adicionales, o catalizador) en el interior del polímero. Se le da al polímero la forma de una película en la superficie del electrodo, o una película independiente (por ejemplo, aplicaciones de membrana), mientras que las rutas químicas dan lugar a un polvo.

La forma de polvo del polímero es menos favorable para la mayoría de aplicaciones, por ejemplo, en catálisis es necesario la separación. El inconveniente de los polímeros depositados electroquímicamente es la insolubilidad en disolventes y su descomposición antes de la fusión (debido a la formación de un enlace químico entre las cadenas del polímero).

La morfología de la película depositada depende en gran medida de su espesor y las condiciones de reacción. El rápido crecimiento se convierte con frecuencia en forma de "coliflor" de la superficie externa. Una deposición más lenta (especialmente, en disolventes orgánicos) puede proporcionar capas muy planas para las películas con un espesor dentro de un rango submicrométrico. ^[8]

Una característica importante de la mayoría de los polímeros conductores electrodepositados es la estructura interna de la película en la cual existe una "capa compacta" (de un espesor aproximado de 10-30 nm) cerca de la superficie del

electrodo que evita la reacción de las especies de soluto en la superficie del electrodo. Fuera de esta capa, la película, presenta un sistema poroso.

En una eficiente polimerización las propiedades de una película depositada dependerá de diversos parámetros: la composición de la solución del monómero (disolvente, concentración del monómero, pureza), el sistema electroquímico (potenciodinámico, potenciómetro o galvanostático), serie periódica de potenciales, parámetros del sistema (catódica y límites potenciales anódicos, intensidad de corriente o potencial de deposición para sistemas estáticos), la presencia de componentes adicionales de solución (donantes de electrones, aceptores, agentes de coordinación, oxígeno), temperatura, condiciones hidrodinámicas (agitación o ausencia de tal) disposición de la celda (tamaño y material) y forma del electrodo de trabajo (material y tratamiento previo de su superficie).^[8]

2.6. Polianilina.

Una de las poliaminas más importantes es la polianilina, debido a sus propiedades eléctricas, su elevada estabilidad al aire y el ser un polímero flexible. Posee una variedad de aplicaciones, como su uso en: baterías, dispositivos informáticos, y el apantallamiento electromagnético.

La polianilina (PAni) llamado anteriormente “negro de anilina” fue sintetizada por primera vez en 1862, pero se empezó a investigar constantemente sólo a comienzos del siglo XX (Green y Woodhead, 1910). Este polímero se puede convertir en un polímero conductor por el dopaje.

En inicios de la década de 1980, PAni se consideraba como un polímero insoluble, debido al grado de solubilidad observado en algunos disolventes orgánicos. Experimentalmente se utilizaron algunos disolventes “poco comunes” tales como N-metilpirrolidona o sulfóxido de dimetilo (1988), pirrolidina o tripropilamina (1991), y algunos ácidos usuales como ácido sulfúrico concentrado y ácidos fuertes (1989), sin embargo, solo se pudo disolver PAni en una medida moderada. Estudios recientes han tenido éxito en la preparación de PAni en su forma conductora mediante el uso de ácidos protónicos denotados como $H^+(M-R)$, donde el contraion contiene un grupo R, que muestra fuerte compatibilidad con disolventes orgánicos no polares o moderadamente polares. La fundición del PAni es casi imposible debido a que la propia descomposición del polímero ocurre por debajo de su punto de fusión. [8]

En la actualidad la polianilina (PAni) se le ha dado una gran aplicación como base en materiales de desarrollo de sensores de pH, biosensores, baterías recargables, membranas, protección de la corrosión y revestimientos, esto se debe a que su anillo aromático, específicamente a sus dobles enlaces proveen una nube de electrones, junto con los que está rodeado el nitrógeno y hacen de este un polímero como un elemento conductor electrónico en alto grado, los hallazgos recientes demuestran también que PAni es un polímero flexible y es muy útil para múltiples aplicaciones, como por ejemplo: pantallas electroquímicas, condensadores, blindaje electromagnético, chips informáticos, etc. La perspectiva de PAni para múltiples aplicaciones en campos multidisciplinarios se basa en su estructura química ya mencionada y su capacidad de combinarse con facilidad con una amplia gama de metales, óxidos metálicos, sales metálicas e incluso con otros polímeros para hacer materiales compuestos. A pesar de la extensa bibliografía dedicada a la PAni, existen nuevos estudios centrados en el proceso de polimerización los cuales se reportan cada año. [3] [8] [17] [19]

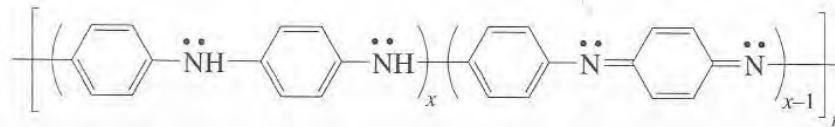


Figura 24. Polianilina forma generalizada, $(x-1)$ mide la función de las unidades oxidadas.

La síntesis de polianilina se puede realizar por métodos químicos y electroquímicos. Dentro de la síntesis electroquímica suelen emplear métodos galvanostáticos, potencioestáticos o potenciodinámicos.

Estos dos métodos generales de obtención del polímero, (vía química y vía electroquímica) fueron investigados por *Hatchett, Josowicz y Janata (1999)* para determinar cuál método produce un material estándar más reproducible y que pueda ser utilizado en aplicaciones ya mencionadas. Sin embargo, se encontró que la polianilina obtenida por vía química contiene una cantidad considerable de material soluble en agua, además de la formación de una cantidad de oligómeros de bajo peso molecular retenidos en el polímero, a su vez el uso de oxidantes trae problemas relacionados con el ambiente así mismo con la contaminación del producto; mientras que para el polímero desarrollado por vía electroquímica se obtiene un material de calidad, más homogéneo. ^[17]

La polimerización (vía química) en presencia de partículas de PANi preformado, se puede utilizar para obtener PANi fibroso. La oxidación electroquímica de la anilina puede producir PANi como polvo, película o fibras y tiene la ventaja de no requerir el uso de un agente oxidante o un estabilizador coloidal (ya que estos agentes o estabilizadores pueden contaminar a la PANi producido por el método químico oxidativo). El mecanismo de acoplamiento oxidativo varía de acuerdo con el método utilizado pero no hay acuerdo razonable que implique que el acoplamiento intermediario radical catión aminil se forme por la pérdida de un electrón a partir del par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno del grupo amino. Sin embargo, más adelante se tratara de dar un acercamiento a la obtención de la polianilina. ^[20]

PAni es insoluble en agua y precipita en forma de polvo; pero si se lleva a cabo en presencia de un estabilizante se observa una dispersión coloidal de partículas de está, respectivamente.

La síntesis electroquímica de compuestos basados con PANi y/o PANi se lleva a cabo generalmente en un medio acuoso de ácido protónico, se pueden lograr por cualquiera de los siguientes métodos:

- I. Galvanostático: corriente constante en el rango de 1-10 mA.
- II. Potencioestática: a potenciales constantes -0.7 a 1.1 V frente a SCE.

III. Barriendo el potencial: entre dos límites potenciales -0.2 V a 1.0 V frente SCE.

En la electrosíntesis de PANi, cual sea el método, se utilizaba con mayor frecuencia en metal inerte y electrodos a base de carbono, para producir películas adherentes directamente sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, durante muchos años se pensó que electropolimerización de PANi sólo podría lograrse en los metales inertes, pero en las últimas dos décadas se ha demostrado que se pueden emplear sustratos más activos, como el Ti, Cr, Al, Zn, latón, hierro y acero inoxidable. Es importante señalar que durante la electropolimerización de polímeros conductores sobre electrodos activos, los iones disueltos del sustrato pueden ser insertados en el polímero. [8]

En general, el uso de polímeros conductores sobre metales activos por medios electroquímicos requiere de potenciales positivos altos para formar los polímeros. Al mismo tiempo, para los potenciales superiores a 1 V, muchos de estos metales comienzan a corroerse rápidamente, lo que limita la formación de muchos polímeros conductores en sus superficies. Sin embargo, la incorporación de metales en los polímeros conductores mejora la transferencia de electrones a través de un mecanismo directo el cual mejora la conductividad y da una mayor estabilidad. [1][2][8]

Durante una polimerización electroquímica de PANi, una disolución acuosa acidificada de anilina se mantiene a un pH bajo para solubilizarla, en este medio la anilina existe como catión anilinio ($C_6H_5NH_3^+$). La oxidación del monómero de anilina genera la reacción de combinación radical y es controlada por difusión así se genera el catión radical en la superficie del electrodo. El proceso de formación de catión radical se considera que es la etapa determinante de la velocidad, a continuación sucede la eliminación de dos protones a través de un acoplamiento radical, después de lo cual el dímero u oligómero formado se somete a una oxidación adicional con anilina en el electrodo superficie, es decir; la propagación de la cadena prosigue con la oxidación tanto de la anilina dimérica y monomérica en la superficie del electrodo. La etapa más lenta en la polimerización de anilina es la oxidación del monómero de anilina para formar especies diméricas (es decir, p-aminodifenilamina, N,N'-difenilhidracina y bencidina). Los dímeros formados se oxidan inmediatamente y reaccionan con un monómero de anilina a través de una sustitución electrofílica aromática, seguido de una oxidación adicional y desprotonación. Este proceso continúa eventualmente hasta la formación de los compuestos basados en PANi y/o PANi. Finalmente, PANi se dopa (si así se desea). [8][20]

El tipo de electrodo y la solución de electrolito seleccionado son dos parámetros críticos para el crecimiento con éxito de polímeros conductores sobre los metales activos.

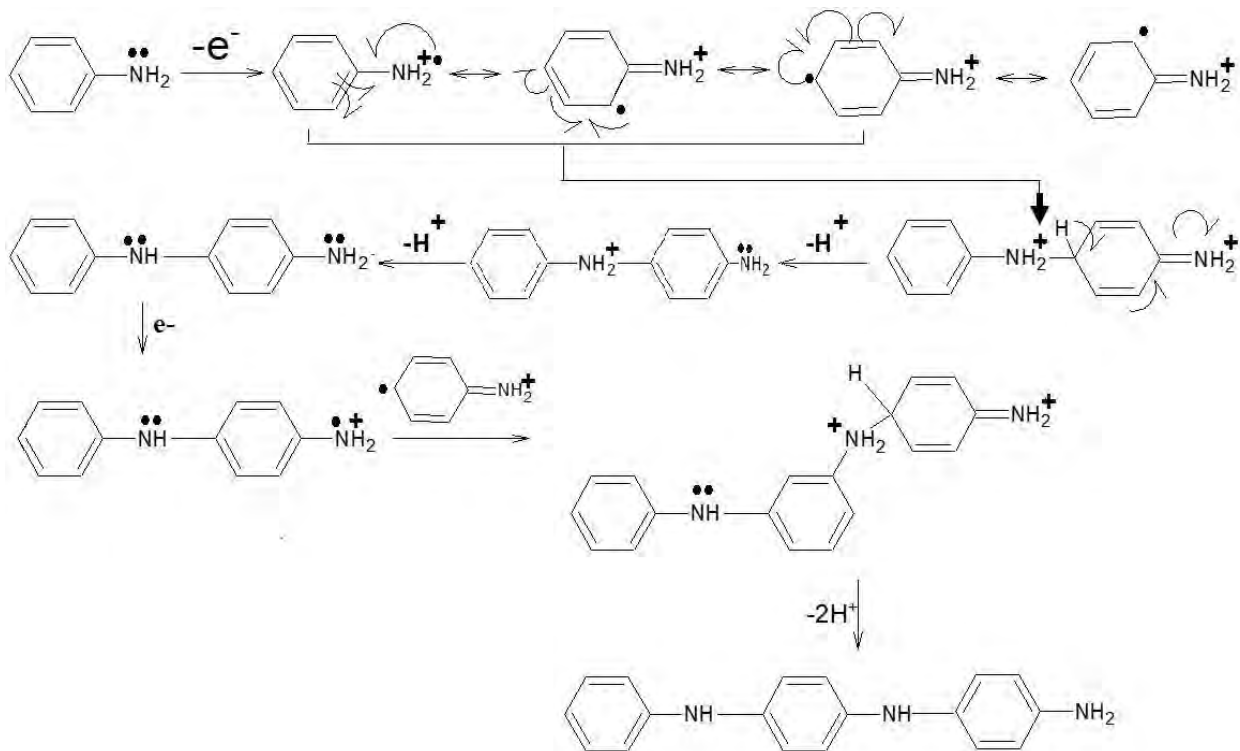


Figura 25. Mecanismo de reacción propuesto donde se observa la polimerización ocurre cuando se adiciona el radical carbono a un radical nitrógeno formado en la etapa de iniciación.

El crecimiento de PANi depende también de ser el mismo su catalizador.

PAni existe en tres estados de oxidación diferentes:

1. Leucoemeraldina: forma totalmente reducida en forma de amina ($x=1$), es decir; no tiene grupos oxidados, esta especie es una base muy reactiva, reacciona incluso con la mínima cantidad de oxígeno y es muy inestable con el medio ambiente.
2. Emeraldina: forma parcialmente oxidada, ($x=0.5$), es estable con el medio ambiente y no sufre ningún cambio en la estructura química en el almacenamiento prolongado.
3. Pernigranilina: forma completamente oxidada en forma de imina ($x=0$) la cual también es estable con el medio ambiente y la posterior oxidación es imposible.

El estado de la polianilina completamente oxidada y totalmente reducida no está en un estado de conducción. Ya sea con la típica oxidación química o electroquímica de la anilina, el proceso se lleva a cabo empezando por la forma del aislante eléctrico leucoemeraldina el cual por un proceso de oxidación se convierte a

emeraldina el cual es el conductor de electricidad, un segundo proceso de oxidación nos produce un nuevo material de aislamiento, pernigranilina. [8]

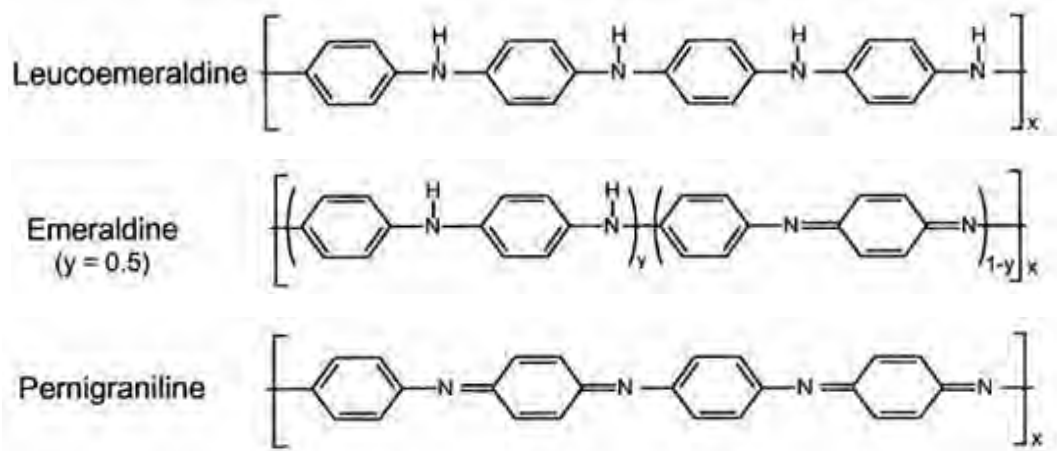


Figura 26. Estructuras Químicas de las diferentes formas de la Polianilina

Se muestra en la Tabla 3 la polianilina en sus diversas formas, cada uno con un nombre distintivo y color que representa los diferentes estados de oxidación.

Tabla 3. Color y conductividad eléctrica de diferentes formas de PANi.

Polímero	Color	Conductividad Eléctrica
Leucoemeraldina	Blanco/Amarillo claro	Aislante
Emeraldina Base	Azul	Aislante
Emeraldina Sal	Verde	Conductor ($10^{-4} - 10^2$ S/cm)
Pernigranilina	Púrpura/Morado	Aislante

Fuente: Abu, B.H., Sirajul, I., y Muhibur, R., (2013). "Polyaniline: A Fascinating Matrix for Composite Materials". Trends in Polyaniline Research. 150. [8]

La forma de emeraldina de PANi, referido con frecuencia como emeraldina base (EB) es neutral, y es por la protonación en los nitrógenos de imina con un ácido que se puede convertir en sal emeraldina (ES). El dopaje por protonación consiste en que los protones se añadan al enlace -N= mientras se conserva el número de electrones en la cadena del polímero. La forma de sal emeraldina de PANi es la que se basa en conductividad y electroactividad. Una disminución de la conductividad

de diez órdenes de magnitud se obtiene sólo por el tratamiento de la realización de emeraldina en un medio alcalino. Sin embargo, el número de electrones π permanecen constantes.

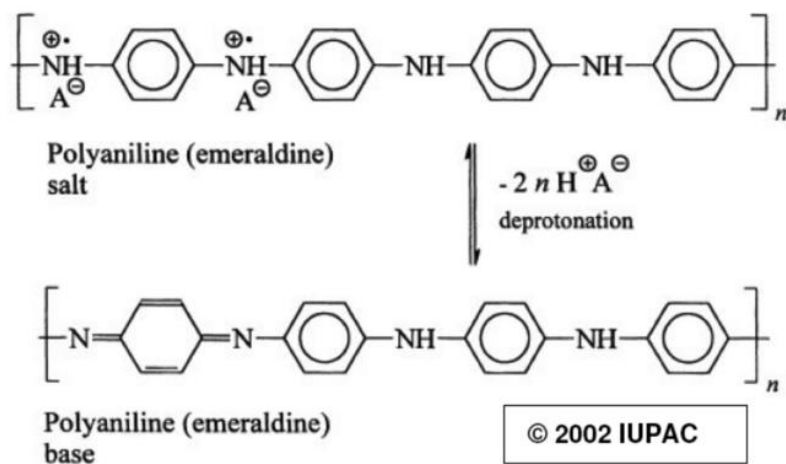


Figura 27. Protonación y desprotonación de la emeraldina y sus estructuras químicas.

PAni dopado o sin dopar se puede sintetizar en la exposición a un ambiente ácido. El tipo de mecanismo de dopaje se debe a la presencia del grupo $-\text{NH}$ de la cadena principal del polímero, la protonación o desprotonación provoca un cambio en la conductividad electrónica así como el cambio en el color. La anilina básicamente se somete a polimerización oxidativa, en presencia de un ácido protónico. El producto formado es un simple acoplamiento tipo 1,4 del monómero. La protonación induce a una transición de aislante a conductor, mientras que el número de electrones π (π) en la cadena se mantiene constante.

El dopaje presenta estados dentro de la brecha prohibida (gap). A medida que aumenta el nivel de dopaje, estos estados colapsan en una banda muy compacta y, por último el intervalo de banda desaparece, con lo que PAni tiene ciertas características metálicas en su naturaleza.

Como la base emeraldina (sin dopar) posee una normal conducción eléctrica como un compuesto orgánico, el dopaje mejora significativamente la conductividad eléctrica. Sin embargo, una configuración de este tipo no es alcanzable en las especies leucoemeraldina ni pernigranilina; incluso después del dopaje con ácido exhiben una baja conductividad casi nula.

En la Tabla 4 se muestra las propiedades de la emeraldina sal.

Tabla 4. Propiedades físico y químicas de la polianilina en su estado de emeraldina sal.

