



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE GRAFENO Y SU INCORPORACIÓN A  
RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**CLAUDIA GUADALUPE RAMOS CORTES**

**MÉXICO, D.F.**

**2013**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE: PROFESOR: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO**

**VOCAL: PROFESOR: CARLOS AMADOR BEDOLLA**

**SECRETARIO: PROFESOR: MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS**

**1ER. SUPLENTE: PROFESOR: FERNANDO COLMENARES LANDIN**

**2° SUPLENTE: PROFESOR: JUAN GENESCA LLONGUERAS**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO PML4, EDIFICIO U, ESTUDIOS DE POSGRADO DE INGENIERÍA, “DR. BERNARDO QUINTANA ARRIOJA”. CU, DF.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. MIGUEL ÁNGEL HERNANDEZ GALLEGOS**

---

**SUSTENTANTE:**

**CLAUDIA GUADALUPE RAMOS CORTES**

---

# ÍNDICE

## **CAPÍTULO 1**

<b>ANTECEDENTES</b>	1
<b>OBJETIVOS</b>	4
Objetivo	
General	4
Objetivos	
Particulares	4

## **CAPÍTULO 2**

### **MARCO TEÓRICO**

2.1 Obtención de grafeno	5
2.1.1 Método mecánico	6
2.1.1.1 Sonda de ultrasonidos	7
2.1.2 Método electroquímico	7
2.2 Recubrimiento sol-gel	9
2.3 Sustrato	13
2.4 Caracterización	14
2.4.1 FTIR. Espectroscopía de infrarrojo	14
2.4.2 MEB. Microscopía electrónica de barrido	16
2.4.3 DSC. Calorimetría diferencial de barrido	19
2.4.4 TG. Termogravimetría	21
2.5 Pruebas de corrosión	25
2.5.1 EIS. Espectroscopía de impedancia electroquímica	26
2.5.2 Ruido electroquímico	33

## **CAPÍTULO 3**

### **MÉTODO EXPERIMENTAL**

3.1	Obtención de grafeno	35
3.1.1	Obtención de grafeno por vía mecánica	35
3.1.2	Obtención de grafeno vía electroquímica	37
3.1.2.1	Separación de grafeno	38
3.2	Recubrimiento sol-gel	39
3.3	Pruebas de corrosión	41
3.4	Depósito de grafeno en el sustrato	43
3.4.1	Depósito por gota	43
3.4.2	Electrodeposición	44
3.4.3	Dopaje de sol-gel por peso con grafeno	45
3.4.4	Dopaje del sol-gel por volumen con grafeno	46
3.5	Condiciones experimentales para DSC y TG	48
3.6	Condiciones experimentales para MEB	49

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1	Obtención de grafeno por vía mecánica	50
4.2	Obtención de grafeno por vía electroquímica	55
4.2.1	Electrodeposición en placa de AA2024-T3	61
4.3	Sol-gel blanco y dopado	62
4.4	deposición de grafeno en el sustrato y caracterización	68
4.5	Pruebas electroquímicas	72

## **CAPÍTULO 5**

<b>CONCLUSIONES</b>	87
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	88
<b>ANEXO I. GRÁFICAS DE LAS MUESTRAS Y COMPARATIVOS</b>	91
<b>ANEXO II. DEFINICIONES DE INTERÉS</b>	115

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

Se define corrosión como una reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y su ambiente; produce deterioro en el material y sus propiedades. La corrosión es un proceso natural y, como todos los procesos naturales, tiende al estado energético más bajo. Así, los metales tenderán a combinarse con otros elementos químicos para llegar a los estados energéticos más bajos, que en este caso corresponden a sus óxidos, sulfuros, cloruros, sulfatos o carbonatos; este proceso, de naturaleza electroquímica, es conocido como corrosión y tiene un gran impacto en la sociedad <sup>[1]</sup>.

Vivimos en una civilización basada en los metales, los utilizamos como elementos decorativos, en nuestras construcciones, en utensilios de cocina, en tuberías, como materia prima para fabricar transportes, contenedores, baterías, herramientas de trabajo, etc. La corrosión afecta directamente a todos estos materiales por igual ya que se van perdiendo las propiedades decorativas o las más importantes las mecánicas, las cuales hacen que los metales dejen de ser funcionales.

Existen diversos estudios en algunos países que intentan determinar el costo de la corrosión a nivel nacional, lamentablemente en México no existen o se han reportado este tipo de estudios. Como referencia se tienen los resultados obtenidos por NACE® (National Association of Corrosion Engineers) y FHWA (Federal Highway Administration) dados a conocer en 2002<sup>[2]</sup>; en el cual se reporta un costo total anual estimado de \$276 billones de dólares, que representa del 3.1% al 7.0 % del producto interno bruto.



Los efectos de la corrosión van desde picaduras, rupturas abruptas e intoxicaciones por óxidos en prótesis médicas, daños estructurales y derrumbamientos de edificios, generando pérdidas humanas y materiales sin mencionar las pérdidas causadas en el patrimonio histórico-cultural. Es por ello que se desea retrasar los efectos de corrosión lo más posible. Existen diversos métodos para hacerlo como aislamiento eléctrico, protección catódica, polarización del mecanismo, recubrimientos protectores, tratamientos termoquímicos, entre otros.

El objeto de estudio de este trabajo experimental se enfoca en los recubrimientos protectores . Algunos de los aspectos de interés de estos recubrimientos es que sean de bajo peso, flexibles, de bajo costo y efectivos en el retraso de la corrosión. Los recubrimientos híbridos sol-gel pueden aportar algunas de esas características y su versatilidad permite generar una amplia gama de recubrimientos híbridos que podrían ajustarse a las características del sustrato, el uso del sustrato o el ambiente al que será expuesto.

El grafeno, por otra parte, es una membrana de carbono del espesor de un átomo. Es conocido que el carbono tiene una alta capacidad de formar redes complejas con otros elementos, lo cual ha sido la base de la química orgánica y de la existencia de vida en nuestro planeta <sup>[3]</sup>.

Fue descubierto en 2004 por Geim, Novoselov y colaboradores <sup>[4,5]</sup>. Ambos físicos ganaron el premio Nobel en física en 2010<sup>[5]</sup>; aún y cuando hace poco más de 70 años se predijo por Peierls y Landau que tal material no podía existir debido a su inestabilidad termodinámica<sup>[8,9]</sup>.

Desde su descubrimiento se han publicado cerca de 17,000<sup>[7]</sup> artículos científicos con arbitraje internacional y cada año incrementa el número de citas dedicadas para entender el material.

El interés puesto sobre este material se debe principalmente a las propiedades particulares del mismo como alta movilidad de transportadores de carga y de huecos, alta fuerza mecánica, alta conductividad térmica, área superficial específica grande, alta conductividad eléctrica, transparencia óptica, buena elasticidad, ventana electroquímica amplia, baja toxicidad, químicamente tolerante, entre otras <sup>[10-14]</sup>.

Las aplicaciones tecnológicas hasta ahora investigadas abarcan supercapacitores, electrónicos como pantallas táctiles, pantallas de cristal líquido (LCD) flexibles, baterías, acumuladores de gases, celdas solares y de combustibles, transistores, electrodos transparentes y materiales compósitos<sup>[15]</sup>.

Por tal motivo, la idea de incorporar el grafeno a un recubrimiento sol-gel es con la intención de mejorar las propiedades del mismo al centrar las reacciones electroquímicas en el grafeno, ya que tiene una amplia ventana electroquímica en las que se pueden desviar las reacciones que corroen y degradan a los metales, en este caso la aleación AA2024-T3<sup>[16, anexo 1]</sup>, que es una aleación de aluminio utilizado en la industria como materia prima para fabricación de materiales, piezas prostéticas, municiones, partes de computadoras y relojes, entre otras.

## **Objetivos**

❖ Objetivo general:

Incorporar nanocompuestos de grafeno en recubrimientos híbridos sol gel para mejorar sus propiedades protectoras frente a la corrosión en medio salino.

❖ Objetivos particulares:

- a. Obtención y caracterización del grafeno de manera eficaz y con la menor cantidad de residuos y baja toxicidad.
- b. Desarrollar el método más adecuado de incorporación del grafeno a recubrimientos híbridos sol gel.
- c. Evaluar los cambios estructurales del grafeno incorporado en el recubrimiento sol gel.
- d. Evaluar la acción del recubrimiento híbrido sol gel ante la corrosión en medio salino.

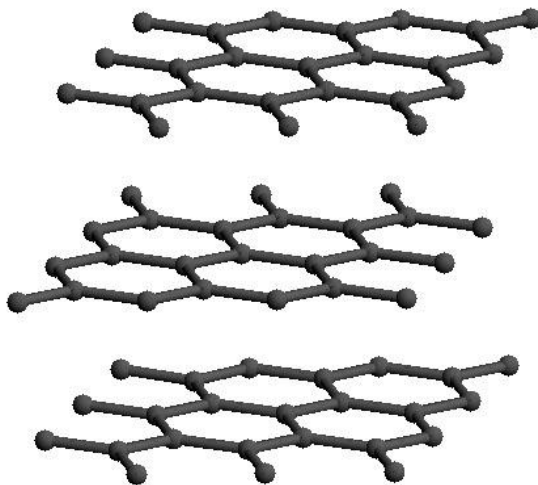
## CAPÍTULO 2

### Marco teórico

#### 2.1 Obtención de grafeno.

El grafeno es una monocapa de átomos de carbono. El grafito es un alótropo del carbono donde las placas bidimensionales de carbono se unen a las capas inferiores y superiores por enlaces tipo Van der Waals; si se rompen estas interacciones de tipo Van der Waals se generarán por consecuencia monocapas de carbono, es decir, grafeno.

La obtención de grafeno por exfoliación mecánica, y la existencia del material en sí, fue descubierta por Novoselov y colaboradores <sup>[4]</sup> al colocar cinta adhesiva sobre una placa de grafito y realizar una exfoliación continua sobre la misma cinta adhesiva. Sin embargo la obtención de grandes cantidades de grafeno por este método con cinta adhesiva requiere, además de una gran cantidad de cinta, una gran cantidad de disolventes y reactivos para eliminar el adhesivo y purificar el grafeno; por ello se propone otro método de exfoliación mecánica que utilice reactivos con baja toxicidad y en volúmenes menores.



**Fig.2.1. Representación de la estructura atómica del grafito <sup>[16]</sup>.**

### **2.1.1 Método mecánico.**

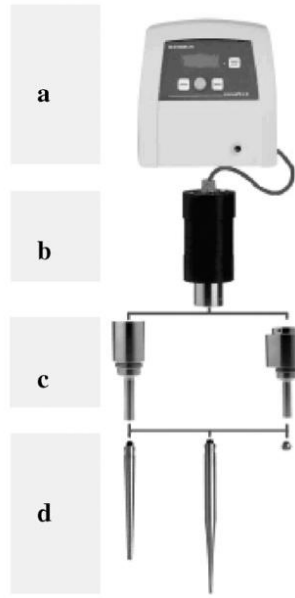
El método mecánico propuesto consiste en someter una cantidad de grafito molido a disoluciones con pH ácido, básico y oxidantes que tengan la capacidad para intercalar iones entre las capas de grafito u oxidar el grafito para aumentar la distancia interplanar, reducir las interacciones tipo Van der Waals y poder separar de esta manera las monocapas de grafeno con grupos funcionales tipo hidroxilo o aldehído ácido. Posteriormente las monocapas de grafeno funcionalizado se someten a reducción para asegurar la obtención una sola monocapa de átomos de carbono.

Esta alternativa de exfoliación mecánica también conlleva la utilización de agitación por ultrasonidos, ya que éstos tienen la capacidad de asegurar una agitación vigorosa (atómica), previendo una mayor y mejor intercalación de los iones y por tanto generar la exfoliación del grafeno.

#### **2.1.1.1. Sonda de ultrasonidos**

Las ondas ultrasónicas, igual que el sonido, se transmiten a través de cualquier medio físico por ondas que puedan comprimir y expandir el espaciado molecular. Conforme las ondas ultrasónicas cruzan el medio la distancia entre moléculas variará al oscilar cerca de su posición media.

Cuando una sonda ultrasónica es sumergida directamente en el recipiente de la muestra puede generar mucho más alta intensidad de ultrasonidos que un baño de ultrasonidos (100 veces mayor).



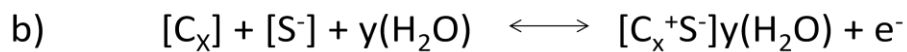
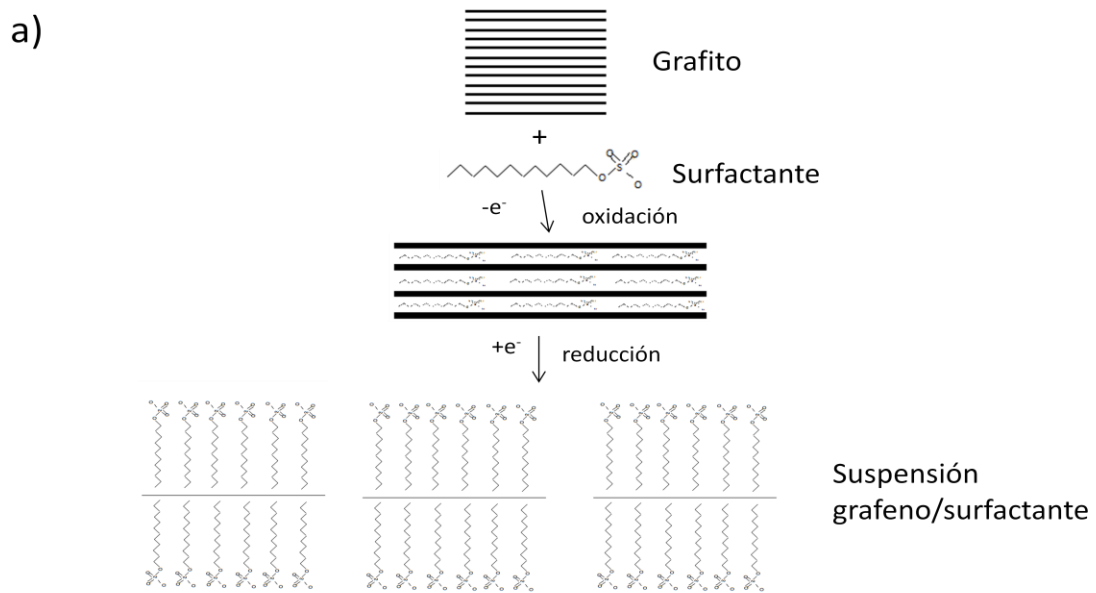
**Fig. 2.2. Imagen de sistema de sonda ultrasónica; a) generador, b) convertidor ultrasónico, c) adaptadores estándar y de refuerzo, d) sondas.**

El generador convierte voltaje en energía de alta frecuencia (generalmente, 20 kHz). El convertidor ultrasónico transforma la energía eléctrica en vibraciones mecánicas de frecuencias fijas. Los adaptadores, que también reciben el nombre de cuernos, aumentan la amplitud de sonicación, las sondas transmiten la energía ultrasónica en la muestra (Figura 2.2).