Parámetro	Valor
Apariencia	Polvo
Peso molecular	>1500
Tamaño de partícula	3-100 μm
Punto de fusión	$\sim 320^\circ\text{C}$ (no especificado)
Densidad	1.36 g/mL
Color	Verde
Reacción química	Ácido
Solubilidad	Insoluble en solventes orgánicos comunes
Conductividad eléctrica	Hasta 5 S/cm
Resistividad eléctrica	~ 0.2 Ohm.cm
Constante dieléctrica	-4.5×10^{-4}
Conductividad térmica	~ 0.5 W/m-k (30° - 140°C)
Difusividad térmica	~ 0.15 mm ² /S(30° - 140°C)
Temperatura de deflexión	$\sim 270^\circ\text{C}$

Fuente: Sujith, K., Asha, A. M., y Parvathy, S. (2013). "Electrospun nanofibers of polyaniline-carbon black composite for conductive electrode applications". Trends in Polyaniline Research. 183. [8]

Existen varios tipos de morfologías de compuestos de PANi tales como nanotubos, nanovarillas, nanofibras, granular, etc.

El procedimiento generalmente usado para la electrosíntesis de PANi es mediante la oxidación electroquímica con un procedimiento galvanostático o potencioestático en una celda con tres electrodos. Usualmente el oro, acero inoxidable, carbón, níquel, platino, titanio, se utilizan como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia los hay de calomel saturado (SCE) y plata (Ag/AgCl), la solución electrolítica se compone de diferentes concentraciones de anilina y diferentes concentraciones de dopantes de las cuales tenemos soluciones como H₂SO₄, NaClO₄, HClO₄+NaClO₄, ácido p-toluenosulfónico. Los materiales depositados se lavan con metanol, acetona y/o agua destilada para eliminar los monómeros sin reaccionar.

Los ácidos de Bronsted o dopantes inorgánicos son dopantes muy comunes para esta electrosíntesis.

Otro método clásico es la formación de la película electroquímica de PANi en metales activos donde se puede utilizar una solución de ácido oxálico para proporcionar tanto la acidez como la pasivación del metal activo. Esto permite que el polímero conductor crezca en el electrodo antes de que ocurra la disolución del electrodo. PANi electroquímicamente sintetizada y recubriendo una superficie de hierro o aluminio tiene un gran potencial para la sustitución de los tratamientos a base de cromato tóxico utilizado en la actualidad, y como el cromato ha sido incluido como peligroso para el medio ambiente y para la salud humana, parece ser una buena opción para evitar estos riesgos. Para aplicaciones antiincrustantes, existe el potencial para la realización de polímeros que sustituyan los inhibidores de los que actualmente se utilizan en varios sistemas de recubrimiento de protección que también son tóxicos y/o carcinogénicos.

Su electropolimerización ofrece la ventaja de ser capaz de controlar las propiedades químicas y físicas de los revestimientos formados sobre el metal, cambiando los parámetros electroquímicos (por ejemplo, el voltaje), a partir de una solución de monómero-electrolito. La deposición electroquímica en una superficie de electrodo también implica la oxidación del sustrato antes de la electropolimerización, incluyendo la formación de una capa pasiva sobre la superficie del electrodo. La película pasiva desempeña dos funciones importantes: la protección del electrodo contra la disolución, y el establecimiento de una superficie adecuada para la deposición del polímero conductor. Sin embargo, el aluminio y otros metales sufren a menudo corrosión localizada cuando se exponen a un entorno que contiene iones agresivos de cloruro. La electropolimerización se lleva a cabo mediante la aplicación de un potencial adecuado para que se produzca la oxidación del monómero, y posteriormente, los monómeros se enlazan formando el polímero del mismo modo que en la polimerización que se realiza por la vía química. [8]

2.6.1. PANi contra la corrosión. [8]

La corrosión de los metales es un problema grave en todo el mundo, el cual se extiende en todas las industrias. Se han utilizado pigmentos a base de óxidos de plomo y cromatos para la protección de aceros contra la corrosión y se han hecho muchos estudios utilizando polímeros conductores que son prometedores revestimientos para la protección de metales como el hierro, acero inoxidable, zinc, aluminio y otro metal oxidable.

En general, podemos considerar tres enfoques posibles para la protección de los metales de la corrosión:

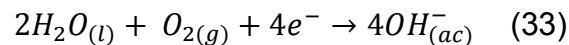
- 1) Modificación del ambiente al que está expuesto el material.
- 2) Métodos eléctricos de control.

3) Uso de recubrimientos protectores.

Uno de los métodos más utilizados para la prevención de la corrosión es proteger la superficie del metal con un recubrimiento, sin embargo, muchas de estas capas contienen materiales tóxicos y peligrosos para el medio ambiente.

Ejemplos de recubrimientos metálicos podríamos mencionar que se aplican por electrodeposición, anodizado, inmersión en caliente, y la deposición de vapor sobre la superficie del metal. También existen recubrimientos inorgánicos que incluyen óxido, fosfato, cromato, fluoruro, u otros compuestos inorgánicos, así como revestimientos cerámicos, tales como carburos y siliciuros.

Los recubrimientos orgánicos son otra clase de recubrimientos que se aplican como una barrera relativamente delgada entre el material de sustrato y el medio ambiente. Estos recubrimientos consisten en pinturas, lacas, barnices y revestimientos similares que protegen las grandes superficies de los metales que cualquier otro método para combatir la corrosión. Los recubrimientos orgánicos proporcionan una barrera que inhibe la penetración de especies ambientales agresivas. El objetivo principal de estos recubrimientos es prevenir la reacción catódica:



La cual ocurre por debajo del revestimiento. Pero, con el tiempo el revestimiento de barrera puede fallar debido a la exposición prolongada al entorno corrosivo. Estos recubrimientos orgánicos pueden desarrollar corrosión que se inicia desde puntos débiles y luego se convierte en ampollas y picaduras. Por lo tanto, debido a la separación de revestimiento orgánico en la interfaz del sustrato, la delaminación (descarapelar) se lleva a cabo y la propiedad de barrera del revestimiento falla.

Por lo tanto, es necesario aumentar la vida útil de los revestimientos orgánicos a través de tratamientos previos de la superficie de metal. En algunos casos el uso de fosfatos, cromatos y óxidos extenderán la vida útil de los revestimientos de barrera a través de una mejor adhesión de los recubrimientos sobre el sustrato metálico. Sin embargo, debido a efectos cancerígenos como el del cromo hexavalente, se necesitan recubrimientos orgánicos alternativos para eliminar el cromo del medio ambiente y proteger la salud humana.

Un recubrimiento anticorrosivo ideal debe ser libre de agujeros y proporcionar una excelente resistencia a la corrosión en ambientes agresivos. La forma más común para evitar que un metal lo ataque la corrosión es proporcionar un revestimiento impermeable sobre dicho metal. Si un recubrimiento de barrera perfecta se aplica a la superficie del metal, entonces ni el oxígeno ni el agua pueden llegar a su superficie y se evitará la corrosión. Pero, por desgracia la mayoría de los revestimientos no son sistemas de barrera perfectos, y todos los recubrimientos finalmente fracasan debido a los agujeros existentes en el revestimiento o la difusión

de oxígeno y agua pasan a través de él. Por esta razón, es muy deseable encontrar un método de protección contra la corrosión que implica técnicas tanto químicas y electroquímicas, tales como inhibidores químicos, protección catódica, y la protección anódica. Los polímeros conductores capaces de proporcionar los tres tipos de protección contra la corrosión son materiales deseables para inhibición de tal. Otro requisito es una buena adhesión con el sustrato de interés por parte del polímero.

Es por eso el uso de polímeros conductores como la polianilina para atacar este problema.

El uso de polímeros conductores de protección contra la corrosión se sugirió por primera vez por MacDiarmid en 1985, y luego por Ahmad junto con MacDiarmid en 1987. Sus investigaciones mostraron que PANi electrodepositada sobre acero pasivado en un fuerte ambiente de ácido da una protección mejorada a la corrosión del metal. La deposición de polímeros conductores sobre materiales susceptibles a la corrosión, puede inhibirla. Este hallazgo abre la nueva área en los métodos de protección contra la corrosión.

A menudo los polímeros conductores exhiben una capacidad de autosanación, en la reconstrucción de sus propiedades y su electroactividad que puede reparar defectos artificiales como arañazos o picaduras en el sustrato contra un reactivo corrosivo. Además, las propiedades redox de los polímeros conductores desplazan el potencial del sustrato original a un valor en la que se reduce la velocidad de corrosión.

PAni utilizado como un pigmento en un sistema de revestimiento mejora la resistencia del metal contra la corrosión y proporciona un recubrimiento no tóxico que ha atraído la atención en el campo de los recubrimientos como un paso hacia un sistema ideal marino y automotriz en prevención de las incrustaciones y la corrosión.

La polimerización electroquímica para obtener una matriz de nanofibras altamente ordenadas de PANi ha sido depositada en ánodos de óxido de aluminio. Las propiedades electroquímicas de las nanofibras de PANi obtenidas en técnica de voltametría cíclica donde se mostró que las nanofibras de PANi son de un buen arreglo y uniformes. El resultado de estudios de voltametría cíclica mostró que la oxidación del PANi se produce en el rango de potencial de 1.0-1.2 V y la reducción se produce en el rango de 0.2-0.8 V.

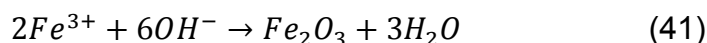
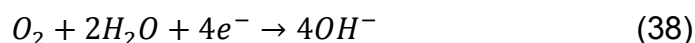
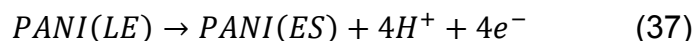
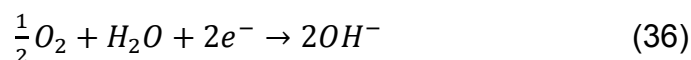
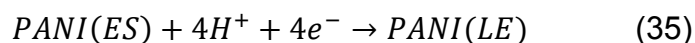
Cuando la película de PANi se dopa con cloruros, tiene una mejor adherencia al sustrato, menos porosidad y una deposición más uniforme, estas películas han sido preparados a partir de ácido clorhídrico (HCl) utilizando el método potenciostático. Al igual estas películas fueron depositadas mediante voltametría cíclica, potenciostáticamente y por técnicas galvanostáticas sobre el electrodo de hierro a partir de soluciones acuosas de ácido oxálico con un buen resultado.

La realización de un polímero depositado electroquímicamente sobre diversos sustratos metálicos, tales como hierro, han mostrado cierta eficacia contra la corrosión con PANi dopada. La pasivación de metales oxidables antes de la electropolimerización es necesaria para obtener una adherencia adecuada de la película PANi.

Los derivados de polianilina y polianilina sola se laboran fácilmente en electrodos metálicos activos con una elección adecuada de electrolito. Algunos de los disolventes más adecuados actualmente incluyen el acetonitrilo, benzonitrilo, y tetrahidrofurano. Además, existen reportes que PANi obtenido electroquímicamente con ácido oxálico en hierro forma una capa de complejo de oxalato de hierro que inhibe la disolución del metal y facilita el crecimiento de polianilina, de igual forma se obtiene capas de PANi adherentes y protectoras sobre el hierro a partir de una solución de ácido fosfórico, gracias a la formación de fosfato de hierro estable.

Esto se confirma con estudios de DeBerry (1985) donde encontró que la polianilina electrodepositada sobre acero pasivado en un medio ácido fuerte permite protección anódica (DeBerry, D. 1985). Observándose el mecanismo de protección de acero por el PANi debido a la formación de una capa pasiva de óxido de metal sobre la superficie de acero (Wessling, B. 1994). Investigaciones con microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) revelaron que la capa de óxido formada entre el revestimiento de PANi y la superficie de acero se compone de Fe_3O_4 y $\gamma-Fe_2O_3$ (Wessling, B. 1996). La capa depositada de polianilina dopada sobre la película de óxido de metal pasivo puede sufrir transferencia de electrones con el metal. Esta transferencia de electrones puede ser el responsable de la capacidad de la polianilina para mantener la pasividad del acero (Skothen, T.A. 1998).

Se sugirió que la formación de la capa de óxido sobre la superficie metálica podría ser debido a una reacción redox catalítica de la PANi (Wessling, B. 1994). La secuencia de la reacción responsable del proceso de pasivación y la formación de la capa de óxido se presenta a continuación:



El hierro se oxida por la sal emeraldina formada de la polianilina (PAni, ES), la cual se reduce a la forma de sal leucoemeraldina de polianilina (PAni, LE), a continuación el Fe (II) se oxida adicionalmente por oxígeno a Fe (III), el oxígeno también re-oxida a la forma leucoemeraldina y regresa a su estado de emeraldina, la cual permite continuar con la pasivación, por lo tanto PAni está actuando como su propio catalizador. PAni actúa como un catalizador, lo que explica la baja concentración de polímero conductor requerido para proteger la superficie del metal.

El cambio de color de la polianilina después del contacto con hierro en presencia de agua va desde el verde a amarillo debido a la reducción de la polianilina partir de la sal emeraldina a la sal leucoemeraldina. Finalmente, el óxido férrico formado en la superficie del metal actúa como una capa de pasivación. Por lo tanto, la naturaleza catalítica de la polianilina permite aplicar pequeñas cantidades de polímero a la superficie del metal y producir una capa sustancial de óxido de metal. La polianilina tiene la capacidad que al oxidarse por el aire promueve la protección contra la corrosión, incluso cuando existen rasguños en la capa protectora. Cuando el sustrato está expuesto a un ambiente corrosivo y confiere cualquier daño en el sistema de revestimiento, las propiedades de sacrificio del polímero conductor inhibirían el proceso de corrosión y con ello protegerá la estructura de un deterioro acelerado.

Existen estudios de otros recubrimientos de PAni con propiedades anticorrosiva pero mezclado con compuestos de nylon sobre el acero donde se confirma la pasivación del metal y el mecanismo de formación de una capa delgada, compacta y adherente de Fe_2O_3 en la interfase metal/recubrimiento. Por otra parte, los estudios sobre la polianilina dopada mostraron que la corrosión es impedido por el campo eléctrico generado, lo que restringe el flujo de electrones desde el metal al exterior especies oxidantes.

Para aumentar la eficacia de la polianilina como revestimiento anticorrosivo sobre metales, especialmente propiedades mecánicas se pueden mezclar con otros polímeros aislantes o por aplicación de una capa superior sobre el revestimiento de polianilina pura.

En general los inhibidores de la corrosión físicamente y químicamente son adsorbidas sobre la superficie de un metal formando una capa de adsorción que funciona como una barrera que protege al metal. Durante la adsorción química, un inhibidor orgánico mediante la transferencia de electrones de los compuestos orgánicos forma un enlace covalente coordinado y como resultado se forma un efecto quelato sobre una superficie metálica.

Los compuestos orgánicos, que contienen grupos funcionales electronegativos y electrones π en sus enlaces dobles, triples o conjugados, suelen ser buenos inhibidores. Los heteroátomos, tales como azufre, fósforo, nitrógeno y oxígeno que

tiene pares de electrones, junto con anillos aromáticos en su estructura son los principales centros de adsorción que se pueden encontrar y los hay como pirrol, piridina, anilina, y sus derivados. El modo de inhibición exhibida por estas pequeñas moléculas cuando se disuelven en ambientes corrosivos es la absorción y el efecto quelante para los átomos de hierro expuestos en la superficie del metal. Este proceso de absorción cambia las propiedades redox de la superficie del metal así como la protección del contacto con electrolitos y retardar las reacciones de transferencia de electrones.

La disponibilidad de electrones π en polianilina, así como la existencia del grupo NH_2 permiten ser un buen inhibidor de la corrosión. La corrosión de acero inoxidable por depósito de polianilina sumergidos con algún halógeno muestran que estos polímeros tienen un buen rendimiento de protección para la corrosión debido a las propiedades de barrera de protección y anódicos en una solución de HCl.

Una película se absorbe como un inhibidor sobre la superficie del metal la cual es responsable del retraso del ataque de metal por el ambiente corrosivo. Este inhibidor es probablemente una especie de tipo anilina-haluro, la anilina inhibe principalmente la reacción catódica, mientras que los iones haluro parecen inhibir fuertemente la reacción anódica. La correlación estructura-inhibición indica que la sustitución del cloro en el anillo de anilina aumentó la eficiencia de inhibición. La densidad de electrones π es relacionada con la capacidad de protección. También, las anilinas N-sustituidos pueden actuar como inhibidores de la corrosión en ácido clorhídrico.

De igual modo, PANi se utilizó con éxito como aditivo anticorrosivo para modificar la formulación de revestimientos y pinturas orgánicas convencionales en concentración muy baja. La propiedad anticorrosiva de una mezcla de polímeros de PANi dopado con canforsulfonato o fenilfosfonato y poli-(metacrilato de metilo) fue usada como un revestimiento sobre el hierro y mostraron que el mecanismo de protección de estas mezclas es un mecanismo de dos pasos. En primer lugar, se lleva a cabo una reacción redox entre el hierro y PANi la cual conduce a la reducción de PANi y la liberación de aniones. Entonces, los cationes de hierro forman un complejo de pasivación con el anión dopado de PANi con canforsulfonato o fenilfenato. Este complejo, actúa como una segunda barrera física la cual evita la penetración de iones agresivos. Por lo tanto, la naturaleza química del dopante es un factor clave que determina las propiedades protectoras de los recubrimientos que contienen polianilina. Cuando se produce un daño en el recubrimiento polimérico, los aniones como consecuencia de la reacción redox entre hierro y PANi son liberados. Por lo tanto, se puede concluir que PANi es una pintura y el anión inteligente un depósito, que puede liberar aniones de una manera inteligente cuando se produce el daño en la superficie del recubrimiento.

Existe una conversión de la base emeraldina a la forma de sal emeraldina de PANi producida en la interfaz de un metal en la cual sucede una interacción ácido-base con algún óxido hidratado que se encuentre en la superficie la cual se cree que

también mejora la protección contra la corrosión. Las propiedades anticorrosivas de la polianilina es independiente del nivel de dopaje, y PANi totalmente sin dopar como recubrimiento en su forma de base emeraldina es igualmente capaz de pasivar el sustrato del metal.

El mecanismo de inhibición de corrosión para la PANi es de naturaleza electroquímica que dota la capacidad de curar las superficies metálicas antes de que la corrosión ocurra por picaduras. La protección electroquímica es causada por el aumento del potencial de corrosión y la formación de una capa pasiva protectora sobre la superficie de metal debido a las propiedades catalíticas redox de PANi.

El recubrimiento de PANi en aluminio ha resultado una síntesis fácil, muy estable al aire y se ha considerado para una gama de aplicaciones ya sea en otros metales, debido a las propiedades anticorrosivas, antibacterianas y antiincrustantes de las películas.

Estas propiedades de protección contra la corrosión de las películas, se han estudiado tanto en la forma dopada y sin dopar en depósitos en aleaciones de aluminio AA3003 y AA 2024-T3, en ellas se observa que cuando se exponen a un ambiente de cloruros, los revestimientos son eficaces para la disminución del ataque corrosivo.

Este recubrimiento facilitó la extracción del cobre de la superficie en la aleación AA2024-T3, con lo cual disminuyó el acoplamiento galvánico entre el aluminio y este metal; de tal forma que se redujo la velocidad de corrosión. Para este estudio se sugiere que una capa de la base emeraldina (EB) promueve la actividad de los protones del ambiente y retrasa la acidificación local y su deterioro.

Los aniones dopantes asociados con la película de PANi también pueden desempeñar un papel importante en la determinación del nivel de protección de la corrosión proporcionada a las aleaciones de aluminio, ya que actúan como inhibidores.

Sin embargo, existen limitaciones para los diferentes tipos de aluminio, debido a su composición variable y que difieren en su rendimiento por lo cual se vuelve un tanto difícil lograr la formulación ideal que podría aplicarse a todos los grados de aluminio. Estos revestimientos ahora revelan nuevas propiedades que llaman la atención de los investigadores, tales como antiestático y antibacterianas.

Se espera que teniendo un revestimiento de PANi como línea final para cualquier metal para una buena protección, pero podemos encontrarnos con otro revestimiento como base la cual también es muy importante. Por ejemplo, se observó un excelente efecto antiincrustantes cuando la base era también recubierta en el zinc. Estudios demostraron esto, con PANi dopado con ácido p-docecilbencenosulfónico (DBSA) y con recubrimientos de poliuretano como base, donde se obtiene una protección contra la corrosión pero que a su vez proporciona

un efecto antiincrustante considerablemente útil debido por la transferencia de electrones que hay entre el recubrimiento conductor y la base.

El uso de una capa encima de PANi por ejemplo, un acabado de epoxi funciona principalmente con el fin de proteger aún más el revestimiento de PANi y proporcionar una barrera adicional contra la corrosión, PANi se utilizó como pigmento inhibidor de corrosión en una matriz de epoxi. Su estudio reveló que PANi como pigmento en pintura mostró una protección aceptable contra la corrosión de acero en solución de cloruro sódico 3.5%.

También se utilizó PANi en diferentes formas conductoras que fueron proyectados en acero dulce y luego sumergidos en el mar para evaluar su efecto antiincrustante.

Este revestimiento de PANi fue dopado con ácido clorhídrico y con una capa de epoxi el cual se probó en agua de mar durante dos semanas pero el efecto antiincrustante no era tan bueno. Esto puede explicarse ya que hubo un cambio de la conductividad eléctrica del dopado, debido a la naturaleza alcalina del agua de mar que oscila en un valor de pH 8, el cual es un pH ideal para crecimiento de organismos, y por lo tanto la conductividad del PANi disminuye con el tiempo de inmersión. La conductividad eléctrica del PANi dopado (PANi-HCl) cayo bruscamente de $5 \text{ a } 10^{-6} \text{ S/cm}$ después de 8 semanas, sin embargo PANi dopado con DBSA permaneció estable a lo largo y con sus propiedades antiincrustantes. Se indicó que el recubrimiento PANi-DBSA era eficaz como un revestimiento antiincrustante durante al menos dos meses. Y aunque este período no es lo suficientemente largo para aplicaciones reales es muy prometedora su aplicación.

Un método de preparación de PANi para revestimientos sin alterar el polímero, es simplemente crear una mezcla, la cual podría combinarse las propiedades de dos componentes sin interacciones químicas, y añadirlo al revestimiento global, es decir la conductividad eléctrica del PANi se puede proporcionar junto con las propiedades físicas y mecánicas de otro polímero.

Ejemplo de estas mezclas, tenemos las mezclas de PANi con resinas convencionales, las cuales ofrecen una protección a la corrosión e incrustaciones, demostrado en la presencia de PANi con resinas de poliuretano, el cual protege de la corrosión al acero.

Investigaciones llevaron a cabo dispersiones de poliuretano a base de agua como matriz de polímero y con PANi dopado con DBSA con el propósito de combinar la conductividad eléctrica de la especie PANi-DBSA con las propiedades físicas y mecánicas del poliuretano a base de agua se crea un recubrimiento superior que podría reemplazar los revestimientos actuales. Por esta razón se eligió el poliuretano debido a su versatilidad y su amplia gama de propiedades, en las que incluye la resistencia al desgaste, la seguridad en su manejo, resistencia al impacto, flexibilidad a baja temperatura y una capacidad para ser aplicada a numerosos sustratos. DBSA se seleccionó debido a la capacidad de dopante para proporcionar

un ácido protónico y para actuar como un agente tensoactivo. Además el dopado con DBSA tiene muchos donantes de protones y también aceptores de protones en su estructura principal, que pueden crear tipo de uniones de hidrógeno con el poliuretano.

La protección contra la corrosión de PANi no dopado en acero y acero inoxidable en sistemas fríos se ha relacionado con la transferencia de carga que ocurre desde el metal al polímero, lo que lleva a la formación de una capa pasiva sobre el sustrato de los aceros que consiste en Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.6.2. PANi como material para supercondensadores.^[8]

A raíz del aumento de la contaminación y el agotamiento de las reservas de petróleo, la necesidad de que los supercondensadores como fuentes alternativas de alta potencia han estado ganando impulso en la última década. Compuestos de PANi con diferentes materiales se han considerado como los materiales más prometedores para electrodos en los supercondensadores redox debido a sus características distintivas de vías conductoras, interacciones de superficie, dimensiones a nanoescala y la facilidad de síntesis. PANi y nanopartículas de oro son un excelente dispositivo de memoria digital no volátil y nanocompuestos de PANi y Cu-ZnO exhiben una destacada acción en la actividad antibacteriana.

Los supercondensadores, también llamados ultracondensadores o condensadores electroquímicos de doble capa, son un sistema de almacenamiento de energía electroquímica ideal, tanto para el almacenamiento rápido y liberación de energía. En comparación con la de las baterías, la densidad de energía de supercondensadores es mucho menor.

Los supercondensadores se pueden clasificar en dos tipos principales basados en el material del electrodo activo utilizado:

- a) Un condensador electroquímico de doble capa que consta de un electrodo de carbono y,
- b) Pseudocapacitor o un condensador redox el cual ocupa un óxido de metal o de polímeros conductores.

Entre estos materiales electroactivos, los polímeros conductores son materiales prometedores para supercondensadores, debido a que estos materiales cuentan con una alta capacidad específica, una conductividad razonable, propiedades

redox, todo esto ofrece un comportamiento de capacitancia, también su estabilidad en el medio ambiente es otro punto a su favor y la calidad ecológica.

Cuando la oxidación se lleva a cabo, los iones de la solución se transfieren a la cadena principal del polímero, y cuando se produce la reducción, los iones son liberados en el electrolito. Estas reacciones redox en el polímero conductor se producen a través de todo su volumen, no sólo en la superficie. Debido a que la carga y las reacciones de descarga no implican alteraciones estructurales, tales como cambios de fase, los procesos son altamente reversible y el mecanismo correspondiente es de la siguiente manera (Figura 27). La cadena principal de los enlaces π conjugados del polímero proporciona un ambiente perfecto para la incorporación de un número de compuestos orgánicos e inorgánicos para producir materiales híbridos funcionales.

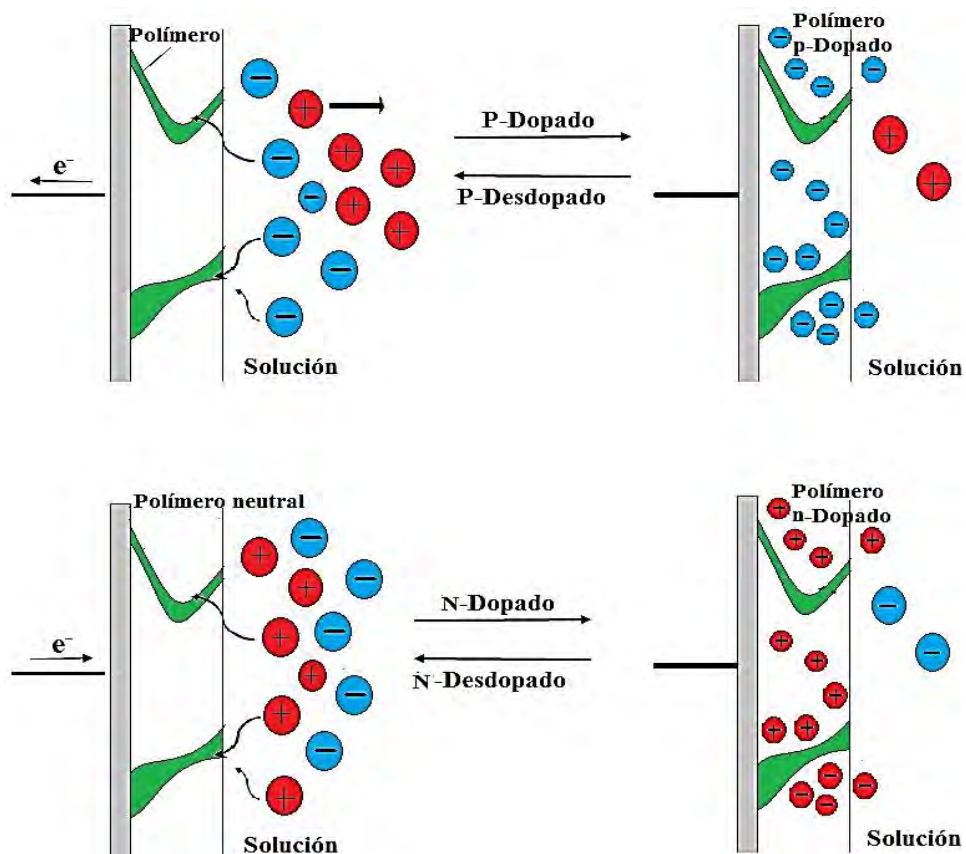


Figura 27. Mecanismo de carga en un polímero conductor.

El polímero conductor puede ser p-dopado con aniones cuando se oxida y n-dopado con cationes cuando se reduce.

Algunos de los polímeros conductores utilizados en el estudio supercapacitor se muestran en la Figura 28.

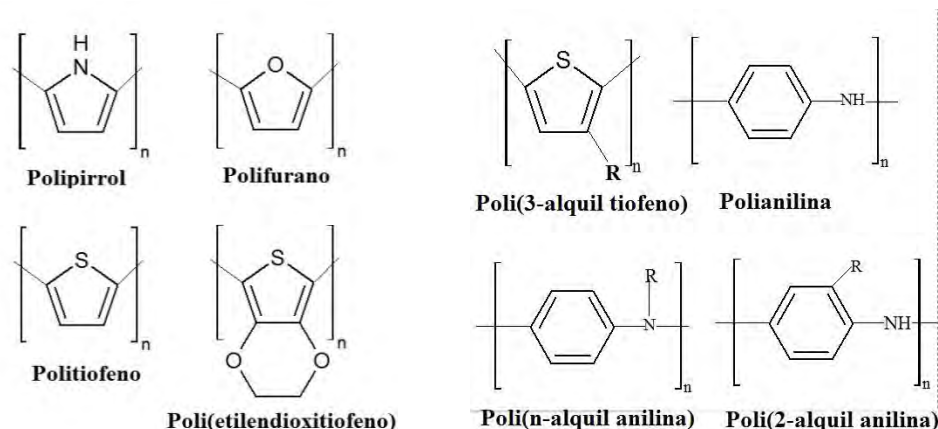


Figura 28. Candidatos representativos de estructuras de polímeros conductores

Entre los polímeros conductores, PANi ha sido estudiada para su aplicación como supercapacitor.

En este caso, la polianilina sintetizada por método químico posee ventaja sobre el electroquímico, ya que en este último la producción de una película con espesor por encima de 100 μm ya no es posible.

Sin embargo, a esto se sintetizó PANi por el método electroquímico en electrodo de acero inoxidable con un área de 24 cm^2 el cual el depósito correspondía a una cantidad de PANi sobre el electrodo se encontró que era de 2.74 g. El supercondensador fue montado en un recipiente de polipropileno por el apilamiento de una serie de electrodos de PANi en un medio ácido. Esta serie de electrodos son utilizados unos como terminal positivo y terminales negativas, lo cual dicho sistema fue un éxito.

2.6.3. PANi como sensor de gases. ^[8]

Las propiedades eléctricas y ópticas de PANi pueden cambiar de forma reversible por un proceso de dopado-desdopado. Esto ha sido explotado para el uso de nanoestructuras de PANi y los compuestos generados se utilizan para sensores químicos, sensores ópticos y biosensores. Gases como HCl, NH_3 , NO, H_2S , etanol, gas licuado de petróleo, etc., han sido detectados por sensores basados en nanofibras de PANi, los cuales suelen mostrar una mayor sensibilidad y menor tiempo de respuesta debido a áreas superficiales superiores.

El fenómeno de dopado-desdopado hace a la polianilina y sus híbridos muy adecuado para aplicaciones de detección. Pero la capacidad de baja

procesabilidad, baja insolubilidad en disolventes comunes y las propiedades mecánicas pobres de la PANi dan obstrucciones en la preparación de elementos de detección. Con el fin de superar estos problemas siempre se prefiere la encapsulación de polianilina con entidades inorgánicas u otros. La incorporación del metal, óxido de metal, los nanotubos de carbono y los nanomateriales de grafeno con diferentes formas, podrían mejorar eficazmente las propiedades eléctricas, ópticas y dieléctricas de los materiales compuestos de polianilina.

Una variedad de sensores de gas basados en PANi han sido reportados en la literatura. Y nanoestructuras de PANi tales como nanocables, nanofibras y nanovarillas han sido probados y demuestran una gran promesa como sensores químicos. Este resultado de PANi se debe a su gran área superficial que existen en tal y sus pequeños diámetros que facilitan la rápida difusión de las moléculas de gas.

Se han fabricado sensores de humedad con base de nanofibras de PANi los cuales tienen un comportamiento de manera muy diferente a los sensores basados en polímeros conductores convencionales. A menor humedad relativa (HR) se observa una disminución de la resistencia eléctrica. A mayor HR, el hinchamiento del polímero ocurre causando una respuesta inversa, es decir, un aumento en la resistencia. Este comportamiento peculiar se ha creído que es debido a la distorsión de la nanoestructura como la consecuencia de la absorción de moléculas de agua y esto se ha confirmado por espectroscopia de infrarroja (IR) que se produce un exceso de absorción de agua y se produce un cambio en el estado de oxidación del polímero.

Otras de las técnicas para obtener PANi para sensores es el desarrollo de una técnica en base a irradiación ultravioleta (UV) en una solución acuosa precursora para obtener las películas delgadas de nanofibras de PANi en un solo paso, el cual se ha llevado a cabo con éxito en un solo recipiente. Dicha técnica puede ser aplicada para la fabricación de sensores debido al crecimiento de nanofibras en electrodos interdigitados. En este método, se ha hecho hincapié de que los sensores preparados están listos para funcionar tan pronto se complete la polimerización, y no hay pasos de procesamiento adicionales.

La mayoría de los sensores de PANi se preparan por dopaje de ácidos protónicos y ácidos de Bronsted o nanopartículas orgánicos/inorgánicos.

2.6.4. Como transistores y diodos. [8]

Cuando el polímero formado de PANi está altamente organizado adquiere la propiedad para ser usado como emisor de luz de diodos, emisión de campo y pantallas electrocrómicas. Compuesto de nanofibras de PANi con poli(óxido de etileno) tienen un efecto de transistor de campo (FET). Al igual nanoestructuras de PANi se han utilizado en dispositivos electrocrómicos debido a su potencial de cambiar de color bajo un potencial aplicado.

2.6.5. PANi sugerido para la Industria Automotriz. [21]

Antes del proceso de cataforesis para la deposición de pintura de un automóvil se utilizan tratamientos de conversión como la fosfatación o el cromatado. Desafortunadamente, estos tratamientos tienen un fuerte impacto ambiental y las regulaciones internacionales contra la contaminación pueden restringir su uso en un futuro. La electrodeposición de polímeros conductores sobre metales oxidables puede ser un tratamiento alternativo para la industria automotriz, ya que es barato al igual que podría tomar ventaja sobre los baños de electrodeposición que se utilizan en la industria y reducir la contaminación global, así mismo estos recubrimientos orgánicos tienen similares propiedades que los inorgánicos y a su vez poseen una buena adherencia que permitirá las capas de pintura subsiguientes dando lugar a una mejor resistencia frente a la corrosión del metal pintado.

Además los recubrimientos orgánicos (polímeros conductores) deben ser realizados en un baño de electrodeposición acuoso con el fin de minimizar el impacto ambiental. Este proceso cuenta con varias ventajas, entre ellas encontramos las más importantes: debido a las propiedades conductoras del material y las capas gruesas que son generados en un corto tiempo; pueden constituir una barrera física hacia corrosivos ya que estos polímeros llevan grupos polares o pueden ser dopados con aniones específicos, actuando como inhibidores y cambiar el potencial del material de revestimiento a un valor en el que se reduzca la velocidad de corrosión del metal subyacente.

El proceso de fosfatación es un tratamiento de conversión del metal donde es atacado para formar una capa microcristalina inorgánica de fosfato. Sin embargo, debe activarse el metal previa la fosfatación para incrementar el número de lugares activos en la superficie donde se forma el cristal, posteriormente se sumerge la carrocería en un baño compuesto principalmente por ácido fosfórico, fosfatos primarios de zinc o hierro y aditivos a una temperatura de 40°C y 60°C en un lapso de 90-180 segundos. Este tratamiento puede realizarse mediante pulverización. Esta capa es insoluble y eléctricamente aislante por eso se protege frente a la humedad y corrosión.

Sin embargo, para llegar a un buen rendimiento el proceso de fosfatación se aplica en diferentes etapas de los cuales existen sistemas de tres etapas (fosfatación de hierro) o incluso sistemas de siete etapas (fosfatación de zinc). Tales sistemas combinan en dos fases principales, una fase de limpieza y una fase de fosfatado e incluso en sistema de cinco etapas se añade un sellado.

Uno de los principales problemas de ambos baños de fosfato de zinc y de hierro es el monitoreo regular, el mantenimiento de los baños en las diferentes etapas, así mismo la generación extra de baños acuosos para cada etapa, con el fin de asegurar que la formulación química en términos del pH y las concentraciones de agentes químicos estén dentro de los límites de funcionamiento. Además la temperatura del baño tiene un fuerte impacto sobre la reacción química y la calidad de la capa de fosfato.

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA.

3.1. Materiales.

Tabla 5. Lista de material, equipo y reactivos utilizado en la electrosíntesis de Polianilina.

Material	Aparatos	Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> • Matraces volumétricos de 100 mL. • Matraces volumétricos de 50 mL. • Vasos de precipitados. • Espátula. • Caimanes eléctricos. • Lijas de agua #120. • Jeringa de vidrio de 5 mL. • Septas 24/40. • Globos convencionales. • Ligas de hule. • Tres electrodos: • Electrodo de trabajo: láminas de acero dulce (Hierro), • Electrodo de Referencia: calomel. • Electrodo auxiliar: acero inoxidable; los cuales se colocaron en una celda electroquímica (envase convencional de vidrio o vaso precipitado). 	<ul style="list-style-type: none"> • Equipo de destilación KugelRohr (Sigma Aldrich). • Fuente de alimentación Extech Instruments #382213. • Balanza analítica BOECO Germany, precisión ± 0.001. • Horno de secado HD-48. Riossa. • Espectrómetro Magna IR Nicolet 560. 	<ul style="list-style-type: none"> • Anilina grado reactivo 99.9% (Baker). • Ácido oxálico grado reactivo (Mallinckrodt). • Ácido clorhídrico. • Etanol absoluto. • Hidróxido de sodio 98.3% (ACS). • Nitrógeno en estado gaseoso

3.2. Metodología.

Limpieza del electrodo de trabajo:

Se cuenta con láminas de acero dulce (placas de hierro) con una medida de 1x9 cm, las cuales se sumergen en ácido clorhídrico para quitar el exceso de óxido, posteriormente se lijan tratando que el metal quede con el menor óxido posible, enseguida se coloca en un baño de etanol absoluto, se toman las láminas con guantes para evitar que se ensucien nuevamente.