### **2.1.2 Método electroquímico.**

Las técnicas electroquímicas se utilizan como alternativa ya que son simples, económicas, no destructivas, ambientalmente amigables, operan en temperatura ambiente y proveen control de grosor de capas de grafeno ajustando el potencial <sup>[19]</sup>.

El método utilizado es el reportado por Alanyalioglu M., Segura J.J., Oró-Solè J. y Casañ-Pastor N. [20]. Este método consiste en una intercalación de un surfactante en una placa de grafito por medio de un potencial establecido. El surfactante además de intercalarse entre las placas de grafito dará estabilidad a las placas monoatómicas de grafeno para evitar que se aglomere y se regeneren las interacciones tipo Van der Waals que generan al grafito. Una vez intercalado el surfactante se realiza una reducción en la misma celda para exfoliar las placas de grafeno de la placa de grafito original tal y como se esquematiza en la Figura 2.3.



**Fig.2.3. a) Imagen y b) reacción representativa de ruta electroquímica para producir una suspensión de grafeno en dodecilsulfato de sodio (surfactante).**

Este método además de proporcionar una ruta de obtención del grafeno en cantidades mayores aporta una ruta de electrodeposición directa en el sustrato, aluminio AA2024-T3 que se explorará con mayor detenimiento más adelante.

## **2.2 Recubrimientos sol-gel.<sup>[26]</sup>**

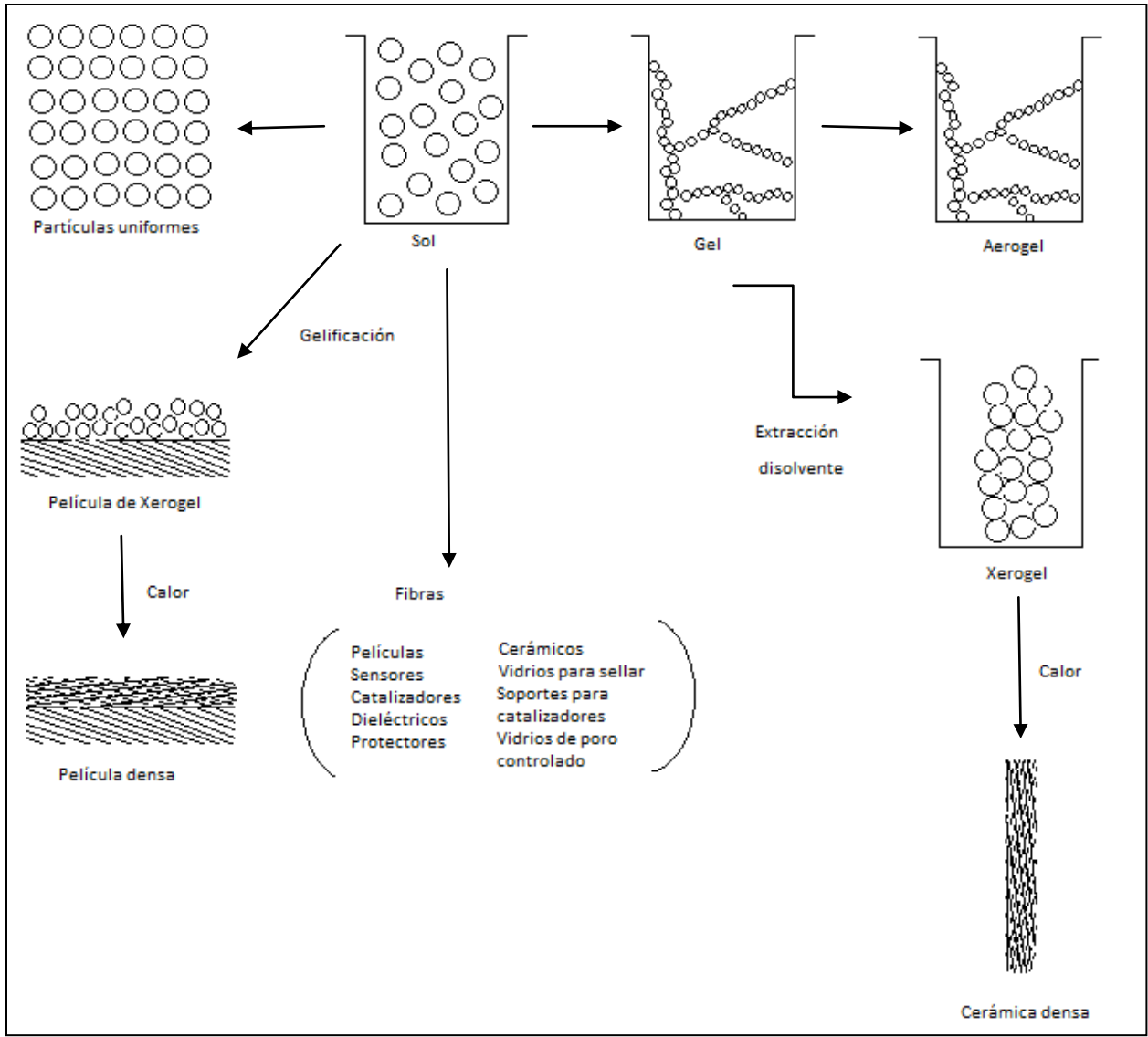
El proceso de sol gel puede describirse como la formación de una red de óxidos por reacción de policondensación de un precursor molecular en líquido (Figura 2.4).

Un sol es una dispersión estable coloidal de partículas o polímeros en un disolvente. Las partículas pueden ser amorfas o cristalinas.

Un gel consiste en una red tridimensional continua que encierra una fase líquida; en un gel coloidal, la red se construye a partir de la aglomeración de partículas coloidales.

En general, las partículas de sol pueden interactuar por enlaces de hidrógeno o enlaces tipo Van der Waals; las interacciones son de naturaleza covalente en el proceso de gelificación.





**Fig.2.4. Esquema de las rutas de los diferentes procesos de sol gel.**

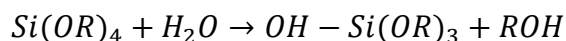
En este procedimiento químico, el sol evoluciona gradualmente hacia la formación de un sistema bifásico similar al gel, que contienen tanto una fase líquida y fase sólida cuyas morfologías varían de partículas discretas a redes poliméricas continuas. En algunas ocasiones la separación de fases puede acelerarse por medio de evaporación de la fase líquida o centrifugación; sin embargo el proceso de envejecimiento se prefiere al

ser más lento, permitiendo un entrecruzamiento de cadenas poliméricas y orden mayor, lo cual aumenta la eficiencia del recubrimiento.

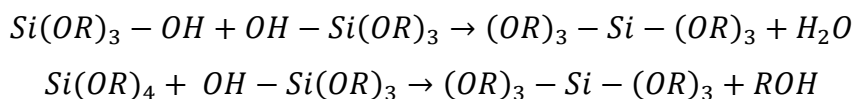
La eliminación de la fase líquida restante (disolvente) requiere de un proceso de secado, que típicamente se acompaña de un aumento de la contracción y densidad. La velocidad a la que el disolvente se elimina dependerá de la porosidad del gel. Un tratamiento térmico o proceso de cocción a menudo es necesario a fin de favorecer la policondensación y mejorar las propiedades mecánicas y estabilidad estructural a través de la sinterización final, densificación y crecimiento de grano.

Los precursores utilizados para obtener los recubrimientos estudiados en esta tesis son alcóxidos metálicos; compuestos del tipo R-O-M donde R es un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un ión metálico. Estos alcóxidos en presencia de catalizadores ácidos o básicos reaccionan con agua a un pH determinado dando lugar a reacciones de hidrólisis y una posterior policondensación. Normalmente estos procesos no se realizan de forma sucesiva; sino que el proceso de condensación empieza antes de que el paso de hidrólisis acabe.

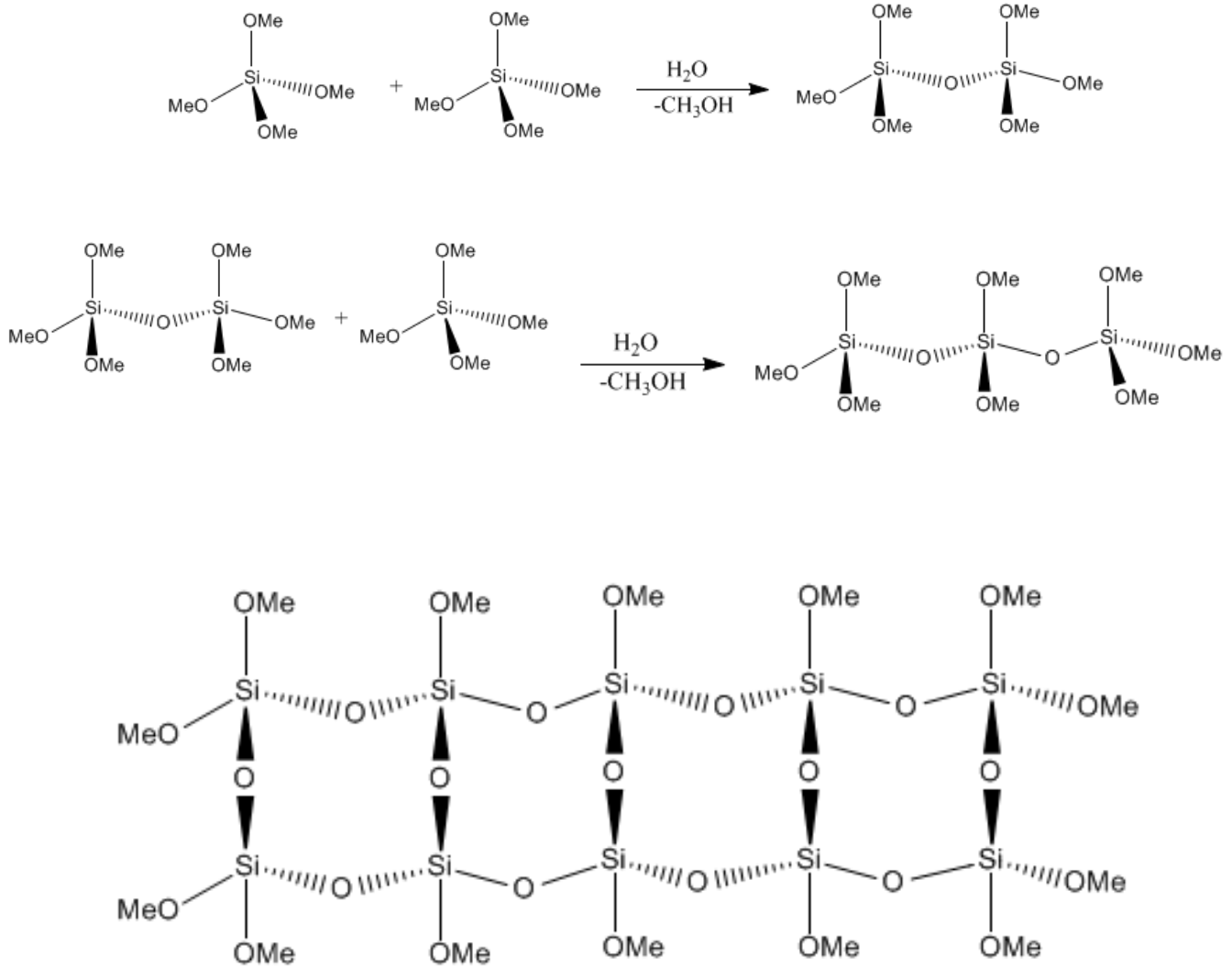
Las reacciones de hidrólisis para un alcóxido de silicio, por ejemplo, responderían al esquema general siguiente:



A la reacción de hidrólisis le seguirán las reacciones de policondensación que pueden transcurrir según cualquiera de las siguientes rutas:



El resultado final es una red tridimensional interconectada de óxidos metálicos como se muestra a continuación.



**Fig.2.5. Esquema de reacción de policondensación**

El sol gel puede ser depositado sobre un sustrato para formar una película (recubrimiento por inmersión o por rotación) o bien ser alojarse en un recipiente con forma deseada para obtener cerámicas monolíticas,

vidrios, fibras, membranas, aerogeles. La ruta sol gel permite sinterizar polvos del tamaño de microesferas o nanoesferas.

El método de sol gel, con la sintetización de materiales híbridos, resulta ser de baja temperatura que permite el control preciso de la composición química del producto. Incluso pequeñas cantidades de dopantes, tales como colorantes orgánicos y elementos de tierras raras, se pueden introducir en el sol y terminan uniformemente dispersadas en el producto final.

### 2.3 Sustrato AA2024-T3<sup>[21-24]</sup>

El sustrato utilizado es una aleación de aluminio con la siguiente composición:

<b>Componente</b>	<b>Porcentaje en peso (%)</b>
<b>Aluminio</b>	90.7 – 94.7
<b>Cromo</b>	Máx. 0.1
<b>Cobre</b>	3.8 – 4.9
<b>Hierro</b>	Máx. 0.5
<b>Magnesio</b>	1.2 – 1.8
<b>Manganeso</b>	0.3 – 0.9
<b>Silicio</b>	Máx. 0.5
<b>Titanio</b>	Máx. 0.15
<b>Zinc</b>	Máx. 0.25
<b>Otros</b>	Máx. 0.15

**Tabla 1. Composición de aleación AA2024-T3 en porcentaje en peso**

Las iniciales AA se proporcionan por la Asociación de Aluminio (Aluminum Association, Inc.). Tiene buena maquinabilidad y capacidades de acabado superficial. Es un material de alta resistencia con una trabajabilidad<sup>[A.II]</sup> adecuada.

Usos: accesorios de aeronaves, engranajes y ejes, pernos, piezas de reloj, partes de computadoras, acoplamientos, piezas de fusibles, cuerpos de válvulas hidráulicas, partes de misiles, municiones, pistones, piezas de rectificadores, engranajes helicoidales y elementos de sujeción, equipos veterinarios y ortopédicos, estructural.