Dichas placas se colocan en la estufa por un lapso de 15-20 minutos a una temperatura de 50-65°C para quitar todo el exceso de humedad (no se debe exceder temperaturas altas, ni tiempo porque los metales también se oxidan cuando están en ambientes de alta temperatura) se dejan enfriar y se pesan, repitiendo 3 veces la pesada para evitar errores.

Electrosíntesis:

Se adapta una celda electroquímica con un vaso de precipitado o envase de vidrio convencional donde se encuentren los tres electrodos. Se diseñaron diferentes sistemas variando parámetros importantes como:

- Tiempo-Voltaje.
- Concentración.
- Distancia entre electrodos.

Para todos los sistemas primero se adiciona la solución de ácido oxálico en el interior y posteriormente la anilina.

En primer lugar se realiza un sistema tentativo con las concentraciones definidas por los autores del artículo mencionado "*Electrodeposition of protective polyaniline films on mild Steel*" (1996), las cuales son: 0.3 M de ácido oxálico y 0.1 M de anilina (sistemas acuosos), sin embargo, se varia el voltaje de 0.2 en 0.2 V hasta llegar a 3.3 V durante 30 minutos. ^[1]

La finalidad es comprobar la existencia de algún recubrimiento en el metal.

Posteriormente se realizan los sistemas de Tiempo-Voltaje de igual manera se utiliza las concentraciones anteriores (ác.ox. 0.3 M y an. 0.1 M). El parámetro del tiempo está basado en el mismo artículo donde menciona no exceder los 30 minutos. La finalidad es determinar el tiempo y voltaje óptimo para obtener un metal recubierto.

La energía se varía de diversas maneras, entre ellas:

- Voltaje 0.5 a 2 V durante 30 minutos.
- Voltaje constante de 0.6 V durante 30 minutos.
- Voltaje constante de 2 V durante 30 minutos.

- Voltaje constante de 2 V durante 35 minutos.
- Voltaje constante de 2 V durante 40 minutos.
- Voltaje constante de 2 V durante 50 minutos.
- Voltaje constante de 2 V durante 60 minutos.

En los sistemas donde varía la concentración, se basa en la solubilidad en agua de las especies involucradas:

Para ácido oxálico (concentración de anilina constante de 0.1 M).

- Ácido oxálico 0.1 M.
- Ácido oxálico 0.2 M.
- Ácido oxálico 0.3 M.
- Ácido oxálico 0.4 M.

Para anilina (concentración de ácido oxálico constante de 0.3 M) (Atmósfera de Nitrógeno).

- Anilina 0.1 M.
- Anilina 0.2 M.
- Anilina 0.3 M.

En los sistemas donde varía la distancia de electrodos, únicamente es la distancia del electrodo de trabajo y el auxiliar (el electrodo de referencia debe estar cerca al del trabajo y lejos del auxiliar):

- Distancia de 2 cm.
- Distancia de 3 cm.
- Distancia de 4 cm.
- Distancia de 5 cm.

Únicamente con el fin de verificar si existe alguna variación con la distancia. De igual manera se realiza sistemas sin el electrodo de referencia, no obstante; en este caso no hay ninguna variación del proceso.

Cabe recalcar que al término de cada sesión se apaga el equipo e inmediatamente se retira la placa ya con el recubrimiento obtenido, se lava con agua destilada y se seca en la estufa a una temperatura de 50-65°C en un lapso de 15 minutos. Se dejan enfriar a temperatura ambiente.

3.3. Caracterización:

Una vez que estén a temperatura ambiente las placas se lavan con una solución alcalina de hidróxido de sodio 0.01 M nuevamente se deja secar y se raspa la placa con algún objeto puntiagudo para obtener una pequeña cantidad del depósito que hay en las láminas de acero dulce y se lleva a un análisis IR, utilizando un espectrómetro IR Nicolet Magna-IR 560 por el método de KBr.

Se realiza pruebas de solubilidad sumergiendo placas con depósito en agua, etanol absoluto, cloroformo, tetracloruro de carbono y acetona.

Pruebas de corrosión:

1. Se elabora un examen visual con base a los puntos 4.1, 4.1.2, 4.1.4 de la norma ASTM G46-94 (Anexo 2).^[22]
2. El metal con el recubrimiento se sumerge en soluciones acuosas de cloruros, así mismo se tiene una placa de referencia (sin recubrimiento), por un lapso de dos horas:
 - HCl 0.1 M
 - NaCl 0.4 M
 - HCl 0.1 M + NaCl 0.4 M

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1. Parámetros de condiciones óptimas.

Se efectuó 135 sistemas con los diversos parámetros mencionados en el Capítulo 4, se presentan a continuación un resumen:

Sistema tentativo:

Tabla 6. Variación de tiempo y voltaje para la deposición de Polianilina en acero dulce.

T(min)	Voltaje(V)	Corriente(A)
0	0.2	0
1	0.4	0
2	0.6	0.01
3	0.8	0.02
4	1	0.02
6	1.2	0.02
8	1.4	0.01
10	1.6	0.01
12	1.8	0.01
14	2	0.01
16	2.2	0.02
18	2.4	0.02
20	2.6	0.02
22	2.8	0.02
24	3	0.02
26	3.2	0.02
28	3.3	0.03
30	3.3	0.03

La tabla 6 muestra el primer sistema realizado con pequeñas variaciones de voltaje para establecer la existencia de algún recubrimiento en el electrodo de trabajo. Se incrementa el voltaje en 0.2 V cada minuto, se observa amperaje hasta el minuto 2 dando respuesta a la existencia de circulación de corriente eléctrica en el sistema. A partir del minuto 4 la solución torna una coloración verde translúcida; y a partir del minuto 6 se aprecia un depósito de color verde oscuro, que inicia desde la parte superior y continua hasta el fondo de la placa. Se observa cambios en la corriente acorde aumenta el voltaje y, conforme al tiempo se aumenta el grosor del depósito verde. Las condiciones son ácido oxálico 0.3 M y anilina 0.1 M, la distancia entre electrodos no fue cuantitativa porque únicamente se quería evaluar en este sistema el voltaje, tiempo y las concentraciones, sin embargo, fue una distancia considerable para evitar complicaciones experimentales.

Tiempo y voltaje:

Se varía el voltaje de diversas maneras para comprobar el potencial (V) apropiado para obtener un recubrimiento. A su vez el tiempo óptimo para que este recubrimiento sea uniforme y adecuado. Concentraciones de ác.ox. 0.3 M y an. 0.1 M constantes. Se hace mención que cada placa fue pesada antes y después de cada electrosíntesis.

Tabla 7. Electrosíntesis de PAni con voltajes de 0.5, 1.5 y 2 V a Tiempo invariable.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	0.5	0.05
2	0.5	0.01
4	0.5	0.00
6	1.5	0.01
8	1.5	0.01
10	1.5	0.01
12	1.5	0.01
14	2	0.01
16	2	0.01
18	2	0.01
20	2	0.01
22	2	0.01
24	2	0.01
26	2	0.01
28	2	0.01
30	2	0.01

En la Tabla 7 se tienen las siguientes condiciones:

Distancia entre electrodo de trabajo/referencia con respecto al auxiliar: 5.7 cm.

Con un voltaje de 0.5V se observa la presencia de corriente sin embargo no es suficiente para mantenerse constante, por lo que se aumenta a 1.5V. La aparición de un recubrimiento verde se observa hasta el minuto 8 con este voltaje. Entre el minuto 10-12 no se mantuvo la corriente (0 A) por lo que se aumenta el sistema a 2V observando un recubrimiento verde aterciopelado pero poroso. Se retira el hierro con su recubrimiento sin ningún desprendimiento del mismo. No existe variación de peso.

Tabla 8. Respuesta nula de corriente a voltaje de 0.6 V.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	0.6	0.2
5	0.6	0
10	0.6	0
15	0.6	0
20	0.6	0
25	0.6	0
30	0.6	0

Con respecto a la Tabla 8 se tiene las siguientes condiciones:

Distancia entre electrodo de trabajo/referencia con respecto al auxiliar a 4 cm.

Se maneja un voltaje 0.6 V para observar si la corriente se mantiene constante. Durante la electrosíntesis los electrodos de trabajo y auxiliar muestran burbujeo en la superficie (actividad de hidrógeno) sin embargo no se aprecia ningún recubrimiento, ni cambio de coloración durante los primeros 10 minutos del sistema. Se observa un cambio de peso; con una pérdida de 0.0063, debido al ataque del medio ácido a la placa. En varios sistemas a partir del minuto 20 cambia la coloración de translúcido a verde en la solución pero no se observa ningún polímero depositado en el metal.

Tabla 9. Electrosíntesis de PANi con un voltaje con mayor respuesta durante 30 minutos.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.03
5	2	0.01
10	2	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01

Se tienen las siguientes condiciones en la deposición con respecto a la Tabla 9:

Distancia entre de trabajo/referencia con respecto al auxiliar a 5.5 cm.

Con respecto a la tabla 7 donde se observa que la corriente se mantiene constante a 2 V se decide manejar el mismo voltaje durante 30 minutos, obteniendo una buena respuesta debido a que el depósito verde se formó a partir del minuto 5 en mayor cantidad, a pesar que la placa contaba con picaduras, dichas fueron recubiertas con el polímero, el recubrimiento se observa en buenas condiciones. Hubo una ganancia de peso de 0.0005 g, cabe señalar que a pesar de estos parámetros en ocasiones se notó una pérdida de peso, pero con un recubrimiento óptimo.

Tabla 10. Electrosíntesis de PANi con un voltaje de 2V con mejor respuesta durante 30 minutos.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.05
5	2	0.01
10	2.1	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01

Se tienen las siguientes condiciones en la Tabla 10:

Distancia electrodos: 5 cm, 2 V por 30 minutos.

Se forma un recubrimiento delgado de color verde a partir del minuto 5, al minuto 10 se observa una película más definida y uniforme, las picaduras que presenta el hierro son recubiertas por el polímero, al minuto 30 torna un depósito más profundo. Existe ganancia de peso de 0.002 g. Por más mínima que fue la distancia entre electrodos no se observa ninguna deficiencia considerable.

Tabla 11. Electrosíntesis de PANi con un voltaje de 2V con mejor respuesta durante 35 minutos.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.01
5	2.3	0.05
10	2	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01
35	2	0.01

Se tienen las siguientes condiciones en la Tabla 11:

Distancia entre los electrodos: 5 cm, 2 V por 35 minutos.

El depósito verde se formó a partir del minuto 5 la cual es uniforme, a partir del minuto 15 se tiene un metal totalmente recubierto en buenas condiciones. Al aumentar el tiempo no se aprecia cambios.

Tabla 12. Electrosíntesis de PANi con un voltaje de 2V con mejor respuesta durante 40 minutos.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.02
5	2	0.01
10	2	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01
35	2	0.01
40	2	0.01

Tabla 12 se tienen las siguientes condiciones:

Distancia entre los electrodos: 5 cm, 2 V durante 40 minutos.

El depósito verde se formó a partir del minuto 5 y al minuto 15 queda totalmente cubierto el metal, no obstante, al retirar la placa del sistema (minuto 40) se observa una coloración del recubrimiento entre verde-púrpura. Existe ganancia de peso de ≈ 0.001 g entre las placas se siguieron estas condiciones.

Tabla 13. Electrosíntesis de PANi con un voltaje de 2V durante 50 minutos.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.01
5	2	0.01
10	2	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01
35	2	0.01
40	2	0.01
45	2.1	0.01
50	2.1	0.01

Tabla 13 tiene las siguientes condiciones:

Distancia entre los electrodos: 5 cm, 2 V por 50 minutos.

Se observa un recubrimiento verde a partir del minuto 7, no uniforme. Entre los minutos 40-45 se reduce la corriente a 0 A por lo que se aumenta el voltaje a 2.1 V. Al sacar la placa se obtiene un depósito verde más oscuro que las anteriores. No obstante en estas condiciones no siempre se observó recubrimiento. Peso variante. No se recomienda trabajar con estos parámetros.

Tabla 14. Electrosíntesis de PANi con un voltaje de 2V durante 50 minutos.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.01
5	2	0.01
10	2	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01
35	2	0.01
40	2	0.01
45	2	0.01
50	2	0.01

Tabla 14 tiene las siguientes condiciones:

Distancia entre los electrodos a 5.5 cm, 2 V por 50 minutos.

La placa no tiene un recubrimiento uniforme ya que las partes laterales no fueron cubiertas. Al sacar el metal del sistema se observa un depósito de color verde-púrpura a contra luz. Se cree que la coloración púrpura corresponde a la especie pernigranilina. Se gana peso de hasta 0.0039 g.

Tabla 15. Electrosíntesis de PANi con un voltaje de 2-2.1V durante 60 minutos.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.01
5	2	0.01
10	2	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01
35	2	0.01
40	2	0.01
45	2	0.01
50	2.1	0.01
55	2.2	0.01
60	2.2	0.01

Se tienen las siguientes condiciones en la Tabla 15:

Distancia entre los electrodos 5.5 cm, 2 V durante 1 hora.

Se tiene un depósito verde a partir del minuto 5, a partir del minuto 45 no se registra corriente y se aumenta el voltaje a 0.1 V y entre el minuto 50-55 nuevamente se aumenta el voltaje a 0.1 V por la falta de corriente. Se gana peso de hasta 0.602 g pero el depósito tiene una coloración púrpura-café (pernigranilina). No se recomienda dejar el sistema a 60 minutos.

En relación a estos datos se observa que a distintos tiempos y voltaje la morfología de la película cambia o en algunos casos no hay existencia de recubrimiento. Cabe resaltar que la electrosíntesis en cada una de sus variaciones fue puesta a prueba en determinadas veces para corroborar cada uno de los resultados obtenidos. No existe variación morfológica si se coloca el electrodo de referencia o se trabaja sin él, sin embargo; la distancia entre los electrodos de trabajo y auxiliar debe de ser mínima de 3 cm sin electrodo de referencia para que la electrodeposición se lleve a cabo correctamente y mínima a 5 cm de distancia entre el electrodo de referencia con respecto al electrodo auxiliar.

Las condiciones para recubrimiento óptimo, es decir, una película de polianilina uniforme, sin poros y con mayor adherencia la encontramos a un voltaje de 2 V durante 30 y 35 minutos con una coloración verde, color correspondiente a la especie emeraldina sal (ES). Fuera de este rango, si aumentamos poco a poco el voltaje la corriente ya no es constante y si no hay suficiente corriente no hay flujo de electrones (no hay diferencia de potencial) en el sistema por consecuente no habrá depósito, por lo tanto debe de ser una corriente constante para que el flujo de electrones sea también constante y esta corriente corresponde a 2 V. Así mismo si la electrosíntesis es por menos tiempo el metal no queda totalmente cubierto, específicamente a los costados de la placa, puesto que la geometría del metal cambia. Si se deja por más tiempo obtenemos en su mayoría un metal cubierto en su totalidad pero con una coloración que va desde el púrpura hasta al café, el cual corresponde a la especie pernigranilina.

Concentración.

Con los resultados anteriores teniendo un recubrimiento uniforme a 2 V se deciden cambiar las concentraciones de las especies de ácido oxálico y anilina para observar el comportamiento del recubrimiento.

Nota: Las concentraciones se basa en la solubilidad de las especies.

Ácido oxálico:

Tabla 16. Resultado de corriente a 0.1 M de ácido oxálico a 2 V y 25 minutos sin depósito.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.07
5	2	0.02
10	2	0.03
15	2	0.03
20	2	0.03
25	2	0.03

Se tienen las siguientes condiciones en la Tabla 16:

Concentración de ácido oxálico 0.1 M, concentración de anilina 0.1 M. Distancia entre los electrodos: 5.3 cm.

No se observa depósito a pesar que hay corriente por lo que se decide retirar del sistema al minuto 25.

Tabla 17. Resultado de la electrosíntesis a 0.2 M de ácido oxálico.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.07
5	2	0.02
10	2	0.03
15	2	0.03
20	2	0.03
25	2	0.03
30	2	0.03
35	2	0.03

Se tienen las siguientes condiciones en la Tabla 17:

Concentración de ácido oxálico 0.2 M, concentración de anilina 0.1 M. Distancia entre los electrodos: 5.5 cm.

Se observa que la coloración de la solución torna a verde y la deposición de una película verde inicia al minuto 10. El metal queda totalmente recubierto al minuto 20, sin embargo, al retirar la placa del sistema todo el recubrimiento se solubiliza sin quedar trazas en la superficie del metal.

Se observa una pérdida de peso de hasta 0.02 g.

Tabla 18. Resultado de la electrosíntesis a 0.4 M de ácido oxálico.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.07
5	2	0.02
10	2	0.03
15	2	0.03
20	2	0.03
25	2	0.03
30	2	0.03

Se tienen las siguientes condiciones en la Tabla 18:

Concentración de ácido oxálico 0.4 M, concentración de anilina 0.1 M. Distancia entre los electrodos: 5.3 cm.

Se encuentra un depósito en el metal al minuto 10 sin embargo tiene una coloración amarilla. Al transcurrir 30 minutos se saca la placa del sistema y se obtuvo una película poco uniforme color amarilla con gránulos de coloración entre amarillo y blanco, color que corresponde a la especie leucoemeraldina.

Anilina:

Tomando como referencia que la solubilidad de anilina es de 3.5 g en 100 mL de agua, 25°C.

Tabla 19. Resultado de la electrosíntesis a 0.2 M de anilina.

T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.01
5	2	0.01
10	2	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01
35	2	0.01
40	2	0.01
45	2	0.01
50	2	0.01
55	2	0.01
60	2	0.01
65	2	0.01
70	2	0.01
75	2	0.01
80	2	0.01
85	2	0.01
90	2	0.01

Se tiene las siguientes condiciones en la Tabla 19:

Concentración de anilina 0.2 M, concentración del ácido oxálico 0.3 M. Distancia entre los electrodos: 5.7 cm.

La solución torna a verde translúcido antes de los 5 minutos, pero la deposición de una película verde se observa hasta el minuto 20. Se observan cristales blancos que se acercan al electrodo auxiliar. A partir del minuto 35 aún se observa que existe corriente en el sistema y se continúa con la electrodeposición, sin embargo se decide dejar el sistema hasta por 90 minutos, se intenta retirar el metal pero en ese momento la película se solubiliza dejando al metal descubierto. Se observa una pérdida de peso (0.001 g).

Tabla 20. Resultado de la electrosíntesis a 0.3 M de anilina.

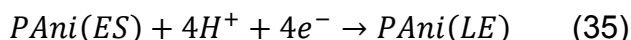
T (min)	Voltaje (V)	Corriente (A)
0	2	0.01
5	2	0.01
10	2	0.01
15	2	0.01
20	2	0.01
25	2	0.01
30	2	0.01

Se tiene las siguientes condiciones en la Tabla 20:

Concentración de anilina 0.3 M, concentración del ácido oxálico 0.3 M. Distancia entre los electrodos: a 5.5 cm.

Existe dificultad de solubilizar la anilina al preparar la solución. En el sistema a partir del minuto 5 se observa la precipitación de cristales blancos. Al minuto 20 no se observa ningún depósito a pesar que aún hay corriente y la solución presenta una coloración verde. Se decide continuar con el montaje hasta el minuto 30 sin tener ningún cambio a los mencionados.

Observando la tabla 16 donde la concentración de ácido oxálico es 0.1 M (anilina 0.1M) no hay depósito a pesar de que existe una corriente de energía que va de 0.7 a 0.3 A, la acidez del medio no es suficiente para proporcionar los protones requeridos para llevar a cabo la oxidación del hierro y al mismo tiempo la protonación de la especie emeraldina sal para convertirla en leucoemeraldina sal, tales reacciones son de suma importancia, y fue mencionado en el tema 2.6.1. del presente trabajo, la cual indica que las reacciones de la especie emeraldina van entrelazadas con la oxidación del hierro, todo esto para formar la capa pasiva en el metal, si no se lleva a cabo la reducción de la sal emeraldina; no hay capa pasiva, por consecuencia no se deposita el polímero:



Las ecuaciones (34) y (35) son los pasos determinantes para el inicio del mecanismo de pasivación para formar la película pasiva en cualquiera de sus especies, ya sea Fe_3O_4 o $\gamma-Fe_2O_3$, y al mismo tiempo estás ayudarán a la deposición de la polianilina. De igual manera hay reportes donde la capa pasiva pudiera ser un complejo de oxalato-hierro (II), sin embargo cualquiera que sea el factor la poca concentración de ácido oxálico es la causante de que no se lleve a cabo el mecanismo.

Similarmente a concentraciones de ácido oxálico 0.2 M (anilina 0.1 M), la solución si torna a una coloración verde percatándonos que la especie emeraldina está en el

medio e intenta depositarse pero de igual modo las condiciones de la capa pasiva no fueron las óptimas para una película fuertemente adherida.

De igual manera a concentraciones de ácido oxálico 0.4 M (anilina 0.1 M) se aprecia solución amarilla, este color corresponde a la especie de sal leucoemeraldina que va de amarillo a incoloro, y puesto que existe un exceso de protones provocando la rápida reducción de la sal emeraldina a la sal leucoemeraldina depositándose en el metal.

Se ha reportado que cuanto mayor sea la concentración del monómero más rápido es el crecimiento de la película sin embargo la anilina es parcialmente soluble en agua (hasta 3.5 g en 100 mL de agua) así que se consideran dos concentraciones:

Anilina 0.2 M (ácido oxálico 0.3 M) se observa la presencia de emeraldina al inicio de la reacción (solución verde), conforme se aumentó la concentración de anilina la deposición no fue inmediata como se esperaba y fue hasta el minuto 20 que se observa una película delgada de color verde en el metal de interés, al mismo tiempo que se observaba la precipitación de cristales blancos en formas de agujas y se acercaban al acero inoxidable (electrodo auxiliar), la presencia de estos cristales blancos nos habla de cómo precipito el ácido oxálico puesto que el sistema tiene una alta cantidad de anilina. Algo similar sucede a concentraciones de 0.4 M de anilina.

Es así como el ácido oxálico cumple una función importante, a pesar que en el medio hay una concentración más alta del monómero, no existe un medio ácido aceptable lo que impide la electropolimerización.

Por lo que encontramos que las condiciones óptimas para obtener una película verde uniforme, gruesa y sin poros es a concentraciones indicadas por los autores (Camalet, J.L, 1996) de ácido oxálico 0.3 M y anilina 0.1 M en un lapso de tiempo de 30 a 35 minutos, donde el ácido oxálico proporciona la suficiente acidez del sistema para que la anilina puede depositarse al metal y al mismo tiempo el metal no sea dañado antes de la electrodeposición gracias a la formación de una capa pasiva. No se recomienda dejar el sistema por más tiempo puesto que ocurre la oxidación de la especie emeraldina a pernigranilina, que a pesar que tiene también propiedades anticorrosivas, no son iguales a la de la especie antes mencionada.

A continuación, se enlistan las características del depósito obtenido por electrosíntesis de 30 minutos a concentraciones de ácido oxálico 0.3 M y anilina 0.1 M:

Tabla 21. Características principales del polímero obtenido.

Parámetro	Observaciones
Apariencia	Recubrimiento uniforme tipo terciopelo.
Color	Verde oscuro.
Solubilidad	Insoluble en: Agua. Etanol absoluto. Acetona. Cloroformo. Tetracloruro de carbono.



Figura 35. Placas de acero dulce (hierro) recubiertas con emeraldina, las cuales se obtuvieron a concentraciones de ácido oxálico 0.3 M y anilina 0.1 M durante 30 y 35 en electrosíntesis.

4.2. Pruebas de corrosión.

Observación visual.

Debido a que las placas contenían algunas picaduras por su uso antes de la electrodeposición una vez que el metal con recubrimiento de polianilina se encuentra seco se le hace una inspección visual a la pieza conforme algunos puntos de la norma ASTM G46-94. "Guía estándar para la examinación y evaluación de picaduras de corrosión," (2005):

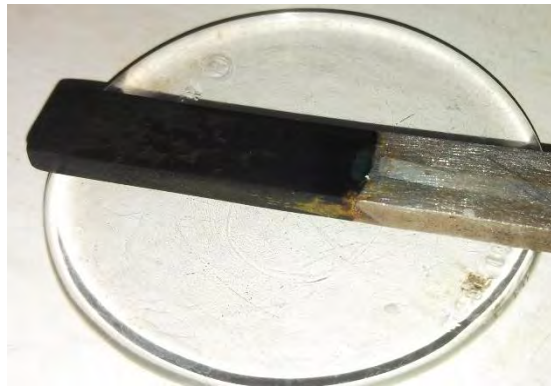


Figura 36. Examinación visual de una de las placas con el polímero.

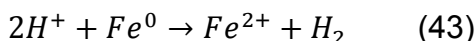
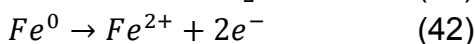
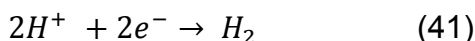
Antes de la electrosíntesis se contaba con picaduras de forma circular de un tamaño inferior a 1 mm las cuales estaban dispersas por todo el metal con poca profundidad. Se observa que la polianilina se deposita incluso dentro de las picaduras ocultando dichas picaduras, en la interfase entre el metal expuesto y el inicio del recubrimiento se observa como empieza la corrosión después de unos días, sin embargo, sucede solamente en la parte expuesta. En la Figura 36 con un objeto puntiagudo, se examina las picaduras recubiertas por el polímero donde no se encuentra productos de corrosión a su vez encontramos material verde que corresponde a la emeraldina. Proyectando luz y con una lupa se examinó el recubrimiento percatándonos que toda la superficie fue uniformemente cubierta con una coloración verde. No se observan arañazos ni concavidades que pudieran originar corrosión localizada.

Prueba de Cloruros

Se colocaron placas en diferentes medios de cloruros durante dos horas: una placa con recubrimiento (PAni) y otra sin recubrimiento (referencia) y se realizó una inspección visual, se pesa para determinar la diferencia de masa antes y después. Se aprecia pérdidas en medio de ácido clorhídrico y mezcla de cloruros, sin embargo, el metal permanece protegido contra el ataque de estos aniones.

- Medio de HCl 0.1 M:

Al momento de introducir el metal con PAni; el recubrimiento torna de verde a incoloro (vasos pp derecha de la Figura 38) y presenta menos actividad de burbujeo (desprendimiento de H_2) en comparación con las dos placas de referencia (vasos pp izquierda, Figura 38) las cuales el burbujeo es muy vigoroso, por lo tanto el metal con PAni no es atacado por la presencia de hidrógenos porque no llegan a la superficie del metal sino se tropiezan con una barrera el cual es la polianilina, la acidez también ocasiona que se oxide el hierro a hierro (II):



Al retirar las placas del medio de cloruros y conforme pierden humedad; la placa de PAni adquiere una coloración verde, coloración que corresponde a la especie emeraldina base (EB), esta especie aparece únicamente por la desprotonación de la emeraldina sal (ES), sin embargo, parecer ser que los iones Cl^- interactúa con los H^+ de la especie y los enlaces amino se convierten en enlaces imino, y EB es la forma neutral de la emeraldina.

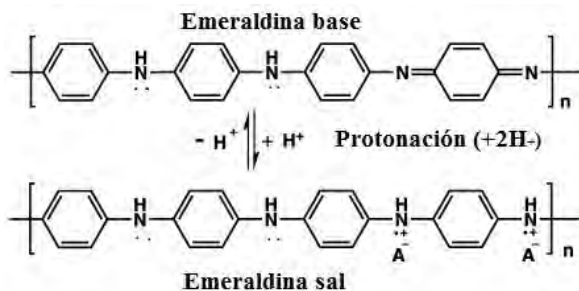
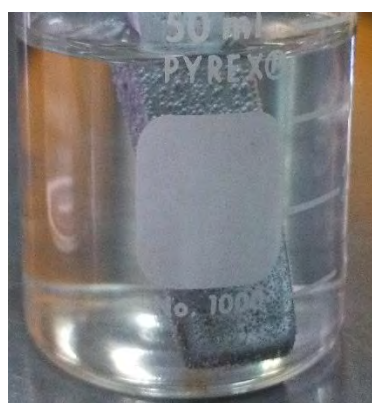


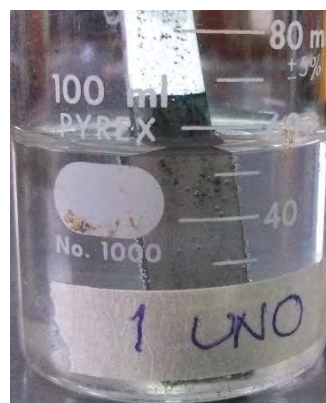
Figura 37. Protonación y desprotonación de la especie emeraldina.



Figura 38. A la izquierda dos placas sin PANi y dos placas con PANi a la derecha, sometidas a una solución agresiva de H^+ y Cl^- durante dos horas.



(a)



(b)

Figura 39. (a) Notamos una placa de hierro sumergida en HCl 0.1 M donde se observa con claridad el burbujeo en toda la superficie, caso contrario a (b) donde la placa de hierro con PANi presenta el mínimo de burbujeo en su superficie.



Figura 40. Placas con PANi de color azul después de la prueba de HCl 0.1M.

Se pesaron 10 placas con PANi y 10 sin PANi (referencia) una vez terminada la prueba y estar secas. Se obtuvo la siguiente tabla de resultado con la **pérdida de masa** en disolución de ácido clorhídrico.

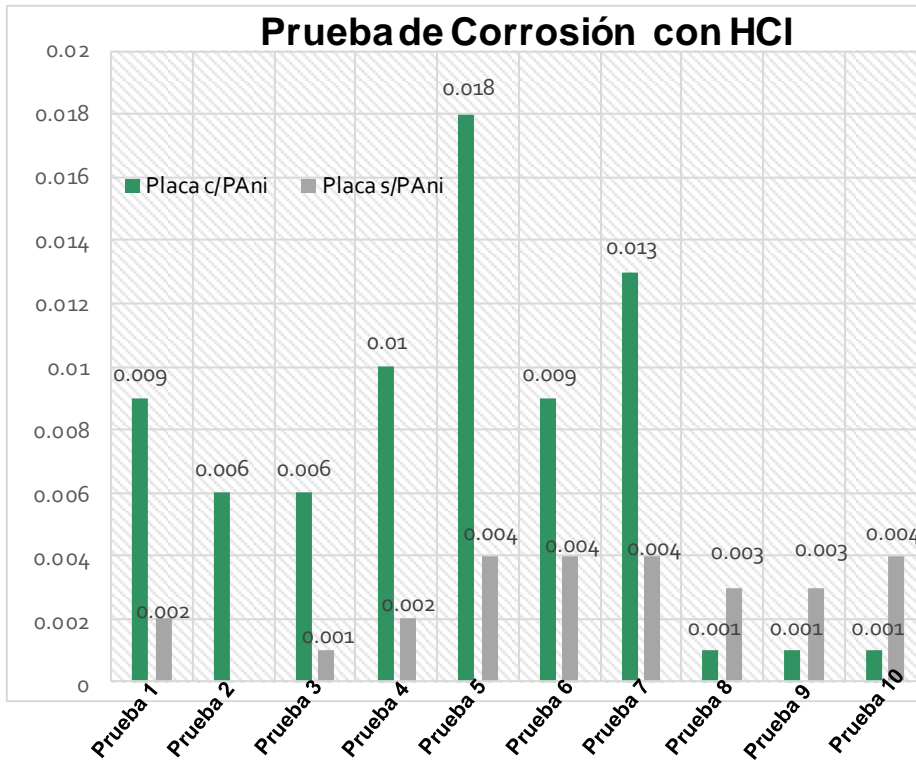


Gráfico 1. Pérdida de peso de las placas con Polianilina (verde) y sin el polímero (gris), pérdida más alta en PANi, sin embargo el recubrimiento no se observa dañado en comparación a las placas sin PANi.

Tabla 22. Masa pérdida de las placas en HCl.

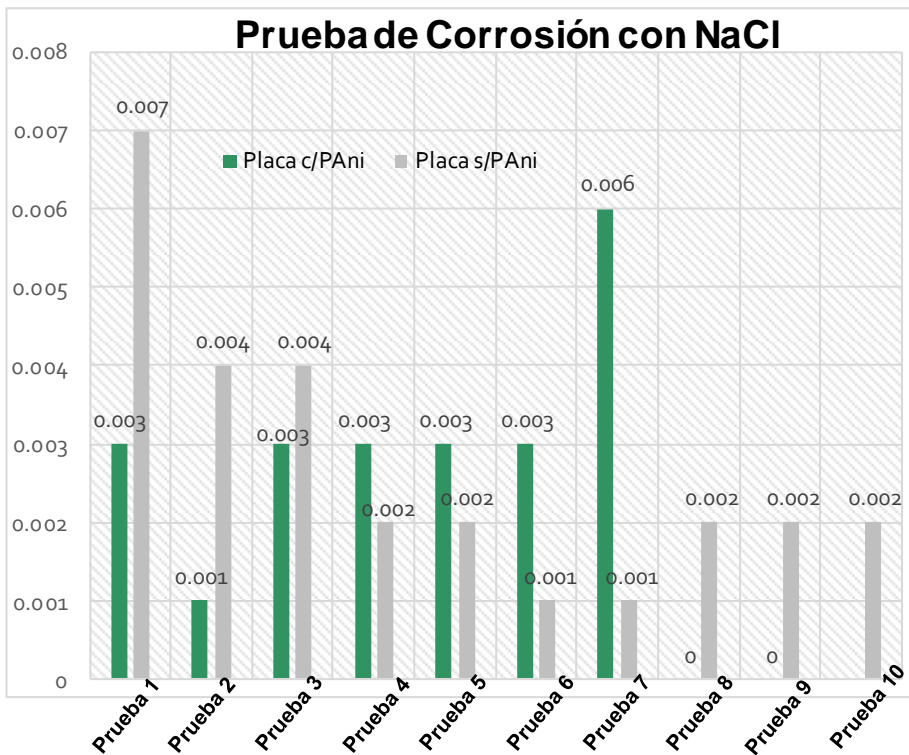
	Peso Placa Referencia (g)	Peso Placa PANi (g)
Prueba 1	0.002	0.009
Prueba 2	+0.06	0.006
Prueba 3	0.001	0.006
Prueba 4	0.002	0.01
Prueba 5	0.004	0.018
Prueba 6	0.004	0.009
Prueba 7	0.004	0.013
Prueba 8	0.003	0.001
Prueba 9	0.003	0.001
Prueba 10	0.004	0.001

- Medio de NaCl 0.4 M

Al sumergir las placas con PANi y desnudas, no se observa cambios de coloración y en ambas no se observa actividad de hidrógeno sobre la superficie. Después de dos horas se secan las placas en la estufa y se empieza a notar en la placa sin referencia que adquiere una coloración marrón, la cual indica que se formó una película de corrosión, en cambio la placa con PANi no tiene ningún tipo de defecto. La placa de referencia se observa un grado de corrosión importante debido a que los iones cloruros rompen con la capa pasiva que se pudiera formar en el metal dentro de la solución acuosa.

Se pesaron 10 placas con PANi y 10 sin PANi (referencia) una vez terminada la prueba y estar secas. Se obtuvo la siguiente tabla de resultado con **ganancia de masa** en disolución de NaCl.

Tabla 23. Ganancia de Masa en placas en NaCl.



	Peso Placa Referencia (g)	Peso Placa PANi (g)
Prueba 1	0.007	0.003
Prueba 2	0.004	0.001
Prueba 3	0.004	0.003
Prueba 4	0.002	0.003
Prueba 5	0.002	0.003
Prueba 6	0.001	0.003
Prueba 7	0.001	0.006
Prueba 8	0.002	0
Prueba 9	0.002	0
Prueba 10	0.002	-0.003

Gráfico 2. Ganancia de peso de las placas con Polianilina (verde) y sin el polímero (gris).

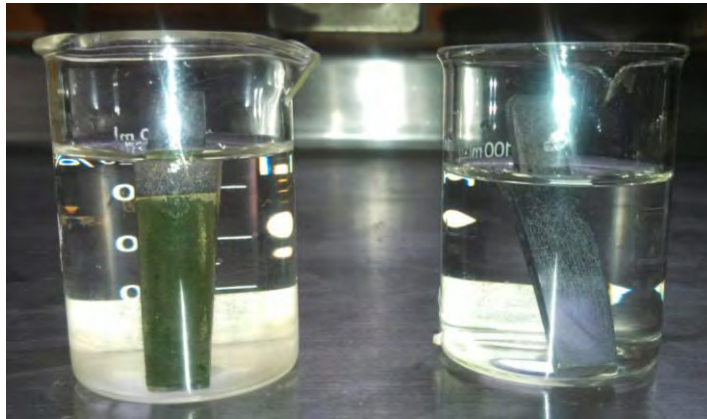


Figura 41. Placa a la derecha con PANi y placa sin depósito a la izquierda.

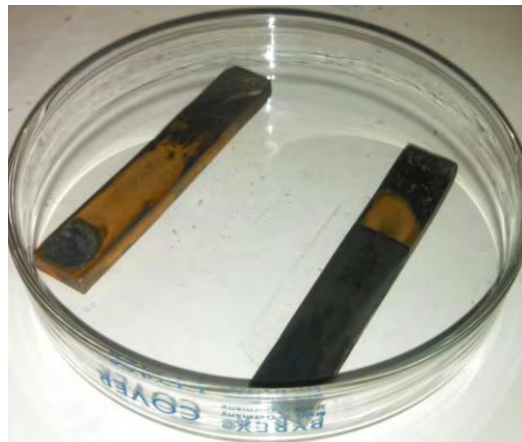


Figura 42. Placas secadas en la estufa, la placa en la parte superior corresponde a la placa referencia y la inferior a la placa con PANi.

- Mezcla de HCl 0.1 M + NaCl 0.4 M

Se hizo una mezcla más fuerte de cloruros de composición: HCl 0.1 M + NaCl 0.4 M, para comprobar aún más la resistencia que tiene la polianilina como protector para la corrosión. De igual manera las placas permanecieron durante dos horas sumergidas, donde no se observó actividad (burbujeo) sobre la superficie del metal, ni desprendimiento del recubrimiento. Al retirar las placas de los sistemas se secan y se observan picaduras considerables en algunas placas únicamente en el recubrimiento sin afectar al metal, en otras placas ocurrió corrosión en la parte desigual del metal (laterales).