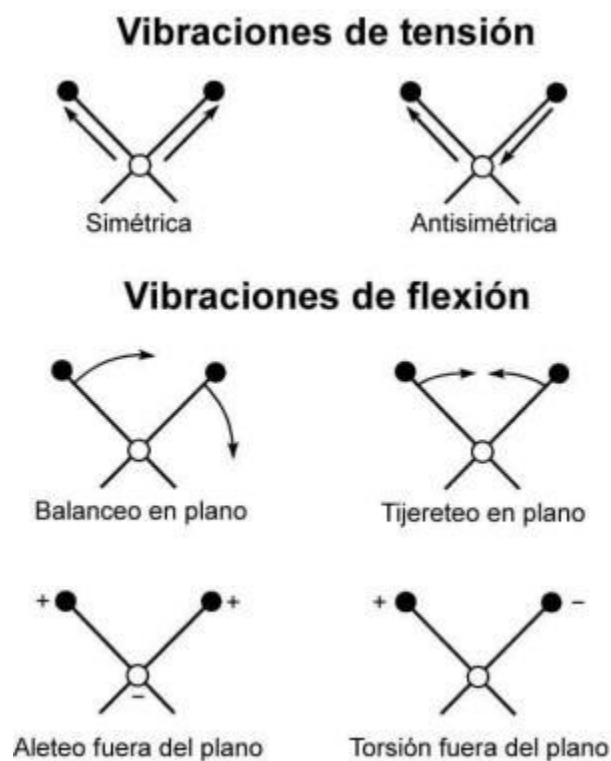
- Dureza<sup>[A. II]</sup>: 120 HB (75 HRb)
- Resistencia a la tracción<sup>[A. II]</sup>: 483 MPa (70,000 Psi)
- Límite de elasticidad a la tracción<sup>[A. II]</sup>: 345 MPa (50,000 Psi)
- Elongación máxima: 18%
- Módulo de elasticidad<sup>[A. II]</sup>: 73,1 GPa (10,600 Ksi)
- Maquinabilidad<sup>[A. II]</sup> : 70%
- Densidad: 2.78 g/cm<sup>3</sup>

## **2.4 Técnicas de Caracterización.**

### **2.4.1 FTIR. Espectroscopia de Infrarrojo <sup>[17]</sup>.**

La espectroscopía de infrarrojo se fundamenta en la absorción de radiación IR por las moléculas, esta absorción de energía se presenta como vibraciones moleculares. Las moléculas absorberán la energía de un haz de luz infrarroja cuando la energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional.

Se distinguen dos tipos básicos de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces tal y como ilustra en la Figura 2.6.



**Fig.2.6. Representación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares.**

En principio, cada molécula presenta un espectro de IR característico debido a que todas las moléculas (con excepción de las especies diatómicas homonucleares como  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético corresponde al infrarrojo.

La frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la vibración y de la constante de fuerza de cada unión, por lo que es un compuesto se tendrán tantas vibraciones diferentes como uniones químicas vibrando a frecuencias diferentes. Todas las uniones químicas se encuentran vibrando en su nivel cuantico vibracional fundamental ( $\nu_0$ ). Una unión química vibrando sólo podrá absorber radiación IR si la vibración provoca un momento dipolo que varíe a la misma frecuencia de la radiación infrarroja absorbida. Al medir y expresar gráficamente la energía absorbida por cada unión se tiene un espectro de infrarrojo, de tal modo que conociendo la energía absorbida se pueda deducir la unión química que este causando esa absorción.

Un espectro de infrarrojo es una gráfica donde se representa en las abscisas, la radiación infrarroja absorbida por las uniones químicas en términos de números de onda de la radiación (de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) y en las ordenadas la absorbancia de las mismas.

#### **2.4.2 MEB. Microscopio electrónico de barrido <sup>[18]</sup>.**

El microscopio electrónico de barrido, MEB, o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscope), es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra al ser escaneada con un haz enfocado de electrones. Los electrones interactúan con átomos de la muestra, produciendo varias

señales que pueden ser detectadas y que contienen información acerca de la topografía de la muestra y composición.

El MEB puede llegar a lograr una resolución más pequeña que 1 nanómetro. Las muestras pueden ser observadas en alto vacío, bajo vacío o presión ambiental, inclusive en condiciones de humedad.

La manera más común de formación de imagen es por detección de electrones secundarios emitidos por átomos excitados por el haz de electrones. El número de electrones secundarios es una función de la inclinación de la superficie.

La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los microscopios sólo requieren que las muestras sean semiconductoras; de no serlo la muestra se recubre de una capa de carbono o de algún metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra.

### Funcionamiento

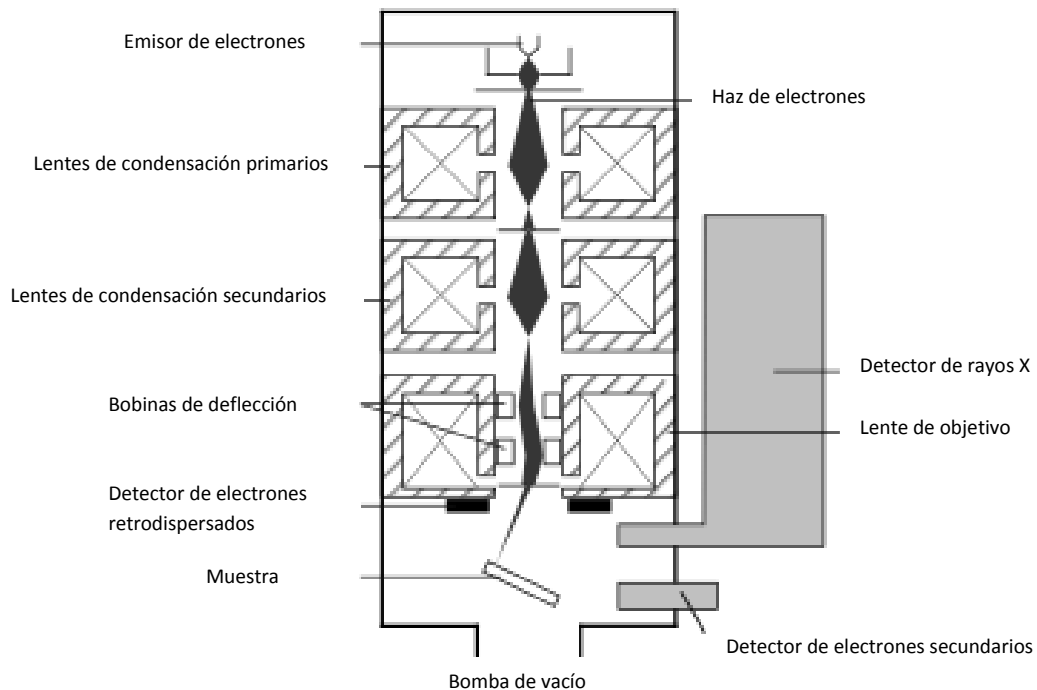
En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1000 a 3000 voltios. El voltaje a utilizar dependerá del tipo de muestra a analizar. Un voltaje bajo se generará para muestras biológicas mientras que un voltaje elevado se requerirá para muestras metálicas.

Los electrones acelerados salen del cañón y se enfocan mediante las lentes electromagnéticas, cuya función es reducir y concentrar el haz de electrones para obtener una mejor resolución (Figura 2.7).



Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen diversas interacciones entre los electrones del haz y los de la muestra, la energía que pierden los electrones al interactuar con la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios) y producir rayos X, electrones Auger, etc.

El método de detección más común es por vía de los electrones secundarios producidos por el choque del haz de electrones, también es posible adquirir la señal de rayos X y realizar un análisis composicional de la muestra.



**Fig.2.7. Imagen de la composición de un microscopio electrónico de barrido [17].**

### **2.4.3 DSC. Calorimetría diferencial de barrido [27].**

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos. El método consiste en proporcionar un flujo de calor, a velocidad constante, a la muestra y a un material de referencia de composición conocida que se sabe que no sufre cambios en el intervalo de temperaturas en que se van a hacer las determinaciones. La transmisión de calor ha de ser instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas. Las muestras se colocan en crisoles que pueden ser cerrados herméticamente, lo que impide que se produzcan cambios de humedad. Es muy importante que el contenido de agua de las muestras permanezca constante durante la determinación de la transición, puesto que la cantidad de agua tiene una gran influencia sobre la temperatura a la cual se produce. Los cambios que se registran se deben a la diferencia en el flujo de calor que hay que suministrar a la muestra con respecto a la muestra de referencia para mantener la misma temperatura en ambas (Figura 2.8). Si la muestra tiene una capacidad calorífica mayor que la referencia, habrá que suministrarle más calor para mantener constantes las temperaturas: hay una diferencia en el flujo de calor suministrado que es proporcional a la diferencia de capacidades caloríficas de las muestra y de la referencia.

Esta técnica se utiliza para detectar cambios endotérmicos o exotérmicos que ocurren durante una medida dinámica en función de la temperatura.

El resultado de un experimento de DSC es una curva de flujo calorífico contra temperatura o tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos. Las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transición. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA$$

Donde  $\Delta H$  es la entalpía de transición,  $K$  es la constante calorimétrica y  $A$  es el área bajo la curva.



**Fig.2.8. Imagen de un calorímetro diferencial de barrido**

#### 2.4.4.TGA. Análisis Termogravimétrico [27].

Esta técnica mide los cambios de masa de una muestra con respecto a la temperatura con ayuda de una termobalanza. Ésta es una combinación de una microbalanza adecuada con un horno y un programador de temperatura acoplado tal y como se muestra en el diagrama de la Fig. 9. La Balanza se deberá encontrar debidamente aislada para que la atmósfera sea controlada.

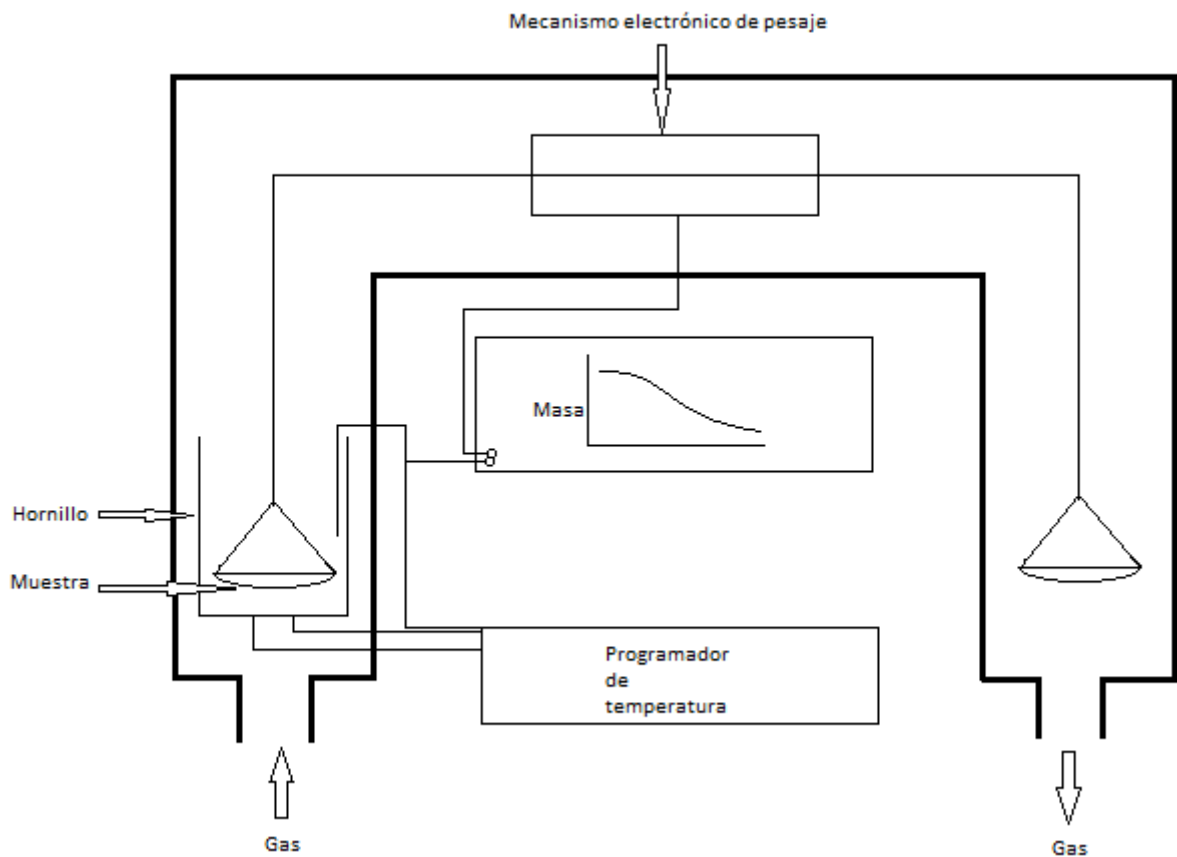


Fig.2.9. Esquema de una termobalanza [27].

Existen diferentes tipos de mecanismos de balanzas. Estas incluyen rayo, resorte, cantiléver y balanzas de torsión. Algunas operan en la medición de la deflexión, mientras otras operan en modo nulo. Los mecanismos de pesaje del punto nulo están favorecidos en TGA ya que se asegura que la muestra permanece en la misma zona a la que el horno es independiente de los cambios de masa.

La sensibilidad de la termobalanza y la carga máxima que puede tolerar, sin daños, dependerán del equipo. Los valores típicos de carga máxima es de 1g y las sensibilidades son del orden de 1 $\mu$ g.

La señal de salida obtenida puede ser diferenciada electrónicamente para entregar una derivativa de la curva termogravimétrica (DTG).

Para calentar la muestra se utilizan por lo general resistencias eléctricas; estas resistencias deberán cumplir con las siguientes condiciones: a) no deformarse de manera inductiva, b) ser capaces de alcanzar 100 ó 200°C por encima del máximo deseado de temperatura la de trabajo, c) tener una zona caliente uniforme de longitud razonable, d) alcanzar la temperatura inicial de trabajo lo más rápido posible, y e) no afectar el mecanismo de la balanza por radiación o convección.

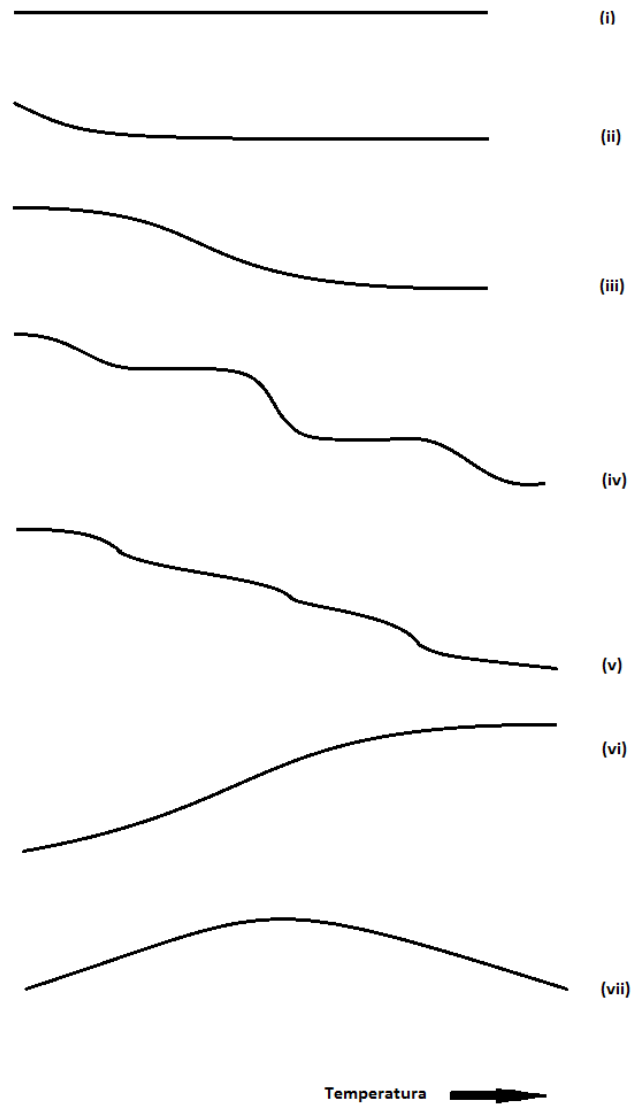
Las termobalanzas generalmente se encuentran resguardadas en sistemas de vidrio o metal que sean capaces de soportar presiones de alto vacío (<10<sup>-4</sup>Pa) o alta presión (>3000 kPa), de gases inertes, oxidantes, reductores o corrosivos.

## Interpretación <sup>[28]</sup>

Las curvas TG obtenidas pueden ser clasificadas en varios tipos. Ejemplos de estas interpretaciones son las que se describen a continuación que corresponden a las curvas presentadas por la figura 2.10.

- i. La muestra no presenta descomposición con pérdida de productos volátiles a la temperatura mostrada. No se obtiene información, sin embargo, transiciones de fase sólida como fusión, polimerización u otras reacciones que no involucran productos volátiles han ocurrido.
- ii. La pérdida rápida inicial de masa observada es característica de desorción o secado. Podría indicar, cuando se trabaja a presiones reducidas, efectos como flujo termomolecular o convección
- iii. Representa descomposición de la muestra en una sola etapa. Esta curva puede usarse para definir los límites de estabilidad del reactivo, para determinar estequiometría de la reacción y para investigar la cinética de reacción.
- iv. Indican descomposición de la muestra en diversas etapas que son relativamente estables entre ellas. La temperatura limita la estabilidad del reactivo y de los intermediarios.
- v. Este tipo de curva también representa descomposición en múltiples etapas pero en este ejemplo no se forman intermediarios estables y muy poca información puede ser obtenida.
- vi. Esta curva presenta un aumento de masa como resultado de la reacción de la muestra con la atmósfera que lo rodea.

- vii. Este tipo de curva no se encuentra frecuentemente; representa la reacción de oxidación del producto inicial de oxidación que se lleva a cabo a altas temperaturas.



**Fig. 2.10. Esquemas de posibles curvas termogravimétricas [28].**

## 2.5 Pruebas de corrosión.

La corrosión es un fenómeno de superficie, que tiene lugar en la interface metal/electrolito por la acción de un electrolito sobre el metal, como consecuencia de la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica y en cantidad proporcional al flujo de corriente o de cargas suscitado por el fenómeno. En consecuencia, la corrosión se puede medir y controlar a través de parámetros eléctricos.

Si bien cada método electroquímico, considerado individualmente, tiene ventajas y limitaciones específicas, las fundamentales son comunes a todos. Todos se basan en la correlación existente entre la transferencia de cargas eléctricas, el flujo de masa y la densidad de corriente, es decir, en la ley de Faraday.

**Tabla 2. Técnicas experimentales de estudio de la corrosión, ventajas e inconvenientes principales.**

<b>Métodos</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<p><b>No electroquímicos</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <b>Gravimétricos:</b> medida de la pérdida o ganancia de peso</li> <li>➤ <b>Analíticos:</b> medida de la concentración de componentes metálicos en solución</li> <li>➤ <b>Volumétricos:</b> medida del H<sub>2</sub> desprendido o del O<sub>2</sub> consumido en los procesos catódicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Medida directa de la corrosión</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Tiempos muy largos de exposición con resistencias a la corrosión elevadas.</li> <li>➤ Determinación sólo de valores integrales</li> <li>➤ Seguridad y reproductibilidad relativamente bajas</li> </ul>



<p><b>Electroquímicos</b></p> <p><b>a) Estacionarios</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Método de intersección</li> <li>➤ Método de resistencia de polarización</li> <li>➤ Curvas de polarización</li> </ul> <p><b>b) No estacionarios</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Técnicas de impedancia</li> <li>➤ Métodos de impulsos</li> <li>➤ Ruido electroquímico</li> <li>➤ Métodos potenciodinámicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Enorme sensibilidad o seguridad en las medidas de potenciales y densidades de corriente.</li> <li>➤ Son muy rápidos y pueden dar información diferencial sobre las velocidades instantáneas de corrosión.</li> <li>➤ Muchas veces, se puede seguir la evolución del fenómeno con el tiempo con una sola probeta y obtener la información integral correspondiente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Perturbación del sistema estudiado por la polarización aplicada.</li> <li>➤ Estimación indirecta de la corrosión necesitando un contraste y un conocimiento más o menos exacto del mecanismo del proceso estudiado para interpretar los resultados.</li> <li>➤ Todos ellos son métodos aproximados, fiables si se aplican correctamente pero no exactos.</li> </ul>
---	--	--

Por tanto, los sistemas electroquímicos se pueden simular con ayuda de una combinación de resistencias, condensadores y bobinas que, ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con una aproximación aceptable. [25]

### **2.5.1. Espectroscopía de Impedancia electroquímica.**

#### **EIS [29]**

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna, CA, que aplicada a un electrodo (metal en

corrosión) se obtiene la respuesta correspondiente en voltaje y corriente.

Se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial como resultado de una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada: esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias".

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R) utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

$$(1) \quad E=IR$$

En donde E es en volts (V), I en amperes (A) y R en ohms ( $\Omega$ ). En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es:

$$(2) \quad E=IZ$$

En la ecuación (2) Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm ( $\Omega$ ). Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia ( $f$ ) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

Los datos obtenidos en EIS son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- a) Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\varphi$ ).
- b) Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ )

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

El módulo de impedancia  $|Z|$ , el ángulo de fase ( $\varphi$ ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$(3) \quad |Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

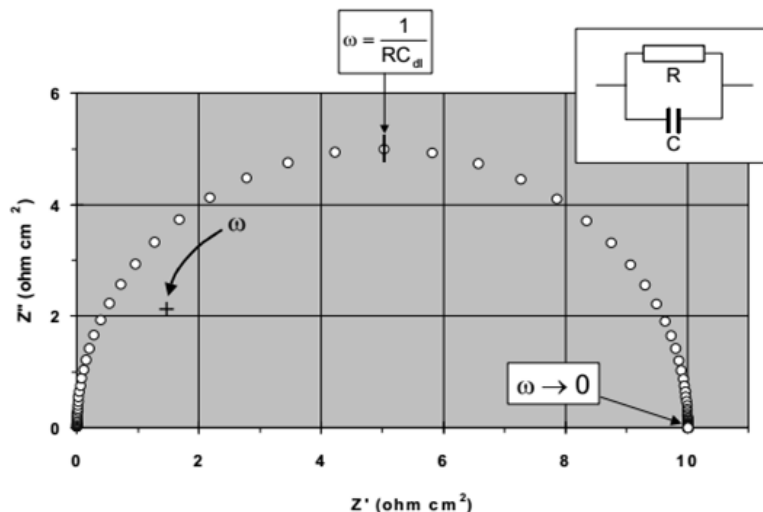
$$(4) \quad \tan\varphi = Z'' / Z'$$

$$(5) \quad Z' = |Z| \cos \varphi$$

$$(6) \quad Z'' = |Z| \sin \varphi$$

## Gráfica de Nyquist

También conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a graficar  $-Z''$  contra  $Z'$  como se muestra en la figura 2.11.



**Fig.2.11. Componentes real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo, resistencia ( $R$ ), capacitancia ( $C$ ) a diferentes frecuencias ( $R=10$  ohm,  $C= 0.0001F$  cm<sup>-2</sup>,  $f$  máxima=  $10^5$  Hz,  $f$  mínima =  $10^{-2}$  Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.**

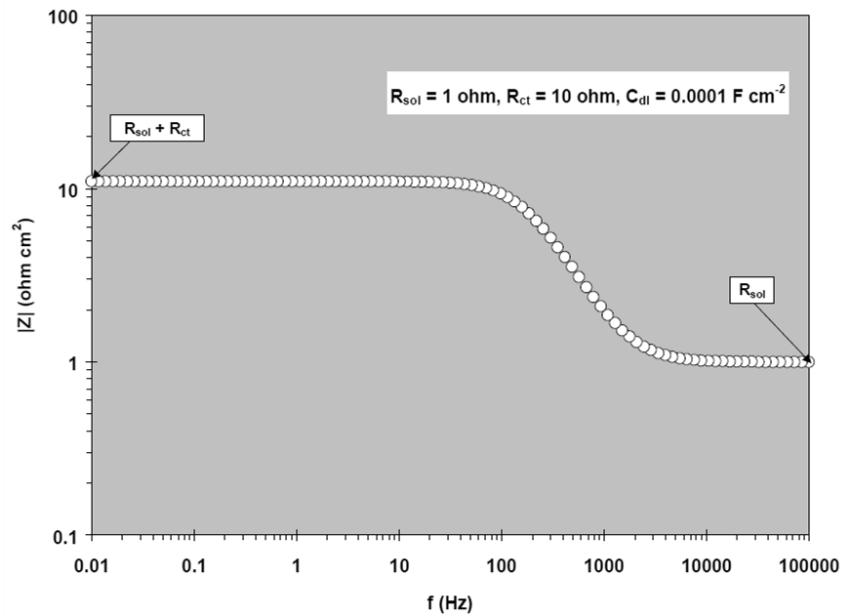
## Gráficos de Bode

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

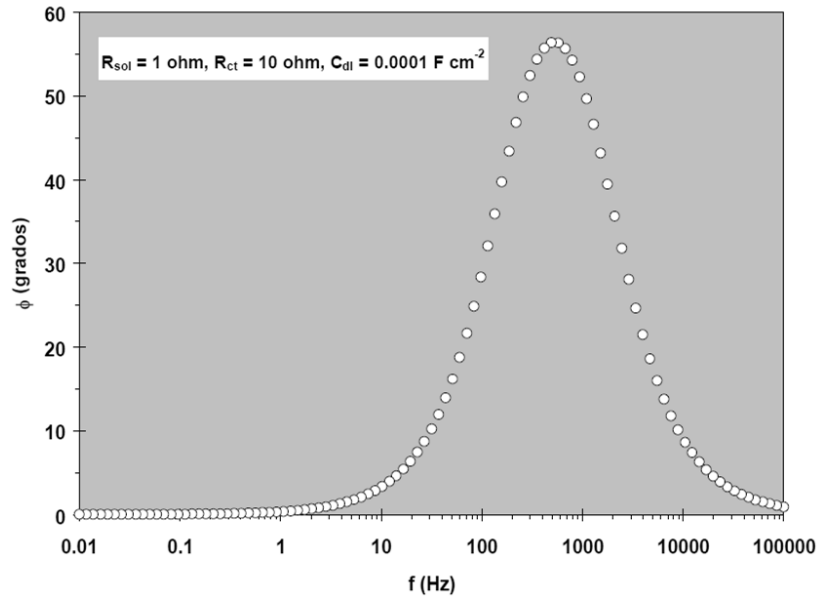
- i. Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

- ii. Ángulo de fase ( $\phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente (figura 2.12 y figura 2.13).

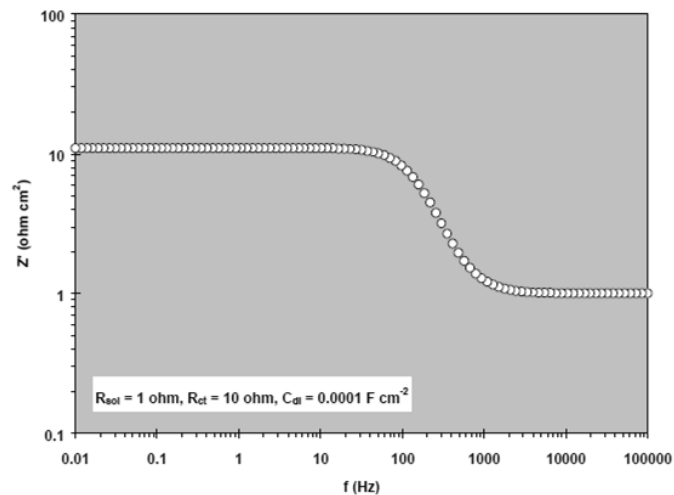


**Fig.2.12. Gráfico de Bode  $|Z|$  vs.  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$ .**

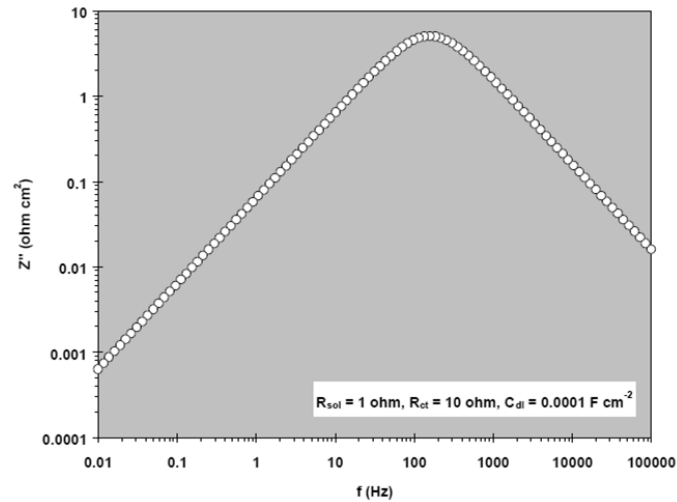


**Fig.2.13. Gráfico de Bode de ángulo de fase ( $\phi$ ) vs.  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$ .**

Otras representaciones de Bode de utilidad corresponden a las mostradas en las figuras 2.14 y 2.15, las cuales muestran los componentes real e imaginario de la impedancia total del sistema,  $Z'$  y  $Z''$  respectivamente, en función de la frecuencia ( $f$ ).