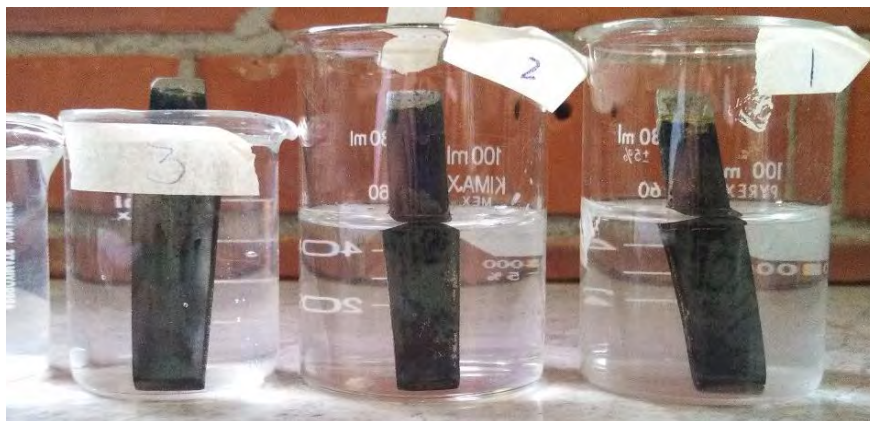


Figura 43. Placas con PAni sumergidas en una solución agresiva de cloruros de HCl + NaCl .

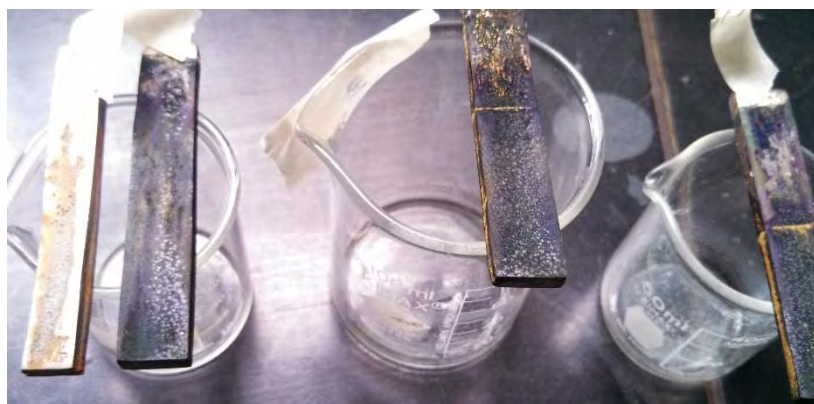


Figura 44. Placas sin humedad, se observa de lado izquierdo una placa sin recubrimiento (referencia) sometida a la prueba, donde se observa una corrosión considerable en toda la superficie incluyendo laterales, las demás placas con PAni se le puede observar picaduras sobre el recubrimiento sin dañar el metal pero al mismo tiempo en algunas se observa corrosión. Sin embargo, la polianilina subsiste.

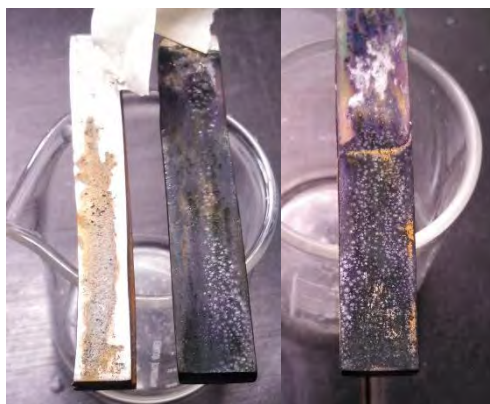


Figura 45. Comparación de placas con recubrimientos y sin recubrimiento.

De igual manera, se pesaron las placas buscando alguna diferencia de masa, en este caso encontramos en medio agresivo, la mayoría de las placas presentan una **pérdida de peso** pero del cual en todas se observa aún el recubrimiento con algunas interferencias en su superficie.

Tabla 24. Masa perdida en las placas con el polímero sometidas en solución de cloruros (HCl + NaCl).

	Masa pérdida del Metal con PAni (g)
Prueba 1	0.004
Prueba 2	0.007
Prueba 3	0.006
Prueba 4	0.005
Prueba 5	0.006
Prueba 6	0.007
Prueba 7	0
Prueba 8	0.002
Prueba 9	0.002
Prueba 10	0.001

Por lo que a concentraciones altas de cloruros se empieza a observar una ligera deficiencia del recubrimiento en comparación a las otras soluciones de las cuales ningún recubrimiento fue disperso ni destruido. Se pretendió simular el agua de mar en estas pruebas debido a que el mar posee una gran cantidad de concentración de iones cloruros y aunque cabe recalcar que la salinidad del mar es variable en todas partes podemos tomar en cuenta este recubrimiento reiterando también que en ninguna placa con PAni existió algún tipo de incrustación. Sin embargo, el pH del mar es básico, lo cual no es un medio muy recomendable para PAni por su carácter ácido.

Exposición a medio ambiente normal.

Se expusieron placas con PANi al medio ambiente durante 1 y 3 meses, los recubrimientos después de un mes no presentaron ninguna alteración en comparación de la parte descubierta del metal la cual se observa un metal lleno de óxido. Para las placas de 3 meses ya se observa un recubrimiento de PANi con algunas picaduras que se van extendiendo, sin embargo, no hay punto de comparación con la parte expuesta sin recubrimiento puesto se nota una estructura muy dañada por efecto de la corrosión.

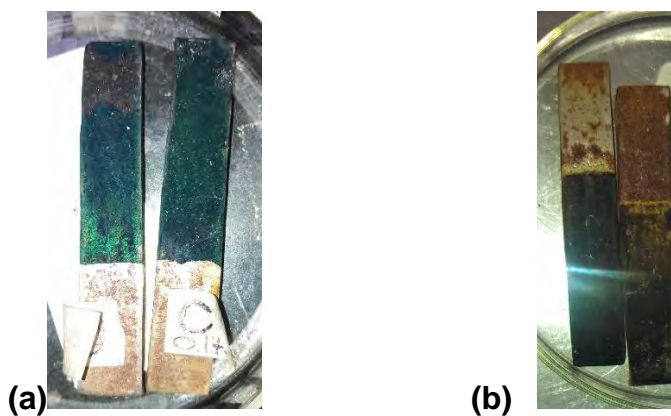


Figura 46. Placas expuestas por un mes (a) en comparación con placas expuestas por 3 meses (b).

4.3. Espectro IR [23][24][25][26]

El análisis de los espectros infrarrojos se hizo en la modalidad de transmitancia en pastilla de KBr. Se muestran los siguientes espectros; anilina como materia prima (a), los recubrimientos obtenidos se lavan con agua destilada/ NaOH_(ac) (b), etanol absoluto (c) y triclorometano (d).

- a) Se pueden apreciar la banda en 3435.11 cm^{-1} característica de la tensión en los enlaces N-H, por lo que se atribuye la influencia del enlace amina del anillo. A su vez, hay 2 bandas en 2916.03 y 2854.96 cm^{-1} que se encuentran en la zona de tensiones de los enlaces C-H, que se pueden atribuir a los encontrados en el anillo aromático. En 1622.86 cm^{-1} se haya una banda que, acorde a la literatura, se asigna al movimiento de flexión del enlace N-H. En 1497.14 cm^{-1} se encuentra una banda en la zona de los enlaces dobles C = C, atribuyéndose a los existente en el anillo aromático. La banda 1379.05 cm^{-1} se atribuye a la flexión del enlace sencillo C – H en el anillo aromático y 1268.57 cm^{-1} se atribuye al enlace sencillo C-N.

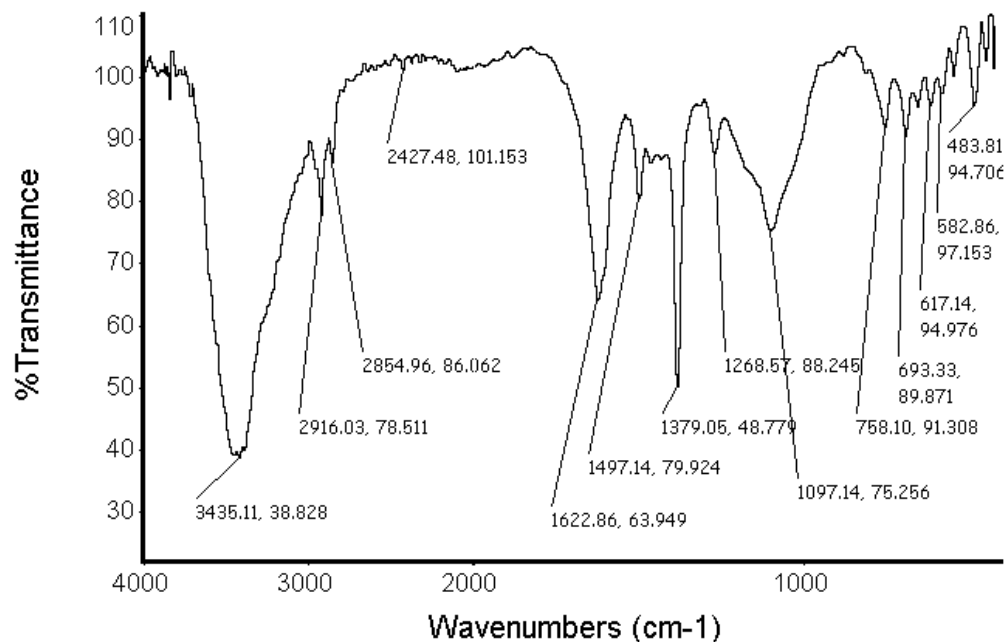


Figura 47. Espectro infrarrojo de la Anilina.

b) PANi obtenido por vía electrosíntesis a pH = 3, lavada con agua destilada y enjugada con solución acuosa de NaOH. Se señala los cambios de pH debido a que se ven ligeramente afectadas de las bandas IR. Se aprecia ausencia de bandas características a grupos carboxílicos del ácido oxálico. Asignamos las bandas más importantes: 3419.85 cm^{-1} característica banda de la influencia del enlace de aminas N-H, considerablemente pronunciada lo que indica que el polímero estaba contaminado todavía con anilina, ya que se ha reportado la banda N-H más pequeña para PANi. Las bandas posteriores, por la influencia de la anilina, serán una mezcla entre anilina y el polímero. En la región 1611.43 cm^{-1} se asimila la banda 1622.86 cm^{-1} del espectro anterior, únicamente varíala presencia de 2 puntas, característica de las aminas disustituidas, en la literatura se asigna al estiramiento del enlace C=N de la forma quinoide del polímero, por lo que puede coexistir un traslape de bandas. 1493.33 cm^{-1} se asigna al estiramiento del enlace C=C del anillo, en el cual no habría mucha diferencia entre el estiramiento C=C de la anilina y del polímero. Banda en 1379.05 cm^{-1} es prácticamente igual a la banda del inciso a) por lo que se asigna a la flexión del enlace C-H en el anillo e igual parecido a la banda 1268.57 cm^{-1} excepto por la intensidad de la banda, por lo que se asigna al estiramiento del enlace C-N y se asume el cambio químico y la impureza debido al cambio de intensidad en la misma. La banda 1116.19 cm^{-1} , acorde a la literatura, se asigna a otra flexión del enlace N-H, pero también, por la zona colindante de la banda deberían verse otras próximas a 1165 y 1219 cm^{-1} , que probablemente no se ven por la suma prolongación de la banda.

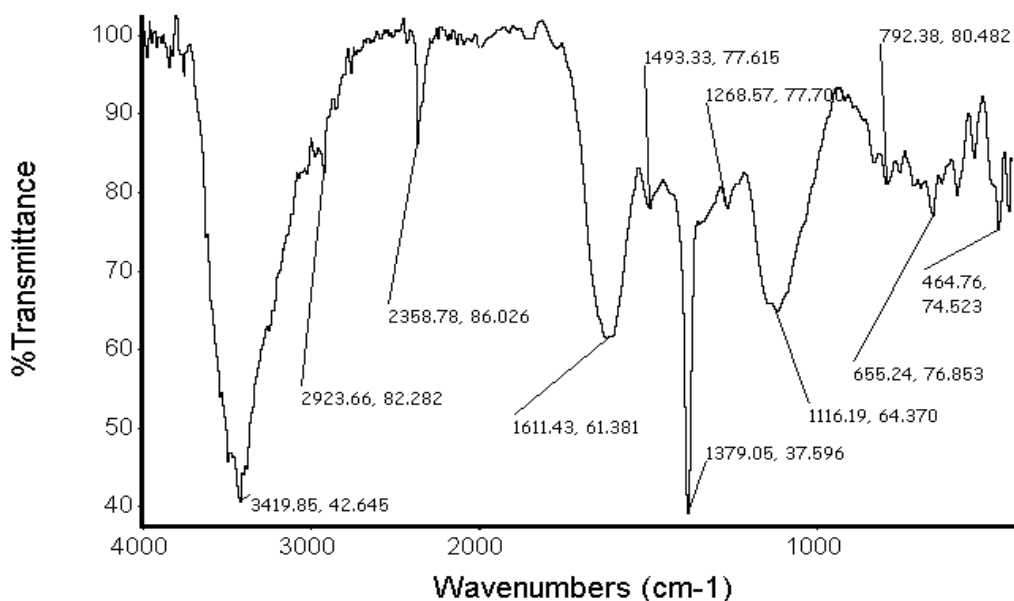


Figura48. Espectro infrarrojo de la polianilina enjugada con solución acuosa de NaOH.

c) PANi lavado con etanol absoluto, se observa una interferencia en 1108.08 cm^{-1} asignada a una tensión de enlace C-O, que también se puede haber “vigorizado” con la tensión del enlace N-H asignada previamente. Como puede observarse, las bandas que aparecían en 3419 y 3435 cm^{-1} han disminuido y ahora se ven traslapadas por una banda ancha y de mediana altura adjudicado al enlace O-H del etanol absoluto, la cual solo deja ver la banda 2939.13 cm^{-1} característica de la tensión C-H, por lo que se puede deducir que la influencia en el espectro de PANi debido a la anilina será mínimo o casi nulo. Una banda asignada a los grupos carboxílicos del ácido oxálico atribuida en 1654.80 cm^{-1} , la cual solo presenta una pico a diferencia del espectro b), por lo que puede haber un traslape entre la señal del ácido oxálico y la flexión del enlace N-H del polímero. Una banda en 1580.06 cm^{-1} es debido al enlace C-H de la estructura quinonoide de PANi. Otra banda aguda en 1493.89 cm^{-1} corresponde al enlace C-H de la estructura bencenoide de PANi. Banda en 1373 cm^{-1} corresponde a la flexión del enlace C-H del anillo. Banda en 1300 cm^{-1} atribuida a la flexión del enlace N-H dentro o fuera del plano. Banda en 1242.94 cm^{-1} se asigna al estiramiento del enlace C-N, banda común en los 3 espectros vistos hasta ahora.

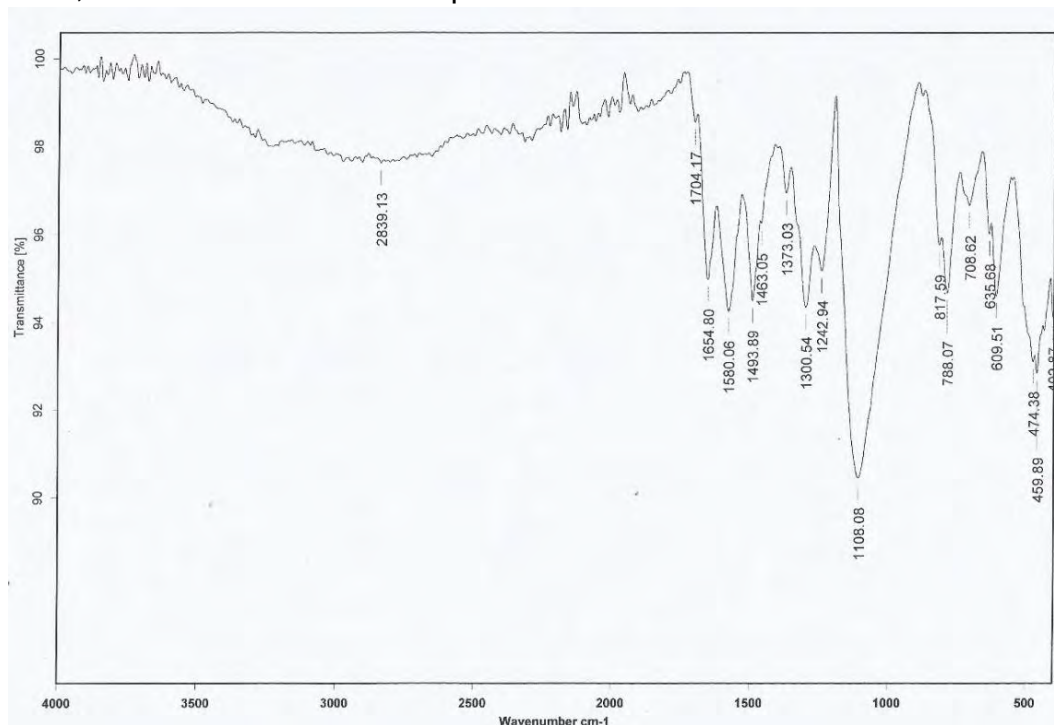


Figura 49. Espectro infrarrojo de la polianilina enjuagada con solución acuosa de NaOH.

- d) PANi enjuagado con cloroformo muestra bandas similares; 1493.42 cm^{-1} atribuida para el anillo bencénico y 1579.47 cm^{-1} para la especie de anillo quinoide de PANi. Banda de estiramiento del enlace C-N en 1302.19 cm^{-1} . Interferencia de los ácidos carboxílicos en 1650.86 cm^{-1}

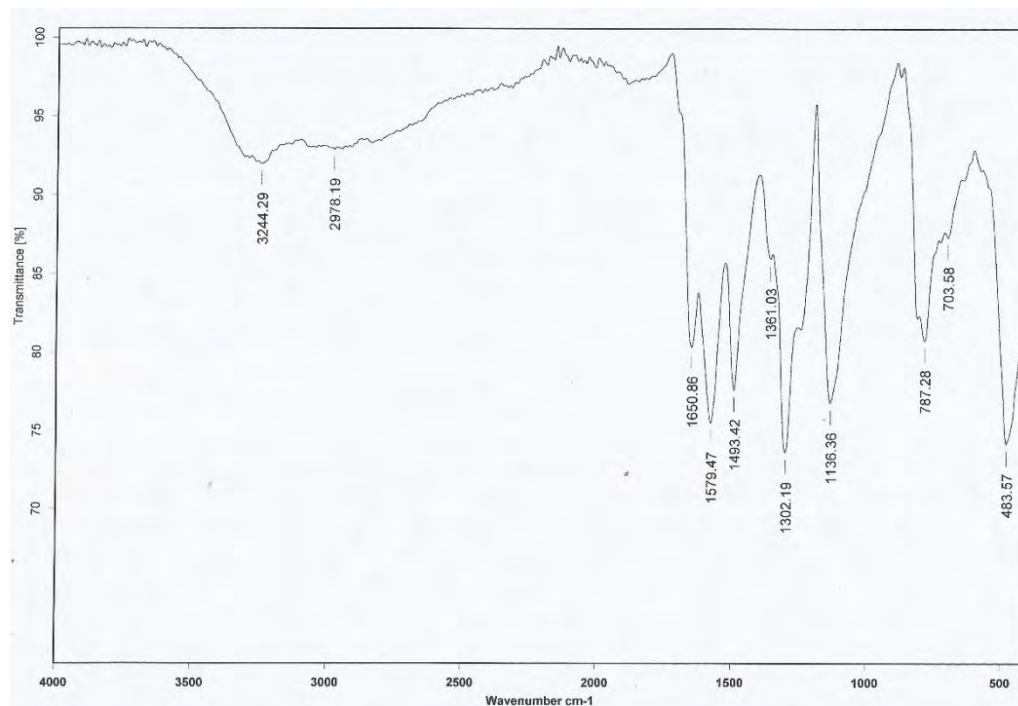


Figura 50. Espectro infrarrojo de la polianilina enjuagada con solución acuosa de cloroformo.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

El presente trabajo pudo confirmar los parámetros establecidos por los autores J.L. Camalet, J.C. Lacroix, S. Aeiych, K. Chane-Ching y P.C.Lacaze (1996), indicando una concentración de 0.3 M de ácido oxálico y 0.1 M de anilina a no más de 35 minutos.

No hubo cambios significativos entre el uso de electrodo de referencia y sin él, en el presente trabajo.

A pesar de los cambios propuestos del uso de una fuente de alimentación normal y el uso o no del electrodo de referencia, se obtuvieron películas de polianilina eficientes y que son aptas para compararse con procesos galvánicos u otros recubrimientos orgánicos para proteger metales de la corrosión.

Cabe recalcar que el estado del reactivo de anilina es muy importante para llevar a cabo una adecuada electrosíntesis de PAni, una buena purificación al vacío y evitar que el reactivo se oxide garantizan el proceso de electrodeposición.

Es de importancia la acidez del medio en el que se lleva a cabo la electrosíntesis, un medio en donde no existen protones no se realizará la oxidación del metal adecuado para la electrodeposición del polímero.

La polianilina obtenida fue caracterizada mediante espectroscopía infrarroja indicando los compuestos sintetizados muestran la existencia de anillos bencenoides y quinoides en la cadena polimérica de la polianilina, así como las tensiones del enlace C-N, así mismo la formación de la sal de emeraldina también se puede observar por la coloración que alcanza dicho polímero .

En la actualidad los polímeros conductores han tenido un incremento significativo en diversas ramas de la Ciencia y puede ser implementada en materiales que se utilizan en la vida diaria. En México existe poca bibliografía en referencia a la polianilina a comparación a otros países, por lo que se deja la puerta abierta para futuras investigaciones y aplicaciones.

CAPÍTULO 6. ANEXOS

ANEXO I

Potenciales estándar de reducción, E° , de medias celdas a 298 K (pH=0).^[27]

Electrodo	Reacción del electrodo	E°/V
Pt F ₂ F ⁻	F _{2(g)} +2e ⁻ →2F ⁻	+2.87
Pt Co ³⁺ , Co ²⁺	Co ³⁺ +e ⁻ →Co ²⁺	+1.97
Pt Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ +e ⁻ →Ce ³⁺	+1.72
Pt MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ +8H ⁺ +5e ⁻ →Mn ²⁺ +4H ₂ O	+1.507
Pt Mn ³⁺ , Mn ²⁺	Mn ³⁺ +e ⁻ →Mn ²⁺	+1.54
Au Au ³⁺	Au ³⁺ +3e ⁻ →Au	+1.498
Pt Cl ₂ Cl ⁻	Cl _{2(g)} +2e ⁻ →Cl ⁻	+1.36
Pt Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +14H ⁺ +6e ⁻ →2Cr ³⁺ +7H ₂ O	+1.23
Pt Ti ³⁺ , Ti ⁺	Ti ³⁺ +2e ⁻ →Ti ⁺	+1.252
Pt O ₂ , H ₂ O	O _{2(g)} +4H ⁺ +4e ⁻ →2H ₂ O	+1.229
Pt Br ₂ , Br ⁻	Br ₂ +2e ⁻ →2Br ⁻	+1.087
Pt Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	2Hg ²⁺ +2e ⁻ →Hg ₂ ²⁺	+0.92
Hg Hg ²⁺	Hg ²⁺ +2e ⁻ →Hg	+0.851
Ag Ag ⁺	Ag ⁺ +e ⁻ →Ag	+0.800
Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺	Fe ³⁺ +e ⁻ →Fe ²⁺	+0.771
Pt I ₂ , I ⁻	I ₂ +2e ⁻ →2I ⁻	+0.536
Pt O ₂ , OH ⁻	O _{2(g)} +2H ₂ O+4e ⁻ →4OH ⁻	+0.401
Pt Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻ +e ⁻ →Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0.36
Cu Cu ²⁺	Cu ²⁺ +2e ⁻ →Cu	+0.342
Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ +2e ⁻ →2Hg+Cl ⁻	+0.268
Ag AgCl Cl ⁻	AgCl+e ⁻ →Ag+Cl ⁻	+0.222
Pt Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ +2e ⁻ →Sn ²⁺	+0.151
Pt Cu ²⁺ , Cu ⁺	Cu ²⁺ +e ⁻ →Cu ⁺	+0.153
Ag AgBr Br ⁻	AgBr+e ⁻ →Ag+Br ⁻	+0.0713
Pt H ₂ H ⁺	2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂	0.0
Pb Pb ²⁺	Pb ²⁺ +2e ⁻ →Pb	-0.126
Sn Sn ²⁺	Sn ²⁺ +2e ⁻ →Sn	-0.138
Co Co ²⁺	Co ²⁺ +2e ⁻ →Co	-0.277
Tl Tl ⁺	Tl ⁺ +e ⁻ →Tl	-0.336
Pb PbSO ₄ SO ₄ ²⁻	PbSO ₄ +2e ⁻ →Pb+SO ₄ ²⁻	-0.359
Cd Cd ²⁺	Cd ²⁺ +2e ⁻ →Cd	-0.403
Pt Cr ³⁺ , Cr ²⁺	Cr ³⁺ +e ⁻ →Cr ²⁺	-0.41
Fe Fe ²⁺	Fe ²⁺ +2e ⁻ →Fe	-0.447
Zn Zn ²⁺	Zn ²⁺ +2e ⁻ →Zn	-0.762
Pt H ₂ O H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O+2e ⁻ →H ₂ +2OH ⁻	-0.828
Mn Mn ²⁺	Mn ²⁺ +2e ⁻ →Mn	-1.180
Al Al ³⁺	Al ³⁺ +3e ⁻ →Al	-1.662
Mg Mg ²⁺	Mg ²⁺ +3e ⁻ →Mg	-2.372
Na Na ⁺	Na ⁺ +e ⁻ →Na	-2.714
Ca Ca ²⁺	Ca ²⁺ +2e ⁻ →Ca	-2.868
Sr Sr ²⁺	Sr ²⁺ +2e ⁻ →Sr	-2.899
Ba Ba ²⁺	Ba ²⁺ +2e ⁻ →	-2.905
K K ⁺	K ⁺ +e ⁻ →K	-2.931
Li Li ⁺	Li ⁺ +e ⁻ →Li	-3.05

Fuente. Chang, R. (2008). Físicoquímica: para las ciencias químicas y biológicas. 3era. México. Ed. Mc.Graw Hill.

ANEXO II



Designation: G 46 – 94 (Reapproved 2005)

Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion¹

This standard is issued under the fixed designation G 46; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscripted epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This guide covers the selection of procedures that can be used in the identification and examination of pits and in the evaluation of pitting (See Terminology G 15) corrosion to determine the extent of its effect.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

E 3 Methods of Preparation of Metallographic Specimens

G 1 Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens

G 15 Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing

G 16 Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data

2.2 *National Association of Corrosion Engineers Standard: NACE RP-01-73* Collection and Identification of Corrosion Products³

3. Significance and Use

3.1 It is important to be able to determine the extent of pitting, either in a service application where it is necessary to predict the remaining life in a metal structure, or in laboratory test programs that are used to select the most pitting-resistant materials for service.

4. Identification and Examination of Pits

4.1 *Visual Inspection*—A visual examination of the corroded metal surface is usually beneficial, and this is done under

ordinary light, with or without the use of a low-power magnifying glass, to determine the extent of corrosion and the apparent location of pits. It is often advisable to photograph the corroded surface at this point so that it can be compared with the clean surface after the removal of corrosion products.

4.1.1 If the metal specimen has been exposed to an unknown environment, the composition of the corrosion products may be of value in determining the cause of corrosion. Follow recommended procedures in the removal of particulate corrosion products and reserve them for future identification (see NACE RP-01-73).

4.1.2 To expose the pits fully, use recommended cleaning procedures to remove the corrosion products and avoid solutions that attack the base metal excessively (see Practice G 1). It may be advisable during cleaning to probe the pits with a pointed tool to determine the extent of undercutting or subsurface corrosion (Fig. 1). However, scrubbing with a stiff bristle brush will often enlarge the pit openings sufficiently by removal of corrosion products, or undercut metal to make the pits easier to evaluate.

4.1.3 Examine the cleaned metal surface under ordinary light to determine the approximate size and distribution of pits. Follow this procedure by a more detailed examination through a microscope using low magnification (20X).

4.1.4 Determine the size, shape, and density of pits.

4.1.4.1 Pits may have various sizes and shapes. A visual examination of the metal surface may show a round, elongated, or irregular opening, but it seldom provides an accurate indication of corrosion beneath the surface. Thus, it is often necessary to cross section the pit to see its actual shape and to determine its true depth. Several variations in the cross-sectioned shape of pits are shown in Fig. 1.

4.1.4.2 It is a tedious job to determine pit density by counting pits through a microscope eyepiece, but the task can be made easier by the use of a plastic grid. Place the grid, containing 3 to 6-mm squares, on the metal surface. Count and record the number of pits in each square, and move across the grid in a systematic manner until all the surface has been covered. This approach minimizes eyestrain because the eyes can be taken from the field of view without fear of losing the area of interest.

4.1.5 *Metallographic Examination*—Select and cut out a representative portion of the metal surface containing the pits and prepare a metallographic specimen in accordance with the

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee G01 on Corrosion of Metals, and is the direct responsibility of Subcommittee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests.

Current edition approved May 1, 2005. Published May 2005. Originally approved in 1976. Last previous edition approved in 1999 as G 46 – 94 (1999).

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Insert in *Materials Protection and Performance*, Vol 12, June 1973, p. 65.

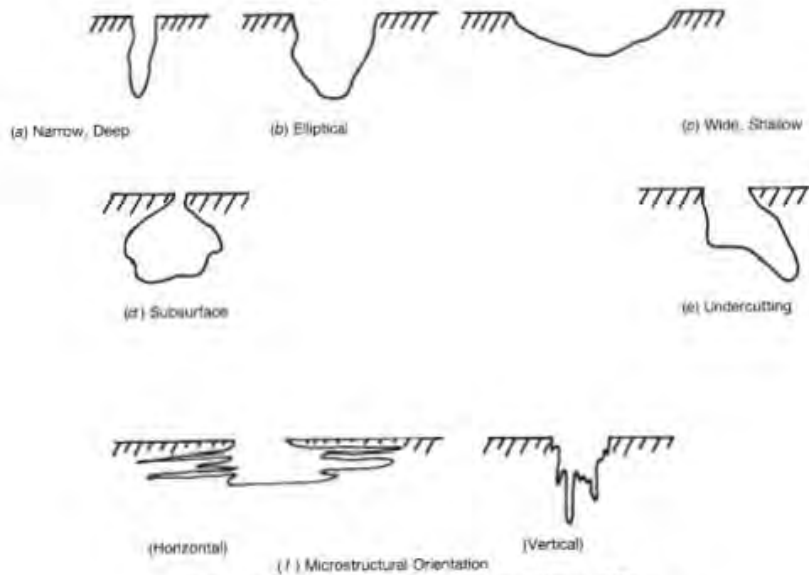


FIG. 1 Variations in the Cross-Sectional Shape of Pits

recommended procedures given in Methods B3. Examine microscopically to determine whether there is a relation between pits and inclusions or microstructure, or whether the cavities are true pits or might have resulted from metal dropout caused by intergranular corrosion, dealloying, and so forth.

4.2 *Nondestructive Inspection*—A number of techniques have been developed to assist in the detection of cracks or cavities in a metal surface without destroying the material (1).⁴ These methods are less effective for locating and defining the shape of pits than some of those previously discussed, but they merit consideration because they are often used *in situ*, and thus are more applicable to field applications.

4.2.1 *Radiographic*—Radiation, such as X rays, are passed through the object. The intensity of the emergent rays varies with the thickness of the material. Imperfections may be detected if they cause a change in the absorption of X rays. Detectors or films are used to provide an image of interior imperfections. The metal thickness that can be inspected is dependent on the available energy output. Pores or pits must be as large as 1/2 % of the metal thickness to be detected. This technique has only slight application to pitting detection, but it might be a useful means to compare specimens before and after corrosion to determine whether pitting has occurred and whether it is associated with previous porosity. It may also be useful to determine the extent of subsurface and undercutting pitting (Fig. 1).

4.2.2 *Electromagnetic*:

4.2.2.1 Eddy currents can be used to detect defects or irregularities in the structure of electrically conducting materials. When a specimen is exposed to a varying magnetic field, produced by connecting an alternating current to a coil, eddy

currents are induced in the specimen, and they in turn produce a magnetic field of their own. Materials with defects will produce a magnetic field that is different from that of a reference material without defects, and an appropriate detection instrument is required to determine these differences.

4.2.2.2 The induction of a magnetic field in ferromagnetic materials is another approach that is used. Discontinuities that are transverse to the direction of the magnetic field cause a leakage field to form above the surface of the part. Ferromagnetic particles are placed on the surface to detect the leakage field and to outline the size and shape of the discontinuities. Rather small imperfections can be detected by this method. However, the method is limited by the required directionality of defects to the magnetic field, by the possible need for demagnetization of the material, and by the limited shape of parts that can be examined.

4.2.3 *Sonics*:

4.2.3.1 In the use of ultrasonics, pulses of sound energy are transmitted through a couplant, such as oil or water, onto the metal surface where waves are generated. The reflected echoes are converted to electrical signals that can be interpreted to show the location of flaws or pits. Both contact and immersion methods are used. The test has good sensitivity and provides instantaneous information about the size and location of flaws. However, reference standards are required for comparison, and training is needed to interpret the results properly.

4.2.3.2 An alternative approach is to use acoustic emissions in detecting flaws in metals. Imperfections, such as pits, generate high-frequency emissions under thermal or mechanical stress. The frequency of emission and the number of occurrences per unit time determine the presence of defects.

4.2.4 *Penetrants*—Defects opening to the surface can be detected by the application of a penetrating liquid that subsequently exudes from the surface after the excess penetrant has

⁴ The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this practice.

been removed. Defects are located by spraying the surface with a developer that reacts with a dye in the penetrant, or the penetrant may contain a fluorescent material that is viewed under black light. The size of the defect is shown by the intensity of the color and the rate of bleed-out. This technique provides only an approximation of the depth and size of pits.

4.2.5 None of these nondestructive test methods provide satisfactory detailed information about pitting. They can be used to locate pits and to provide some information about the size of pits, but they generally are not able to detect small pits, and confusion may arise in attempting to differentiate between pits and other surface blemishes. Most of these methods were developed to detect cracks or flaws in metals, but with more refined development they may become more applicable to pitting measurements.

5. Extent of Pitting

5.1 *Mass Loss*—Metal mass loss is not ordinarily recommended for use as a measure of the extent of pitting unless general corrosion is slight and pitting is fairly severe. If uniform corrosion is significant, the contribution of pitting to total metal loss is small, and pitting damage cannot be determined accurately from mass loss. In any case, mass loss can only provide information about total metal loss due to pitting but nothing about depth of penetration. However, mass loss should not be neglected in every case because it may be of value; for example, mass loss along with a visual comparison of pitted surfaces may be adequate to evaluate the pitting resistance of alloys in laboratory tests.

5.2 Pit Depth Measurement:

5.2.1 *Metallographic*—Pit depth can be determined by sectioning vertically through a pre-selected pit, mounting the cross-sectioned pit metallographically, and polishing the surface. The depth of the pit is measured on the flat, polished surface by the use of a microscope with a calibrated eyepiece. The method is very accurate, but it requires good judgment in the selection of the pit and good technique in cutting through the pit. Its limitations are that it is time consuming, the deepest pit may not have been selected, and the pit may not have been sectioned at the deepest point of penetration.

5.2.2 Machining (2, 3):

5.2.2.1 This method requires a sample that is fairly regular in shape, and it involves the destruction of the specimen. Measure the thickness of the specimen between two areas that have not been affected by general corrosion. Select a portion of the surface on one side of the specimen that is relatively unaffected; then machine the opposite surface where the pits are located on a precision lathe, grinder, or mill until all signs of corrosion have disappeared. (Some difficulty from galling and smearing may be encountered with soft metals, and pits may be obliterated.) Measure the thickness of the specimen between the unaffected surface and subtract from the original thickness to give the maximum depth of pitting. Repeat this procedure on the unmachined surface unless the thickness has been reduced by 50% or more during the machining of the first side.

5.2.2.2 This method is equally suitable for determining the number of pits with specific depths. Count the visible pits; then machine away the surface of the metal in measured stages and

count the number of visible pits remaining at each stage. Subtract the number of pits at each stage from the count at the previous stage to obtain the number of pits at each depth of cut.

5.2.3 Micrometer or Depth Gage:

5.2.3.1 This method is based on the use of a pointed needle attached to a micrometer or calibrated depth gage to penetrate the pit cavity. Zero the instrument on an unaffected area at the lip of the pit. Insert the needle in the pit until it reaches the base where a new measurement is taken. The distance traveled by the needle is the depth of the pit. It is best to use constant-tension instruments to minimize metal penetration at the base of the pit. It can be advantageous to use a stereomicroscope in conjunction with this technique so that the pit can be magnified to ensure that the needle point is at the bottom of the pit. The method is limited to pits that have a sufficiently large opening to accommodate the needle without obstruction; this eliminates those pits where undercutting or directional orientation has occurred.

5.2.3.2 In a variation of this method, attach the probe to a spherometer and connect through a microammeter and battery to the specimen (3, 4). When the probe touches the bottom of the pit, it completes the electrical circuit, and the probe movement is a measurement of pit depth. This method is limited to very regularly shaped pits because contact with the side of the pit would give a false reading.

5.2.4 *Microscopical*—This method is particularly valuable when pits are too narrow or difficult to penetrate with a probe type of instrument. The method is amenable to use as long as light can be focused on the base of the pit, which would not be possible in the case of example (e) in Fig. 1.

5.2.4.1 Use a metallurgical microscope with a magnification range from 50 to 500 \times and a calibrated fine-focus knob (for example, 1 division = 0.001 mm). If the latter is not available, a dial micrometer can be attached to the microscope in such a way that it will show movement of the stage relative to the microscope body.

5.2.4.2 Locate a single pit on the metal surface and center under the objective lens of the microscope at low magnification (for example, 50 \times). Increase the objective lens magnification until the pit area covers most of the field under view. Focus the specimen surface at the lip of the pit, using first the coarse and then the fine-focusing knobs of the microscope. Record the initial reading from the fine-focusing knob. Refocus on the bottom of the pit with the fine-focusing knob and record the reading. The difference between the initial and the final readings on the fine-focusing knob is the pit depth.

5.2.4.3 Repeat the steps in 5.2.4.2 to obtain additional measurements or until satisfactory duplication has been obtained. The repeatability of pit depth measurements on a single pit at four magnifications is shown in Annex A1.