**Fig.2.14. Gráfico de Bode del componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) contra la frecuencia ( $f$ ), correspondiente a un circuito serie-paralelo que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$ .**



**Fig.2.15. Gráfico de Bode del componente imaginario de la impedancia total ( $Z''$ ) contra la frecuencia ( $f$ ), correspondiente a un circuito serie-paralelo que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$ .**

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que se requiera. Se pueden considerar dos tipos de análisis:

- i. Gráfico
- ii. Ajuste de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la

inspección de los gráficos correspondientes en conjunto con algunos cálculos simples. Por ejemplo, la velocidad de corrosión ( $V_{\text{corr}}$ ).

### **2.5.2. Ruido electroquímico<sup>[30]</sup>**

Ruido es un término común que significa sonido no deseado, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no quiere decir que no contenga información. El estudio de ruido electroquímico se da con oscilaciones en el potencial y corrientes electroquímicas.

El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia; mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica.

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia. El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos de referencia o de un solo electrodo bajo control potencioestático.

La medición simultánea permite obtener por analogía con la ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante



análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico. Ésta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga.

La mayor información se obtiene de las oscilaciones de baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de  $\mu\text{V}$  a  $\text{mV}$  para el ruido electroquímico en potencial, y de  $\text{nA}$  a  $\mu\text{A}$  para el ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento.

Las oscilaciones de potencial y corriente para períodos más cortos de tiempo, son el verdadero ruido electroquímico, pero aún así las propiedades del ruido cambiarán con el paso del tiempo cuando la película de productos de corrosión se desarrolle.

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, o sea la velocidad de corrosión; siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada. Además es posible obtener información acerca de los mecanismos de reacción.

## CAPÍTULO 3

### Método experimental

#### 3.1 Obtención de grafeno

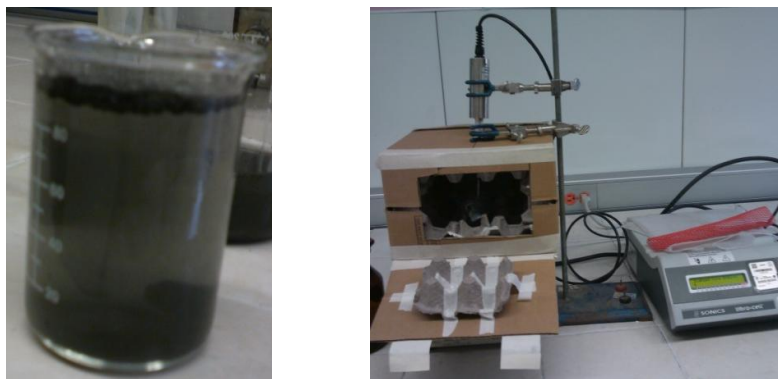
##### 3.1.1 Obtención de grafeno por vía mecánica

Para la obtención vía mecánica del grafeno se comenzó con una barra de grafito con dimensiones 62 x 15.5 x 1.2 cm. La placa se cortó en trozos y se molió en un molinillo eléctrico para obtener un polvo lo más fino posible. El polvo obtenido se somete a tratamiento térmico a 750°C por 2hrs. El grafito tratado térmicamente se colocó en un vaso de precipitados y se colocó una de las disoluciones ya sea ácida, básica u oxidante; ácido fórmico, disolución básica de potasa con sosa 1M 1:1 y peróxido de hidrógeno respectivamente.

El vaso de precipitados con la disolución se colocó dentro de un sistema aislante de ruido y se acopló a un sistema de ultrasonidos junto con una parrilla eléctrica para suministrar calor y agitación magnética de acuerdo a las condiciones de reacción especificadas más adelante.



**Fig.3.1. De izquierda a derecha: a) Placa de grafito inicial, b.1) y b.2) grafito en trozos, c) grafito molido y d) grafito tratado térmicamente.**



**Fig.3.2. de izquierda a derecha vaso de precipitados con disolución y sistema armado con sonda ultrasónica.**

En la siguiente tabla se presentan las condiciones a las que se sometieron las muestras; en la columna de agitación ultrasónica se indican los tiempos de agitación como 30+30 al 30% lo cual quiere decir que durante el tiempo de agitación mecánica se colocó la sonda ultrasónica por 30min con 30% de potencia al inicio del ensayo y 30min con 30% de potencia al final del ensayo.

**Tabla 3. Condiciones de reacción de la muestras de grafito**

<b>Muestra</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Tiempo agitación ultrasonido (min), potencia (%)</b>	<b>Tiempo agitación mecánica (hrs)</b>
<b>1</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 25mL, temperatura 70°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 25mL, temperatura 40°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 65mL, temperatura 95°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 25mL, temperatura 18-21°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>13</b>

<b>5</b>	<b>KOH:NaOH,1:1, 0.1M, 20mL, temperatura 50°C</b>	<b>20+20+20</b>	<b>al 30%</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Ac. Fórmico concentrado 20mL, temperatura 18-21°C</b>	<b>20</b>	<b>al 30%</b>	<b>12</b>
<b>7</b>	<b>KOH:NaOH,1:1, 1M, 20mL, temperatura 50°C</b>	<b>30+30</b>	<b>al 30%</b>	<b>12</b>
<b>8</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 65mL, temperatura 95°C</b>	<b>30+30</b>	<b>al 30%</b>	<b>12</b>
<b>9</b>	<b>KOH:NaOH,1:1, 1M, 20mL, temperatura 50°C</b>	<b>5hrs</b>	<b>al 30% + 3hrs al 50%</b>	<b>8</b>
<b>10</b>	<b>KOH:NaOH,1:1, 1M, 20mL, temperatura 50°C</b>	<b>16hrs</b>	<b>al 30%</b>	<b>16</b>

Al terminar el tiempo de agitación mecánica y ultrasónica se deja reposar por 10 minutos, una vez que las partículas más pesadas se depositan en el fondo se procede a extraerlas con una pipeta Pasteur de vidrio; se evita utilizar plástico pues tanto el grafito como el grafeno se adhiere al plástico con bastante facilidad.

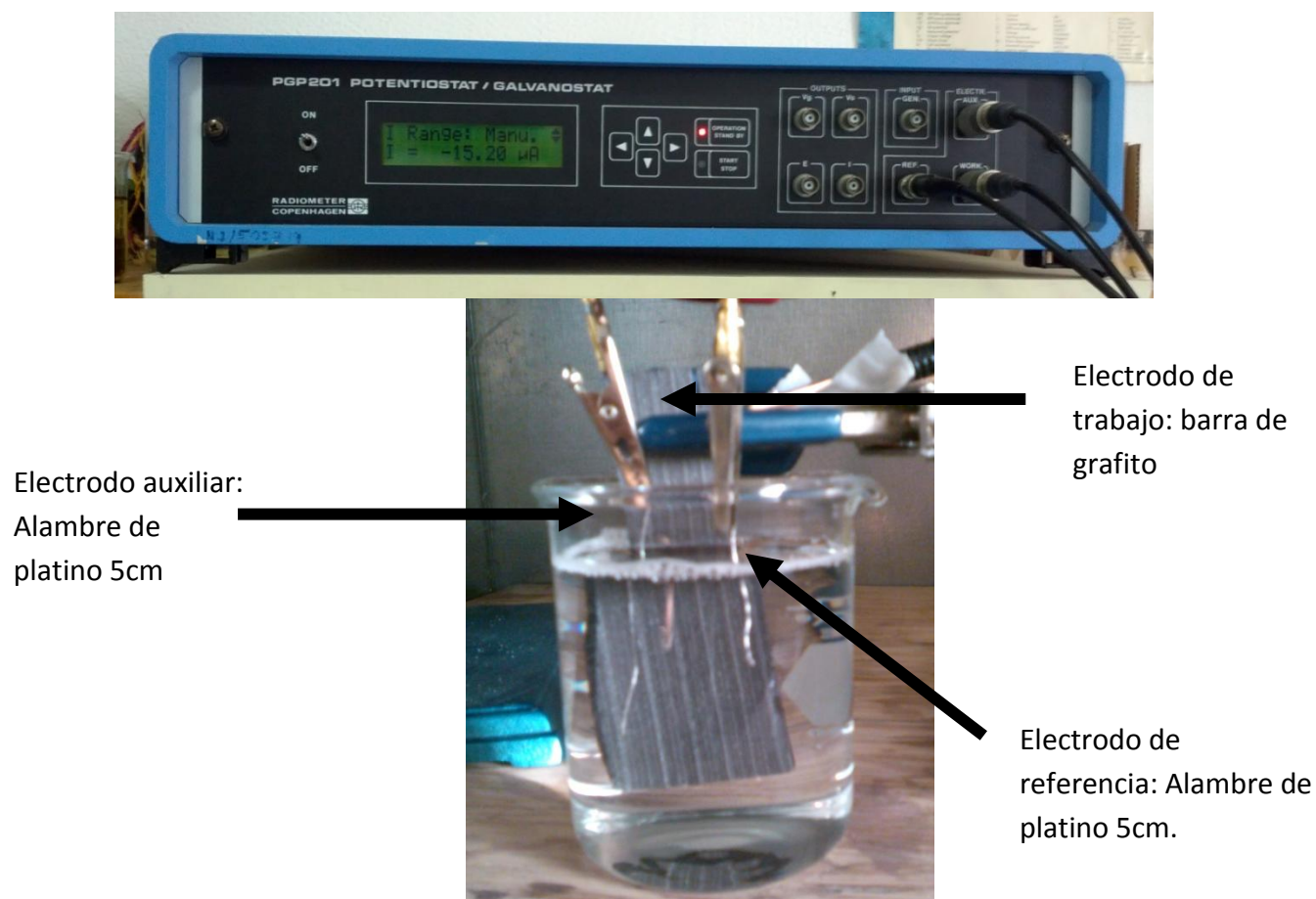
Al terminar la extracción se añade agua para lavar el producto hasta que se alcanza un pH neutro y se coloca en un hornillo para secar la muestra a una temperatura menor de los 60°C para evitar la formación de enlaces y regenerar la estructura del grafito.

### **3.1.2 Obtención de grafeno vía electroquímica**

El método electroquímico supone la intercalación de un surfactante en una placa de grafito por un voltaje impuesto. Se coloca una placa de grafito de alta pureza en un vaso de precipitados y se arma una celda electroquímica de 3 electrodos: un electrodo auxiliar y uno de referencia, ambos de platino; y un electrodo de trabajo que

corresponde al barra de grafito. Como electrolito se utiliza una disolución de dodecilsulfato de sodio, SDS.

Se coloca la celda a un potencial de 2V por 12hrs, para la oxidación y un potencial de -1V por 2hrs para la reducción. Una vez terminado el tiempo de reacción se obtiene una suspensión de grafeno en SDS.



**Fig. 3.3. Potenciostato utilizado y arreglo de electrodos en la celda electroquímica.**

### **3.1.2.1 Separación de grafeno. [31]**

De la suspensión obtenida de grafeno se realiza una centrifugación del producto a 20,000rpm por 10 minutos, se lava con acetona y se deja secar.

Otra ruta de separación consiste en añadir acetona a la suspensión final de SDS/Grafeno para desestabilizar la suspensión, se realiza una centrifugación a 20 000rpm por 10 minutos nuevamente, se lava el producto con acetona y se vuelve a centrifugar a 20 000rpm por 10 minutos, se lava con isopropanol, se repite el procedimiento de centrifugación al menos 2 veces más y se deja secar.

### **3.2 Recubrimiento sol-gel** <sup>[35]</sup>

El método de síntesis del sol-gel requiere la preparación de dos disoluciones para generar el recubrimiento el cual se describe a continuación.

#### i. Preparación de solución 1.

Colocar en un vaso de precipitados de 25mL una barra magnética y añadir 2.4mL de etilacetoacetato. Gota a gota añadir 2.4mL de TPOZ, propóxido de zirconio IV al 70% en propanol, almacenado previamente en refrigeración. Se debe tener especial cuidado en utilizar puntas desechables para la propipeta y no tener contacto con agua para evitar una polimerización repentina. Cubrir el vaso de precipitados con parafilm y someter a agitación magnética por 20 minutos.

Una vez transcurridos los veinte minutos de agitación magnética acoplar la sonda sónica, encender el equipo al 20% de amplitud y agitar sónicamente por 30 minutos. Gota a gota añadir 0.5mL de agua ácida, pH ~0.5 con ácido nítrico, en la punta de la sonda ultrasónica. Agitar magnética y sónicamente la disolución por 60 minutos más. Se recomienda utilizar un baño de agua fría o a temperatura ambiente para evitar que la disolución alcance temperaturas mayores a los 50°C.

ii. Preparación de solución 2.

Durante los 60 minutos de agitación de la solución 1 es necesario preparar la solución 2. Colocar en un vaso de precipitados de 25mL un agitador magnético y 5mL de isopropanol; gota a gota añadir 5ML de GPTMS, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Añadir 0.65mL de agua ácida con pH  $\sim$ 0.5 y agitar magnéticamente por 60 minutos, cubrir el vaso de precipitados con parafilm.

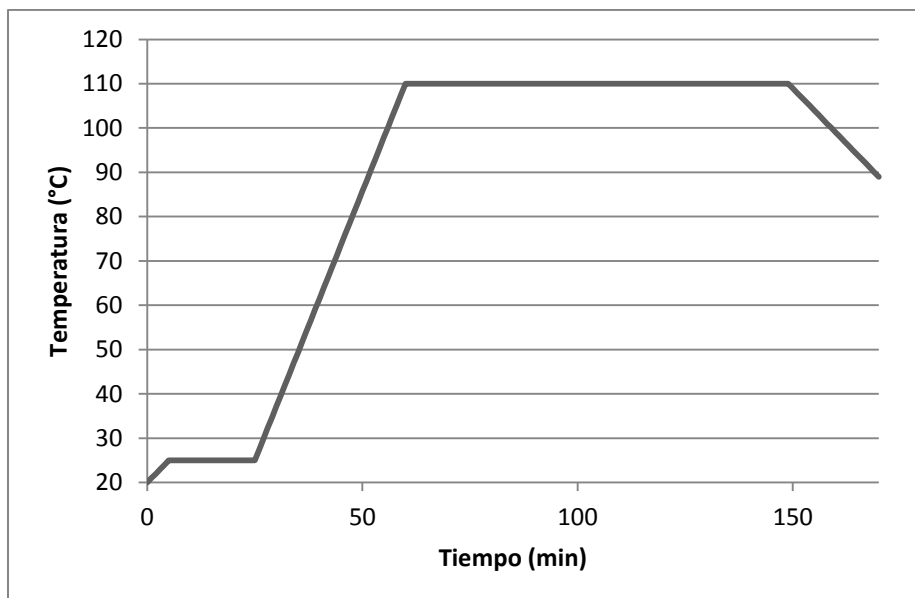
iii. El sol final se sintetiza al añadir la solución 1 a la solución 2 gota a gota con agitación magnética y ultrasónica. Se mantiene la agitación magnética y ultrasónica por 60 minutos.

iv. Se deja envejecer el sol 3 o final por al menos 24hrs.