5.2.4.4 A variation of the microscopical technique employs the use of an interference microscope. A beam of light is split, and one portion is projected on the specimen and the other on a reference mirror surface. The reflected light from these two surfaces is recombined, and interference fringes are formed that provide a topographical map of the specimen surface. These fringes can be used to measure vertical deviations on the metal surface. However, the method is limited to the shallower

pits, that is, less than 25 μm , because the number of fringes increases to the point where they are difficult to count.

6. Evaluation of Pitting

6.1 There are several ways in which pitting can be described, given a quantitative expression to indicate its significance, or used to predict the life of a material. Some of the more commonly used methods are described in this section, although it is often found that no single method is sufficient by itself.

6.2 Standard Charts (3):

6.2.1 Rate the pits in terms of density, size, and depth on the basis of standard charts, such as those shown in Fig. 2. Columns A and B relate to the extent of pitting at the surface of the metal (that is, Column A is a means for rating the number of sites per unit area and Column B a means for showing the average size of these sites). Column C rates the intensity or average depth of attack. A typical rating might be A-3, B-2,

C-3, representing a density of 5×10^4 pits/ m^2 , an average pit opening of 2.0 mm^2 , and an average pit depth of 1.6 mm.

6.2.2 This method offers an effective means of communication between those who are familiar with the charts, and it is a simple means for storing data for comparison with other test results. However, it is tedious and time consuming to measure all pits, and the time is usually not justified because maximum values (for example, pit depths) usually have more significance than average values.

6.3 Metal Penetration:

6.3.1 Measure the deepest pits and express metal penetration in terms of the maximum pit depth or the average of the ten deepest pits, preferably both. This type of measurement is particularly significant when the metal is associated with an enclosure for a gas or liquid, and a hole could lead to a loss of fluid.

6.3.2 Metal penetration can also be expressed in terms of a pitting factor. This is the ratio of the deepest metal penetration

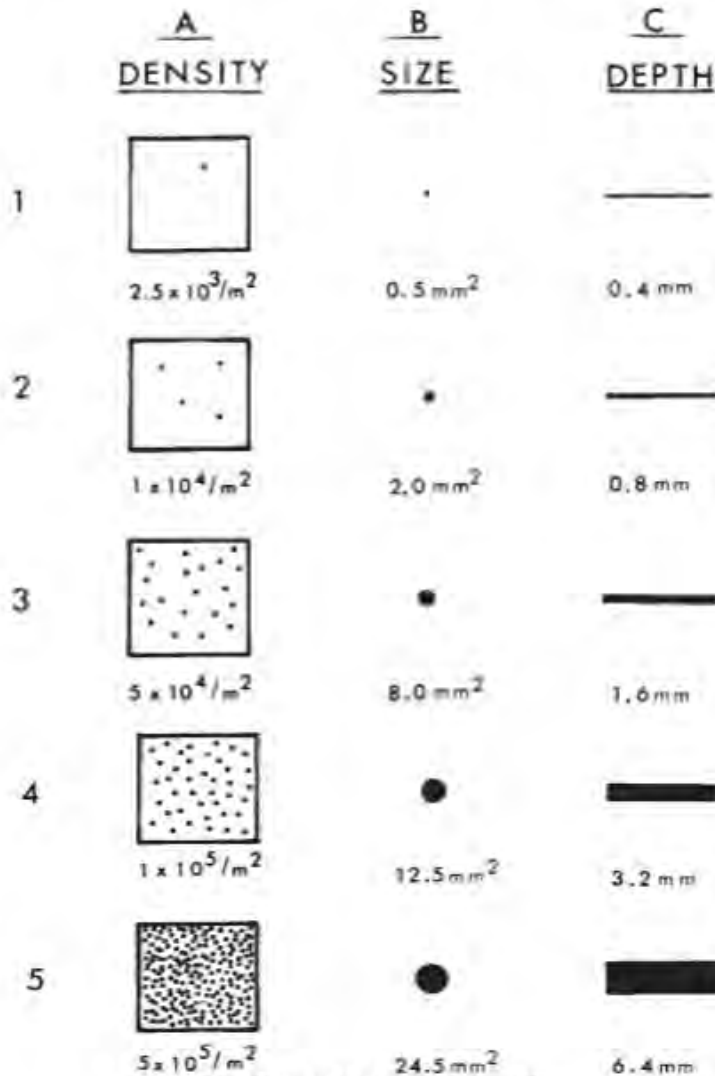


FIG. 2 Standard Rating Charts for Pits

to the average metal penetration, determined from weight loss, as shown in the following relationship:

$$\text{Pitting Factor} = \frac{\text{deepest metal penetration}}{\text{average metal penetration}} \quad (1)$$

A pitting factor of one represents uniform corrosion; the larger the number, the greater the depth of penetration. The factor does not apply in those cases where pitting or general corrosion is very small because values of zero or infinity can readily be obtained when dealing with a ratio.

6.4 Statistical:

6.4.1 The application of statistics to the analysis of corrosion data is covered in detail in Guide G 16. The subject is discussed briefly in this standard to show that statistics have a bearing on the evaluation of pitting data; more detailed information can be obtained from other publications.

6.4.2 The probability that pits will initiate on a metal surface is dependent on a number of factors, such as the pitting tendency of the metal, the corrosivity of the solution, the specimen area, and the time of exposure. A pitting probability test can be conducted to determine the susceptibility of metals to pitting, but it will not provide information about the rate of propagation, and the results are only applicable to the conditions of exposure. The pitting probability (P) in % after the exposure of a number of specimens to a particular set of conditions can be expressed as follows (5, 6):

$$P = \frac{N_p}{N} \times 100 \quad (2)$$

where:

N_p = number of specimens that pit, and
 N = total number of specimens.

6.4.3 The relationship between pit depth and area or time of exposure may vary with the environment, the metal exposed, and other variables. The relationships cited in 6.4.3.1 and 6.4.3.2 are examples that have been found to apply under certain exposure conditions.

6.4.3.1 The following relationship was found between the maximum pit depth (D) and the area (A) of a pipeline exposed to soil (7, 8, 9):

$$D = bA^a \quad (3)$$

where a and $b > 0$, and a and b are constants that were derived from the slope and the y -intercept of a straight line curve obtained when the logarithms of the mean pit depth for successively increasing areas on the pipe were plotted against the logarithms of the corresponding areas. The dependence on area is attributed to the increased chance for the deepest pit to be found when the size of the sample of pits is increased through an increased area of corroded surface.

6.4.3.2 The maximum pit depth (D) of aluminum exposed to various waters was found to vary as the cube root of time (t), as shown in the following relationship (8, 10):

$$D = Kt^{1/3} \quad (4)$$

K is a constant that is a function of the composition of the water and alloy. This relationship has been found to apply to several aluminum alloys exposed to different waters.

6.4.4 Extreme value probability statistics (11, 12) have been applied successfully to maximum pit depth data to estimate the maximum pit depth of a large area of material on the basis of examination of a small portion of that area (3, 5, 10). The procedure is to measure maximum pit depths on several replicate specimens that have pitted, and then arrange the pit depth values in order of increasing rank. A plotting position for each order of ranking is obtained by substituting in the relation, $M/(n+1)$, where M = order of ranking, and n = total number of specimens or values. For example, the plotting position for the second value out of 10 would be $2/(10+1) = 0.1818$. These values are plotted on the ordinate of extreme value probability paper versus their respective maximum pit depths. If a straight line is obtained, it shows that extreme value statistics apply. Extrapolation of the straight line can be used to determine the probability that a specific depth will occur or the number of observations that must be made to find a particular pit depth.

6.5 Loss in Mechanical Properties—If pitting is the predominant form of corrosion and the density of pitting is relatively high, the change in a mechanical property may be used advantageously to evaluate the degree of pitting. Typical properties that are considered for this purpose are tensile strength, elongation, fatigue strength, impact resistance, and burst pressure (13, 14).

6.5.1 The precautions that must be taken in the application of these mechanical test procedures are covered in most standard methods, but it must be stressed that it is important to use as nearly replicate specimens as possible for both the exposed and unexposed specimens. Thus, consideration should be given to edge effects, direction of rolling, surface conditions, and so forth.

6.5.2 Representative specimens of the metal are exposed to the same conditions except for the corrosive environment. The mechanical properties of the exposed and unexposed specimens are measured after the exposure; the difference between the two results is attributed to corrosion.

6.5.3 Some of these methods are more properly suited to the evaluation of other forms of localized corrosion, such as intergranular or stress corrosion, so their limitations must be considered. The often erratic nature of pitting and the location of pits on the specimen can affect results. In some cases the change in mechanical properties due to pitting may be too small to provide meaningful results. Probably one of the most difficult problems is to separate the effects due to pitting from those caused by some other form of corrosion.

7. Report

7.1 The report should include as much detailed information as possible, such as the following:

7.1.1 Metallurgical treatment of the metal, surface preparation, and final surface finish before exposure to test,

7.1.2 Environmental conditions and duration of exposure,

7.1.3 Appearance of the corroded surface before and after cleaning,

7.1.4 Identification of corrosion products,

7.1.5 Characterization of pits to include: size, shape, density, uniformity of distribution, depth (average and maximum), and location of pits with reference to microstructure, face, edge, crevice, and so forth,

7.1.6 Change in mechanical properties as the result of corrosion, and the method by which determined, and
 7.1.7 Statistical information.

8. Keywords

8.1 metallographic inspection; pit density; pit depth; pit morphology; pitting corrosion; visual inspection

ANNEX

(Mandatory Information)

A1. REPEATABILITY OF MICROSCOPICAL PIT DEPTH MEASUREMENTS

A1.1 Repeatability of pit depth measurements on a single pit at four magnifications is shown in **Table A1.1**.

A1.2 The data in **Table A1.1** indicate that as the magnification was increased (that is, from 65 to 370×), the average pit depth that was measured decreased from 0.174 mm to 0.151 mm. Repeatability of measurement improved with magnification, and, as will be shown in **A1.3**, accuracy also showed marked improvement.

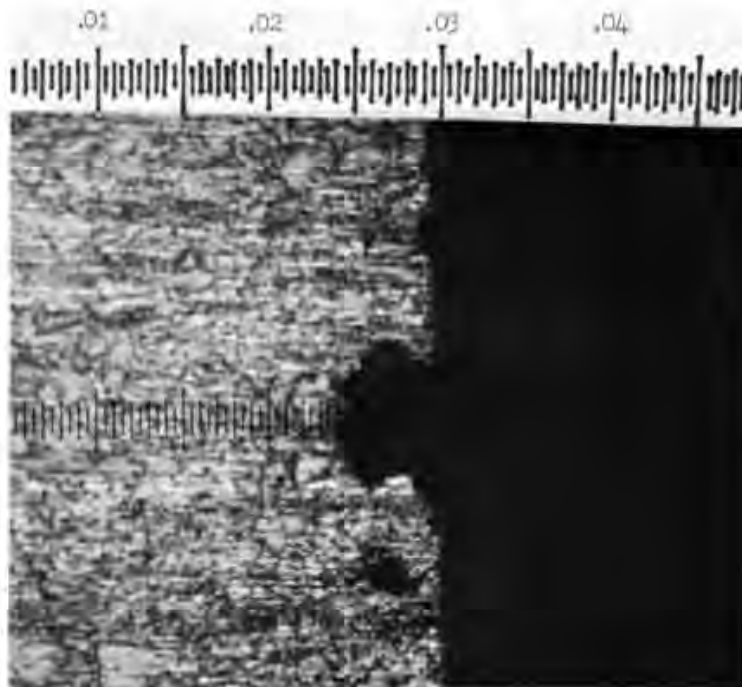
A1.3 The pit used for the measurements in **Table A1.1** was

cross sectioned and photographed at 100× through a microscope with a micrometer reticle. As shown in **Fig. A1.1**, the depth measured in cross section is 0.152 mm. This result is in excellent agreement with that found under high magnification, and shown in **Table A1.1**.

A1.4 Pit depth measurements have been made over the range from 0.04 to 0.34 mm. The only limitation to this method is that associated with the range of movement of the calibrated focusing knob on the microscope.

TABLE A1.1 Microscopical Pit Depth Measurements

Magnification	Pit Depth, mm
65	0.183
	0.159
	0.179
	0.174avg
132	0.159
	0.160
	0.155
	0.159
	0.159avg
200	0.149
	0.157
	0.150
	0.153
	0.152avg
370	0.151
	0.151
	0.152
	0.151avg



Note—Use with 10X I.F. Objective.

FIG. A1.1 Cross Section of Pit Used for Depth Measurements in Table A1 (Each Scale Division Equals 0.0005 in. (13 μm))

REFERENCES

- (1) Mock, J. A., "A Guide to Nondestructive Testing," *Materials Engineering*, Vol 69, June 1969, p. 60.
- (2) Bengough, G. D. and Wormwell, F., Special Report for Corrosion Committee, *Iron and Steel Institute*, Vol 3, 1935, p. 168.
- (3) Champion, F. A., *Corrosion Testing Procedures*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 1965, p. 205.
- (4) Thornhill, R. S., *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol 146, 1942, p. 90P.
- (5) Pathak, B. R., "Testing in Fresh Waters," *Handbook on Corrosion Testing and Evaluation*, W. H. Ailor, ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 1971, p. 553.
- (6) Aziz, P. M., and Godard, H. P., "Influence of Specimen Area on the Pitting Probability of Aluminum," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 102, October 1955, p. 577.
- (7) Scott, G. N., "Adjustment of Soil Corrosion Pit Depth Measurements for Size of Sample," *Proceedings of the American Petroleum Institute, Section IV*, Vol 14, 1934, p. 204.
- (8) Romanoff, M., *Underground Corrosion*, National Bureau of Standards Circular 579, Washington, DC: U.S. Govt. Printing Office, 1957, p. 71.
- (9) Denison, I. A., "Soil Exposure Tests," *Corrosion Handbook*, H. H. Uhlig, ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 1948, p. 1048.
- (10) Godard, H. P., "The Corrosion Behavior of Aluminum in Natural Waters," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol 38, October 1960, p. 1671.
- (11) Gumbel, E. J., *Statistical Theory of Extreme Values and Some Practical Applications*, U. S. Dept. of Commerce Applied Mathematics Series 33, 1954.
- (12) Aziz, P. M., "Application of the Statistical Theory of Extreme Values to the Analysis of Maximum Pit Depth Data for Aluminum," *Corrosion*, Vol 12, October 1956, p. 495I.
- (13) Summerson, T. J., Pryor, M. J., Keir, D. S., and Hogan, R. J., "Pit Depth Measurements as a Means of Evaluating the Corrosion Resistance of Aluminum in Sea Water," *Metals, ASTM STP 196*, ASTM, 1957, p. 157.
- (14) Babrian, R., "Corrosion Resistant High Strength Clad Metal System for Hydraulic Brake Line Tubing," *SAE Preprint No. 740290*, Detroit, MI, 1972.

CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.

- [1] Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeyach, S., Chane-Ching, K., Lacaze P.C. (1996). Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 416, 179-182.
- [2] Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeyach, S., Chane-Ching, K., Lacaze P.C. (1997). Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid médium. *Synthetic Metals*. 93, 2, 133-142.
- [3] Muñoz, E., Aránzazu, M.H., Colina, A., Ruíz, V., López-Palacios, J. (2007). Electropolymerization of aniline on polyaniline-modified electrodes under hydrodynamic conditions. *Electrochimica Acta*, 52, 4778-4783.
- [4] Silbey, A. (2000). *Physical Chemistry*. 3rd Edition. U.S.A. Wiley. 221-249.
- [5] Orozco, C.R., Martínez, M., Galván. M.R., Ramírez, R.L., Fernández, G.I. (2007). Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico. *Revista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Universidad Veracruzana*. 20. (2). Recuperado el 20 de Agosto 2014, de <http://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol20num2/articulos/corrosion/>
- [6] Uhlig, H., H. (1979). *Corrosión y control de corrosión*. España. URMO.13-14.
- [7] Schütze, M. (2011). *Corrosión and Environmental Degradation*.Alemania. Wiley-VCH. Vol. 1.
- [8] Ohsaka, T., Chowdhury, A., Rahman, A., Islam. M. (2013). *Trends in Polyaniline Research*. Nova Science Publishers. New York.
- [9] Atkins. P.W. (1991). *Fisicoquímica*. 3era Ed. U.S.A. Addison-Wesley Iberoamerica. 77-83.
- [10] De La Cruz, C., I. (2011). Evaluación de la corrosión del acero APIX-52 en suelos de la zona norte del Estado de Veracruz mediante la técnica de ruido electroquímico. Tesis de Ingeniero Químico no publicada. Universidad Veracruzana, Poza Rica, México.

- [11] Sydney, H. (1990). Introducción a la metalurgia física. 2°Ed. New York. McGraw-Hill. 229-231.
- [12] Shackelford, J.(2005). Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. 6ta Ed. Madrid. Pearson Prentice Hall. 392-395.
- [13] McMurry, J. (2010). Química Orgánica. 7ª Ed. México. Cengage Learning.
- [14] Solomons, G. (2000). Química Orgánica. México. Edit. Wiley.
- [15] Padilla, J.M. (2010). Polímeros conductores: *Su papel en un desarrollo energético sostenible*. Barcelona. Reverte.
- [16] Allcock, H.R. (1990). Contemporary Polymer Chemistry. 2nd Ed. U.S.A. Prentice Hall. 115-116.
- [17] Restrepo, H.F., Geoffrey-Cervera, J., Hoyos, B.A. (2005). Poly-aniline synthesis by electrochemical oxidation. DYNA, 147, 57-63.
- [18] Cosnier, S., Karyakin, A. (2010). Electropolymerization: *Concepts, Materials and Applications*. Alemania.Wiley-VCH.
- [19] Huerta-Vilca, D., Motheo, A.J. Electrosynthesis of PANi-powder using anodize aluminum. Instituto de Química de São Carlos, Brazil. Recuperado el 13 de Noviembre 2013, de <http://www.electrochem.org/dl/ma/200/pdfs/0715.pdf>
- [20] Young, J.R., Lovell, A.P. (2011). Introduction to Polymers. Third Edition. U.S.A. CRC Press. 194-196.
- [21] Mohammed, A.O. (2011). The automotive body manufacturing systems and processes. Wiley. 177-187.
- [22] ASTM International. ASTM G46-94 (2013). Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. U.S.A.
- [23] Antonel, P.S., Berhó, F.M., Jorge, G., Molina, F.V. (2015). Magnetic composites of CoFe₂O₄ nanoparticles in a poly(aniline) matrix: Enhancement of remanence ratio and coercivity. Synthetic Metals. 199, 292-302.

- [24] Arasi, Y.A., Latha, J.J., Sundaresan, B., Dhanalakshmi, V., Anbarasan, R. The structural properties of Poly(aniline)- Analysis via FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, 74, 1229-1234.
- [25] Manivel, P., Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G. (2007). Influence of H⁺ and Cl⁻ ion son inhibitive Performance of Poly(aniline) for iron corrosión in acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 106, 6. 3988-3993.
- [26] Quintanilha, R.C., Orth, E.S., Grein-lankovski, A., Riegel-Vidotti, I.C., Vidotti, M. (2014). The use of gum Arabic as “Green” stabilizer of poly(aniline) nanocomposites: A comprehensive study of spectroscopic, morphological and electrochemical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 434, 18-27.
- [27] Chang, R. (2008). *Fisicoquímica: para las ciencias químicas y biológicas*. 3era Ed. México. Ed. Mc.Graw Hill. 351-358.