El recubrimiento sol-gel se deposita en las placas por inmersión, permitiendo que la placa se impregne con sol-gel durante 100 segundos, se retira y se coloca en un horno para el tratamiento térmico.



**Fig.3.4. Equipo utilizado para inmersión de las placas en sol-gel.**



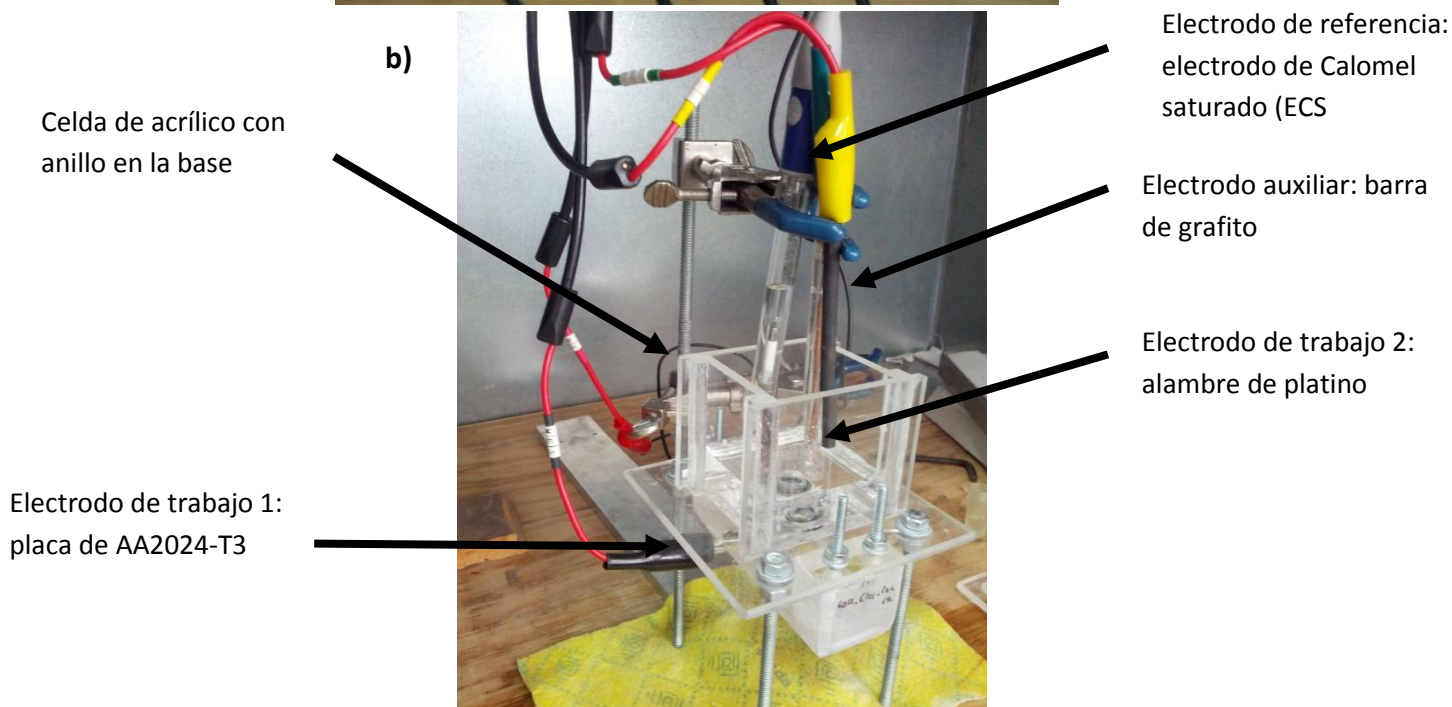
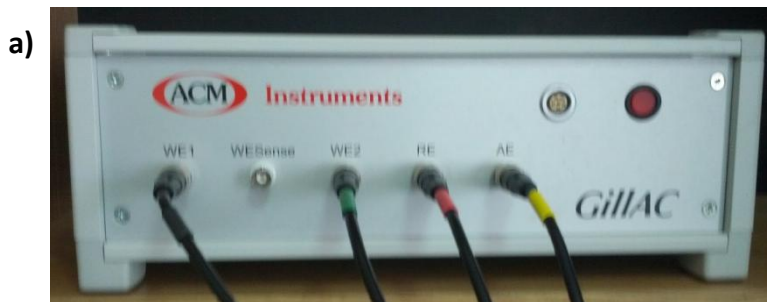
**Fig.3.5. Programa de tratamiento térmico.**

### **3.3 Pruebas de corrosión**

Las pruebas de corrosión se llevan a cabo en un medio salino utilizando una disolución de cloruro de sodio, NaCl, 0.1M.

Las placas se colocan en la base de una celda de acrílico con un anillo que permite contacto entre la celda con la disolución salina y la placa. Las celdas se colocan en una celda de Faraday para evitar interferencias del medio y así proceder con lecturas de ruido e impedancia electroquímica con ayuda de un potencióstato.





**Fig.3.6. a) Potenciostato utilizado y b) arreglo de electrodos en celda electroquímica.**

Condiciones experimentales:

Impedancia.

- Programa: ACM sequencer versión 5.1.4
- Frecuencia:  $10^4$  a  $10^{-2}$
- 61 lecturas por prueba
- Amplitud: 10 sh/RMS

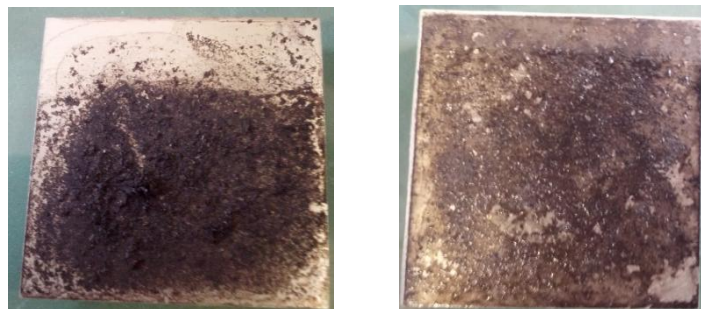
Ruido electroquímico

- Programa ACM sequencer 5.1.4
- Lecturas: cada 0.5 segundos
- Número de lecturas: 2048 por prueba
- Frecuencia:  $10^{-0.3}$
- Medidas de potencial y galvánicas

### **3.4 Depósito de grafeno en el sustrato.**

#### **3.4.1 Depósito por gota**

De la suspensión de grafeno con SDS se toman unos mililitros con una pipeta Pasteur de vidrio y se coloca una gota en la superficie de la placa. La placa se coloca bajo una lámpara de infrarrojo para secar la gota. Se repite el procedimiento para recubrir la placa con 5mL de la suspensión. Al término de la deposición se observa la placa en microscopio óptico y se procede a caracterizar el recubrimiento con MEB, recubrir la placa con dos capas de sol-gel y realizar pruebas de corrosión.



**Fig. 3.7. a) Placa AA2024-T3 con depósito por gota con grafeno en isopropanol, b) placa de AA2024-T3 depositado por gota y con recubrimiento sol-gel.**

### 3.4.2 Electrodeposición. [32]

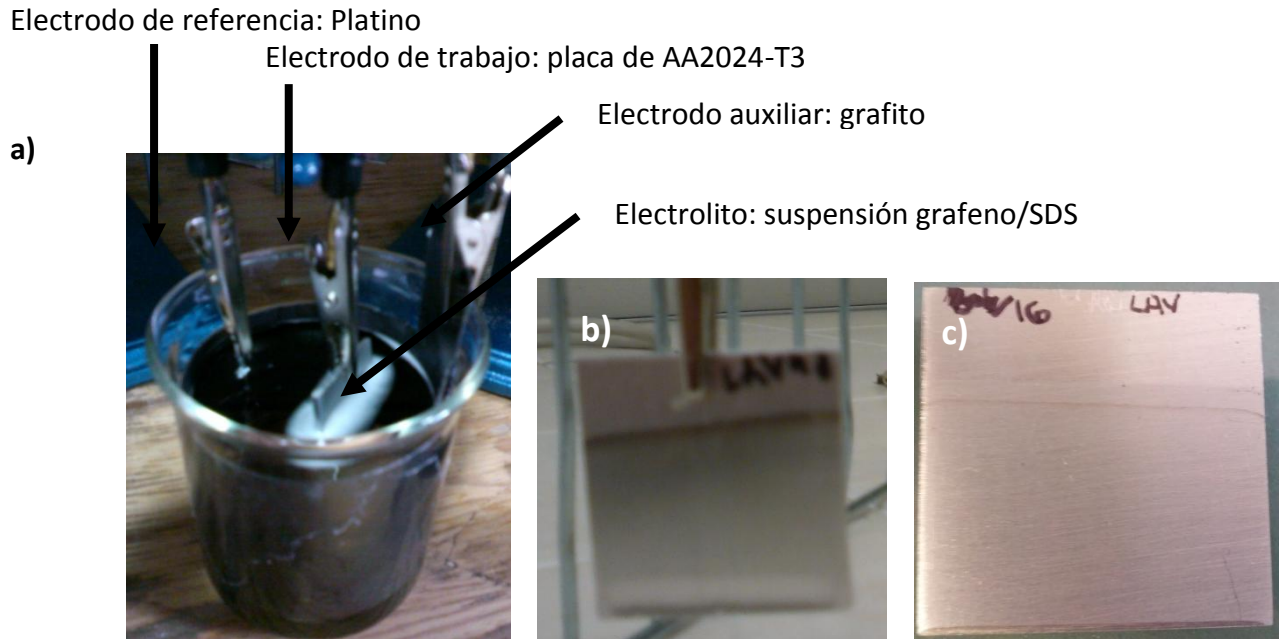
El método de obtención de grafeno por método electroquímico abrió la posibilidad de una electrodeposición directa en el sustrato, AA2024-T3. Para ello de la suspensión de SDS/grafeno se coloca una celda con una placa de AA2024-T3 como electrodo de trabajo, platino como electrodo de referencia y grafito laminar como electrodo auxiliar. Las placas se colocaron a diferentes potenciales y tiempos de reducción, las condiciones se especifican en la tabla siguiente.

Potencial (V)	Tiempo (hr)
-1	1
-1	2
-1.5	2
-2	2

**Tabla 4. Potenciales y tiempos de reducción por método de electrodeposición**

Las placas obtenidas se caracterizan con MEB, se deposita sol-gel por inmersión y se someten a pruebas de corrosión.

En la siguiente figura se muestra una imagen con el arreglo de electrodos en la celda y placa con electrodeposición y recubrimiento.



**Fig.3.8. a) celda y arreglo de electrodos, b) Placa de placa de AA2024-T3 con electrodeposición y c) placa de AA2024-T3 con electrodeposición y recubrimiento sol-gel.**

### **3.4.3 Dopaje de sol-gel por peso con grafeno**

Una vez que se obtiene el grafeno en suspensión en isopropanol se permite la evaporación total del disolvente a temperatura ambiente y se pesa. El peso total de grafeno se añade en el primer paso de la solución 1 del sol-gel. Para evitar la pérdida de grafeno al añadir la solución 1 se considera una variación del método: la solución 2 se añade gota a gota a la solución 1. Se deja envejecer el sol 3 por lo menos 24hrs antes de depositarlo en placas de la aleación de aluminio.

El tratamiento térmico será el mismo que para el sol-gel blanco. Las placas depositadas con el sol-gel/grafeno por peso se caracterizan vía MEB y se someten a pruebas de corrosión.

El sol-gel dopado se somete a pruebas de caracterización térmica con DSC y TG utilizando 2 gotas para cada una de las pruebas.

#### **3.4.4 Dopaje de sol gel por volumen con suspensión de grafeno en isopropanol**

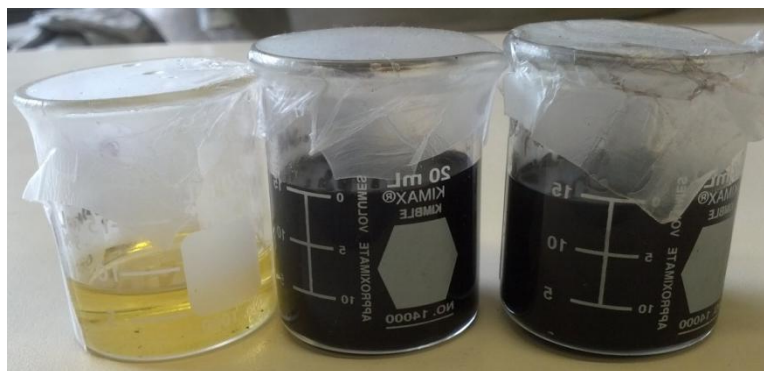
Se prepara la solución 1 de acuerdo al procedimiento indicado en el inciso **3.2**, al llegar al punto (ii) para la preparación de la solución 2 se sustituyen los 5mL de isopropanol por 5mL de suspensión de grafeno en isopropanol y se continua con la preparación del sol-gel. El sol obtenido se deja envejecer al menos 24hrs para proceder a las pruebas de caracterización térmica con DSC y TG. Las placas depositadas con el sol-gel dopado por volumen se les realiza el mismo tratamiento térmico y a pruebas de caracterización de MEB y a pruebas de corrosión.

De la suspensión de grafeno en isopropanol se toman 5mL y se coloca en un vaso de precipitados, dejar evaporar a sequedad a temperatura ambiente y se pesa para conocer la concentración de la suspensión; se recomienda hacer un triplicado.

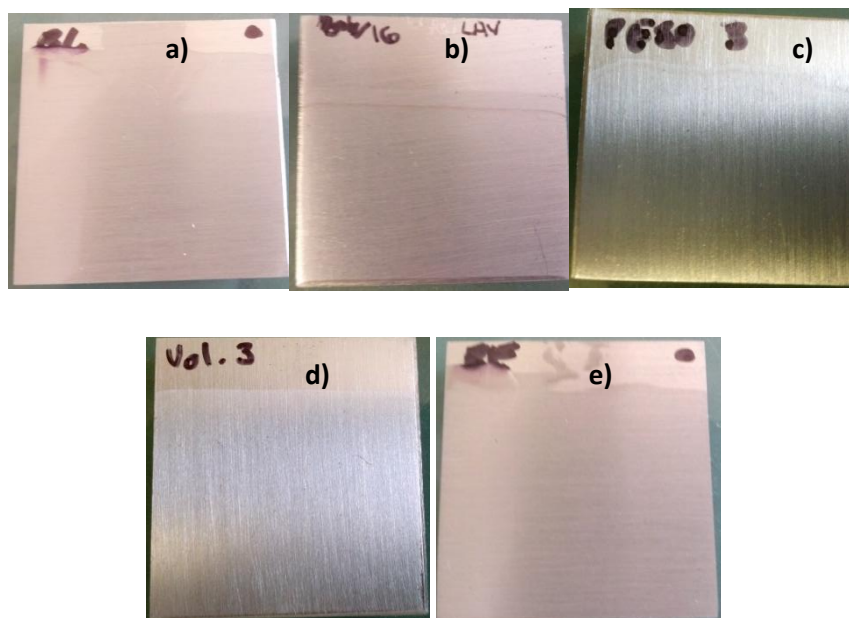
Para una variación de sol-gel dopado por volumen se toman 20mL de la suspensión en isopropanol, se colocan en un vaso de precipitados de 25mL con un agitador magnético para favorecer la evaporación del disolvente. Después de disminuir el volumen hasta 5mL de añaden en la preparación de la solución dos y se añade la solución 1, siguiendo el procedimiento de preparación de sol-gel.

En las siguientes imágenes se muestran los sol-gel blanco y dopados por volumen y peso (fig. 3.9) donde se observa la coloración. El sol-gel blanco tendrá una coloración amarillenta mientras que los sol-gel dopados por peso y volumen son de color negro aún y cuando tiene

una cantidad mínima de grafeno. También se muestran las placas recubiertas (fig. 3.10), es importante etiquetar adecuadamente las placas pues es difícil diferenciarlas una vez que se depositan y someten a tratamiento térmico.



**Fig.3.9. De izquierda a derecha a) sol-gel blanco, b) sol-gel dopado por peso, c) sol-gel dopado por volumen**



**Fig.3.10. De izquierda a derecha placas recubiertas con a) sol-gel blanco, b) electrodepositada y recubiertas con sol-gel blanco, c) sol-gel dopado por peso, d) sol-gel dopado por volumen y e) sol-gel dopado por volumen saturado.**

### **3.5 Condiciones experimentales para DSC y TG.**

Para los análisis térmicos DSC y TGA se procede de la siguiente manera.

#### **3.5.1 DSC. Calorimetría diferencial de barrido.**

Se utilizan cápsulas de aluminio de alta pureza, las cápsulas están conformadas por una parte inferior que tiene forma de sombrero y la parte superior tiene forma de cazuelilla. La parte inferior de la cápsula se coloca en una balanza y en el centro o parte más baja de la cápsula se colocan 2 gotas del sol-gel a analizar, se coloca la parte superior y pesa.

Con mucho cuidado se colocan la cápsula en una prensa y se sella, la cápsula de referencia se prepara de la misma manera pero sin las dos gotas de sol-gel. Las cápsulas se colocan en la celda del DSC (capítulo 2, fig. 2.8) la colocación de las cápsulas dependerá del equipo usado.

Se colocan las diferentes protecciones y sellos del equipo y en el software se coloca el nombre de la muestra, el peso y el intervalo de análisis, en este caso en específico las limitaciones del equipo sólo permitieron analizar de temperatura ambiente hasta los 350°C.

Cuando el equipo acaba el muestreo se permite que la celda llegue a temperatura ambiente de manera gradual antes de colocar la siguiente muestra.

#### **3.5.2 TG. Termogravimetría.**

Para la termogravimetría se coloca la canastilla, de aluminio de alta pureza, dos gotas del sol-gel a analizar y se coloca en el equipo el cual está automatizado por lo que sólo es necesario indicar las temperaturas de análisis que en este caso son de

temperatura ambiente a 800°C y el nombre de la muestra. El equipo recoge la canastilla, la introduce en la celda y realiza el muestreo, además de que enfría de manera más rápida cuando acaba el muestreo y se abre el equipo y coloca la celda afuera.

### **3.6 Condiciones experimentales para microscopía electrónica de barrido.**

Las muestras en suspensión, grafeno en isopropanol y en SDS, se agitan sónicamente por 2 minutos antes de tomar las muestras y con un capilar se toman dos gotas y se colocan en el barril utilizado para microscopías, se permite evaporar el disolvente y se coloca dentro del equipo. Las muestras de placas recubiertas se colocan en los barriles de muestreo con cinta doble cara.

Todas las muestras se colocan dentro del equipo y se someten a alto vacío y se analizan con el haz de electrones.



## CAPÍTULO 4

### Resultados y discusión

#### 4.1 Obtención de grafeno por vía mecánica

El método de obtención vía mecánica se probó por los diferentes métodos mencionados en la tabla 3, los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla.5. Condiciones y porcentajes de obtención por vía mecánica.**

<b>Muestra</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Tiempo agitación ultrasonido (min), potencia (%)</b>	<b>Tiempo agitación mecánica (hrs)</b>	<b>% obtenido de sobrenadante</b>
<b>1</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 25mL, temperatura 70°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>13</b>	<b>3.25</b>
<b>2</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 25mL, temperatura 40°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>13</b>	<b>2.06</b>
<b>3</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 65mL, temperatura 95°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>13</b>	<b>2.22</b>
<b>4</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 25mL, temperatura 18-21°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>13</b>	<b>2.65</b>
<b>5</b>	<b>KOH:NaOH,1:1, 0.1M, 20mL, temperatura 50°C</b>	<b>20+20+20 al 30%</b>	<b>12</b>	<b>2.8</b>

<b>6</b>	<b>Ac. Fórmico concentrado 20mL, temperatura 18-21°C</b>	<b>20 al 30%</b>	<b>12</b>	<b>-----</b>
<b>7</b>	<b>KOH:NaOH,1:1, 1M, 20mL, temperatura 50°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>12</b>	<b>4.5</b>
<b>8</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 65mL, temperatura 95°C</b>	<b>30+30 al 30%</b>	<b>12</b>	<b>2.05</b>
<b>9</b>	<b>KOH:NaOH,1:1, 1M, 20mL, temperatura 50°C</b>	<b>5hrs al 30% + 3hrs al 50%</b>	<b>8</b>	<b>5.3</b>
<b>10</b>	<b>KOH:NaOH,1:1, 1M, 20mL, temperatura 50°C</b>	<b>16hrs al 30%</b>	<b>16</b>	<b>1.1</b>

Al colocar el grafito en la disolución se observan dos fases fácilmente diferenciables, el grafito de mayor peso en el fondo y la disolución en la que se inicia la prueba. Una vez que comienza la agitación ultrasónica se observa la formación de una nata grisácea que, en el caso de las pruebas 5,7, 9 y 10, aumenta de espesor proporcionalmente al tiempo de agitación ultrasónica, cosa que en la muestra número 6 con ácido fórmico jamás pasó por lo que se eliminó esta metodología.

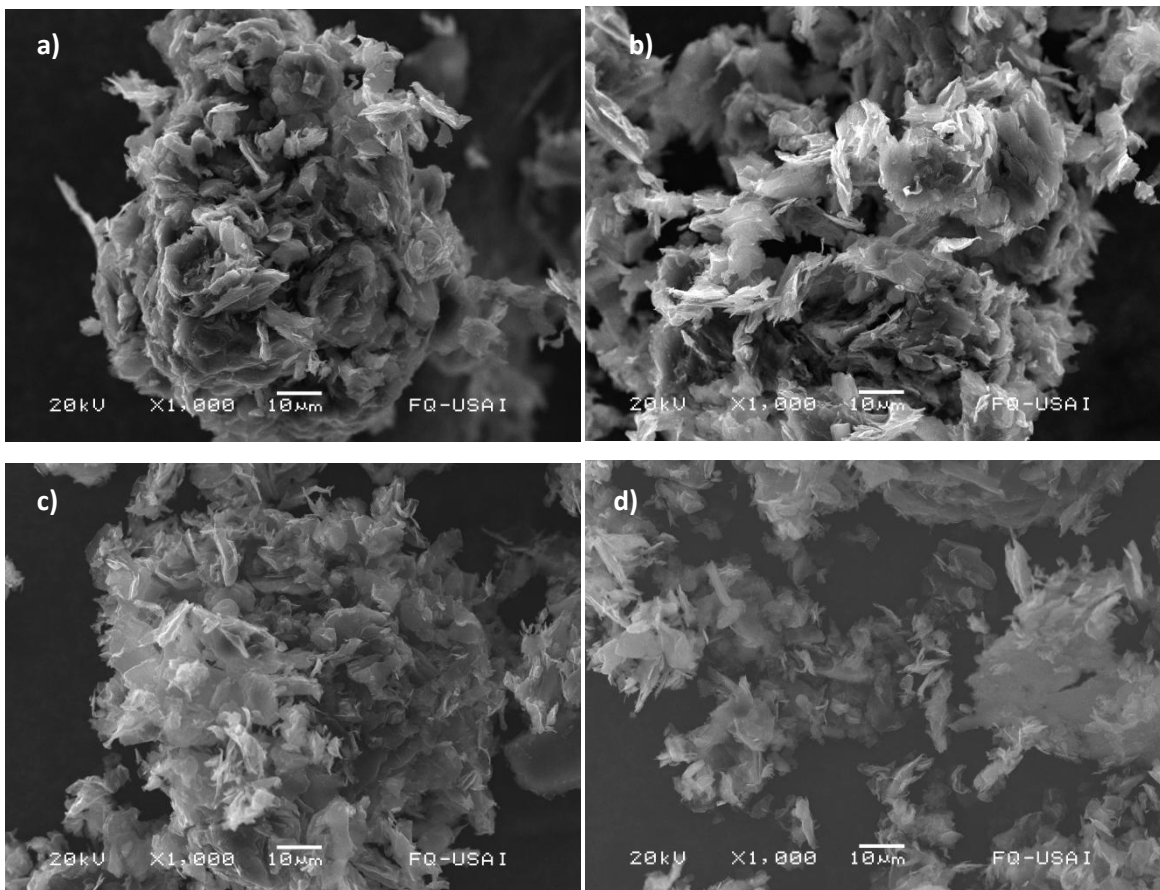
La nata obtenida se lava con abundante agua hasta obtener un pH neutro; para evitar la pérdida de la nata generada con lavados y decantación se utilizan pipetas de vidrio para extraer la fase inferior y otra pipeta más para añadir agua para los lavados evitando una agitación brusca que regenere el grafito<sup>[33]</sup>.

Las muestras 1,2 y 4 mostraron una nata grisácea desde el momento en que se añade el peróxido de hidrógeno pero conforme pasaba el tiempo

la nata grisácea dejaba de crecer lo cual puede relacionarse con la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.

Las muestras 3 y 8 tienen un rendimiento menor que aquellas que también contenían peróxido de hidrógeno aún y cuando tenían un volumen mayor de peróxido y la temperatura elevada aumentaba la probabilidad de choque entre moléculas; sin embargo la temperatura elevada aumentó la velocidad de descomposición del peróxido.

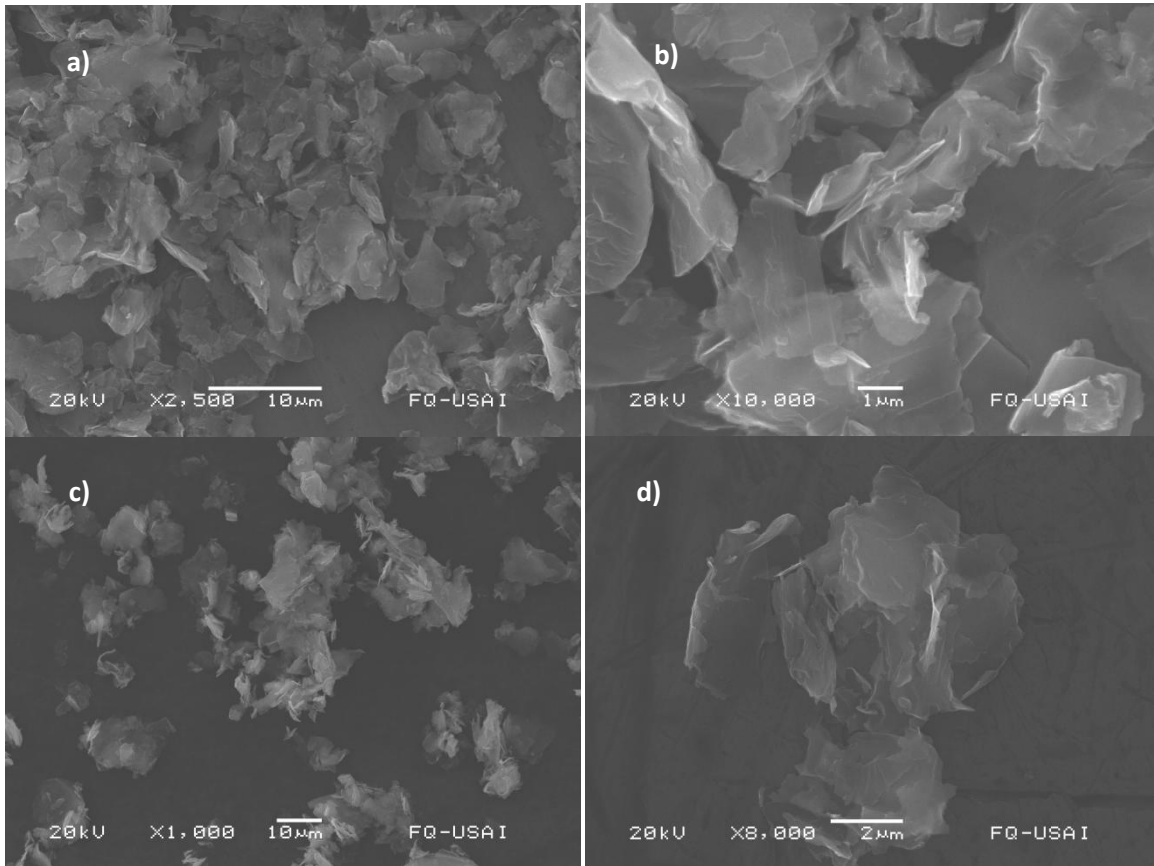
El polvo negro obtenido se somete a pruebas de caracterización para identificar el método adecuado de obtención de grafeno.



**Fig.4.1. Microscopias de a) grafito exfoliado y molido, b) grafito tratado térmicamente, c) muestra 1 y d) muestra 7.**

En la figura 4.1 se muestran 4 microscopias; las imágenes a) y b) corresponden a microscopias de grafito exfoliado y grafito exfoliado y tratado térmicamente, la microscopía de la imagen b) se muestra con una estructura más abierta que la imagen a), esto es consistente con la liberación de agua de hidratación y contaminantes en la muestra de grafito inicial que al ser sometidos a un tratamiento térmico se eliminan y generan huecos interespaciales en las placas del grafito ayudando de esta manera a la exfoliación mecánica para la producción de grafeno<sup>[33]</sup>.

Las muestras 1 y 7 se eligieron por tener los rendimientos más altos entre las muestras 1 a 7. Las microscopias indican que la metodología propuesta con peróxido de hidrógeno no logró la exfoliación mecánica total del grafito a grafeno. Si se observa la microscopia b) y se compara con la c) es evidente el parecido estructural; por ello, las metodologías con peróxido de hidrógeno no se sometieron a más pruebas de caracterización. Se realizó una última variación de la metodología para la muestra 3 donde en vez de añadir al inicio los 65mL de peróxido de hidrógeno se añadieron gradualmente durante la agitación hasta completar los 65mL. Los resultados, lamentablemente, fueron los mismos por lo que se eliminó esta ruta de obtención del grafeno. Por otro lado, la muestra número 7 evidenció una exfoliación más profunda que las demás razón por la cual se realizaron distintas variaciones en la metodología de las muestras 9 y 10 para lograr mayor eficiencia del proceso. En la micrografía d) también se logra apreciar no sólo una estructura más abierta, sino también hojuelas finas (capas muy delgadas) que llegaron a medir algunas micras de longitud.



**Fig. 4.2. Microscopías de muestras 9 a) a 10 $\mu$ m, b) a 1  $\mu$ m y muestra 10 c) a 10  $\mu$ m y d) a 2  $\mu$ m.**

La muestra 9 tiene una mejora considerable comparada con la microscopia de la Fig. 26 (a); sin embargo, el aumento a x10 000 mostrada en la Fig. 27 (b) muestra que aunque las placas son muy pequeñas aún hay presencia de grafito ya que al tener ensimismamiento de diferentes capas en la estructura se relaciona todavía con el grafito.

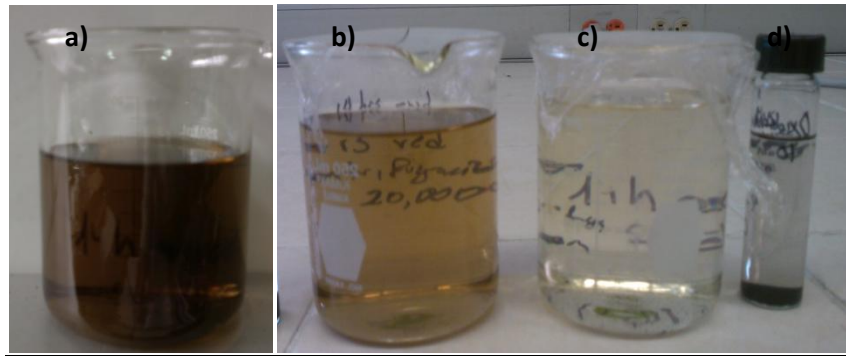
Por otro lado, la muestra 10, indica una exfoliación mayor y más eficiente, ya que en la microscopia de la imagen (d) con un aumento de x8 000 se observan placas tan delgadas que es posible distinguir los diferentes niveles de las capas superiores e inferiores que indican la obtención de grafeno.

El éxito obtenido en la muestra número 10 sugiere que el tiempo al que se somete la muestra a agitación ultrasónica es de gran importancia en la metodología. Se reprodujo la metodología para la muestra número 10 en dos ocasiones más sin embargo el máximo rendimiento obtenido fue del 3.5% (0.0302g) considerando la suma de tres extracciones con la misma metodología. Por lo anterior, si bien la metodología de exfoliación mecánica ha logrado obtener capas menores a 1 micra de longitud, la cantidad obtenida es muy baja para los propósitos que se persiguen que son la de tener suficiente cantidad para doparlos en los recubrimientos sol-gel. Esta cantidad, de acuerdo con otras investigaciones previas del grupo de trabajo, se esperaría que fuera mínimamente de 0.1 gramos.

#### **4.2 Obtención de grafeno por vía electroquímica**

Siguiendo la metodología reportada por Alanyalioglu M., Segura J.J., Oró-Solè J. y Casañ-Pastor N. <sup>[20]</sup> para generar grafeno en un surfactante se preparó una disolución de dodecilsulfato de sodio, SDS 0.1 M, se colocó una barra de grafito con alta pureza en 200mL de esta suspensión y se conecta a un potenciostato para producir la intercalación del surfactante entre las capas de grafito por medio de la oxidación y con la reducción separar capas individuales de grafeno.

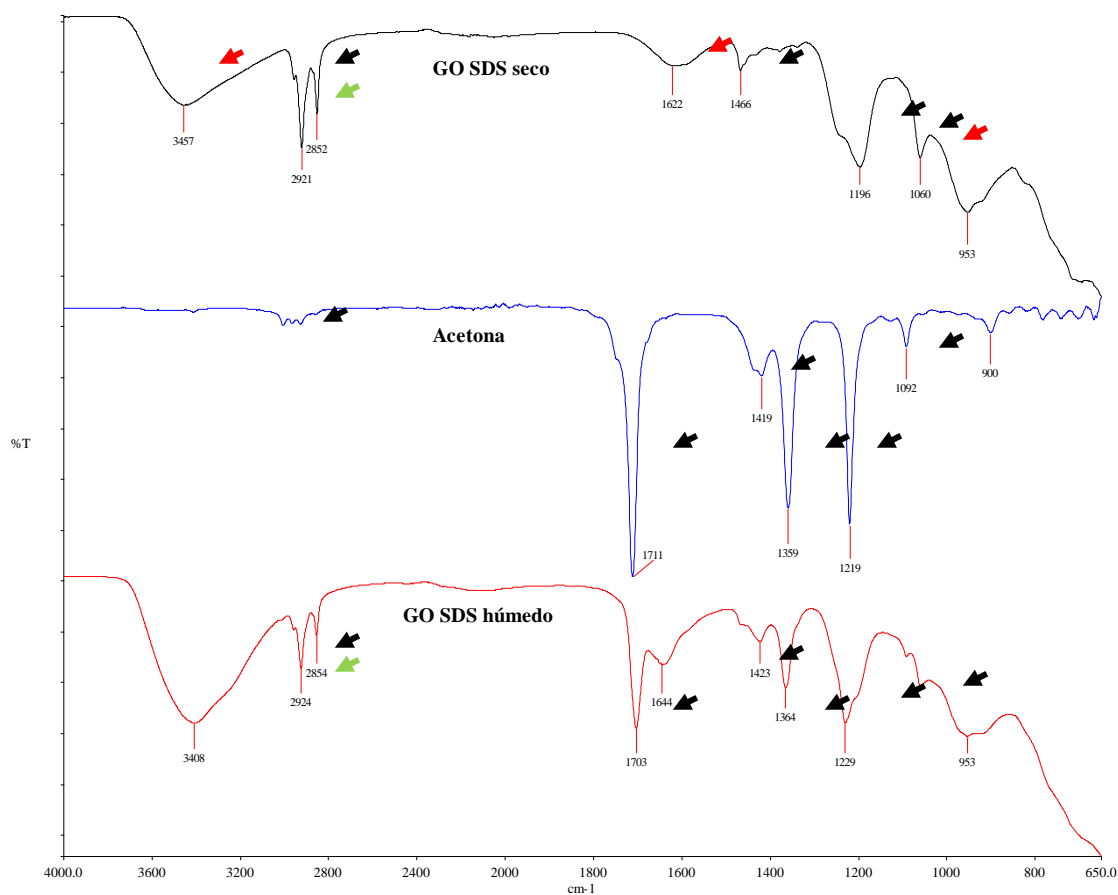
En la figura 3.3 del capítulo 3 sobre procedimientos se indica el arreglo de electrodos y el equipo utilizado. En la figura siguiente se muestra la suspensión de grafeno en SDS después de la oxidación y reducción de la barra de grafito, la disolución restante después de la centrifugación y lavado con acetona e isopropanol y por último un vial con el grafeno obtenido por el método electroquímico en isopropanol, en la progresión de las imágenes es claro que la suspensión va perdiendo coloración conforme se realizan los lavados.



**Fig. 4.3. De izquierda a derecha a) suspensión grafeno/ SDS, b) primer lavado de la suspensión Grafeno/SDS, c) segundo lavado de la suspensión Grafeno/SDS y d) vial con grafeno en isopropanol.**

Se inició el procedimiento de lavados con acetona pero para los lavados consecuentes se cambió el disolvente por isopropanol debido a que la acetona produce picaduras en el metal que favorece la corrosión, la cual en esta tesis presente se pretende reducir.

Para la caracterización adecuada del grafeno se presentan el espectro de infrarrojo respectivo y microscopias electrónicas de barrido.



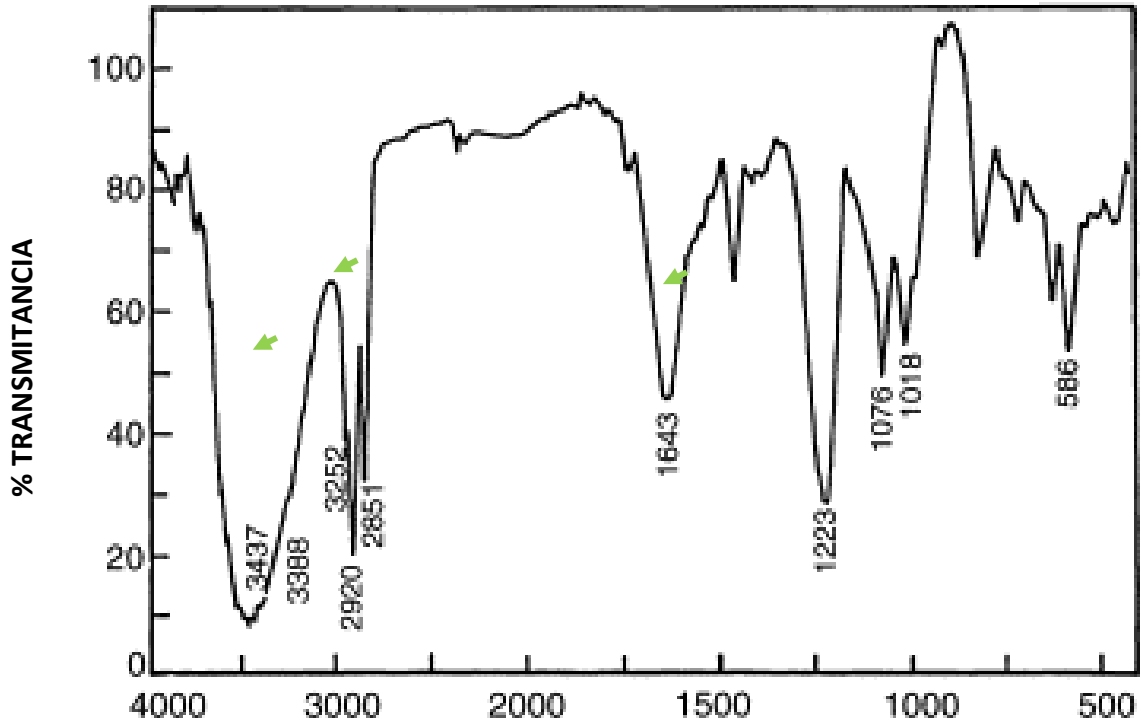
**Fig. 4.4. Espectros de infrarrojo comparativos de grafeno, acetona y grafeno/SDS con acetona.**

Los espectros de infrarrojo muestran los picos característicos de la acetona y la presencia de estos picos en la muestra húmeda de grafeno/SDS con el primer lavado con acetona y en el grafeno seco aún y cuando se lavó tres veces con isopropanol.

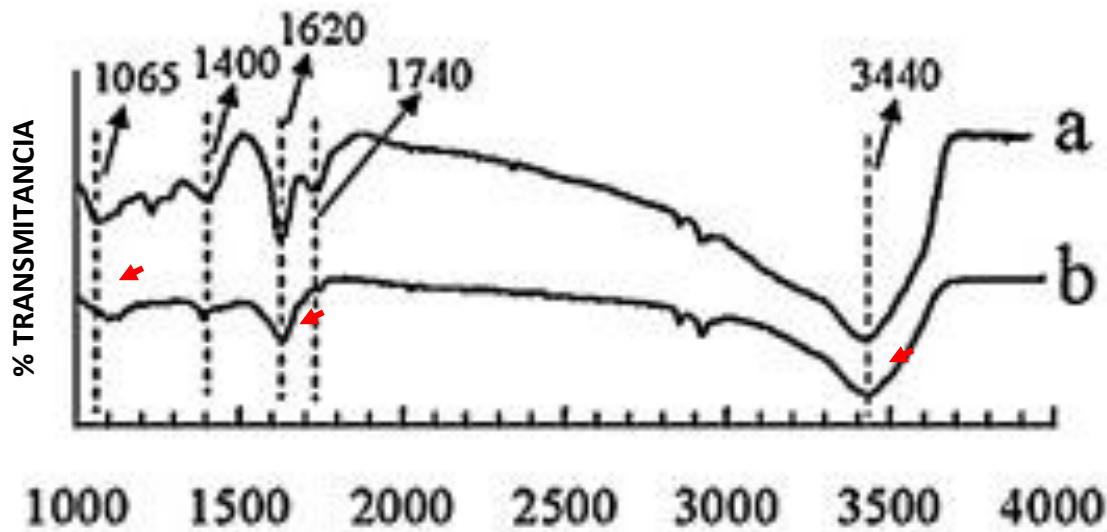
La banda ancha indicada con la flecha de color verde y las pequeñas entre  $3000\text{cm}^{-1}$  y  $2700\text{cm}^{-1}$  corresponden a las bandas generadas por el surfactante SDS, dodecilsulfato de sodio. El espectro reportado en la literatura se presenta en la Figura 4.5<sup>[33]</sup>, que comparado con los resultados obtenidos en la Fig. 4.4, se encuentran trazas de SDS y acetona en el producto.



Las flechas de color rojo indicadas en los espectros en las imágenes 29 y 31 son las bandas características del grafeno, que como se puede observar, los productos obtenidos revelan la obtención del grafeno.



**Fig. 4.5. Espectro de infrarrojo de SDS.**

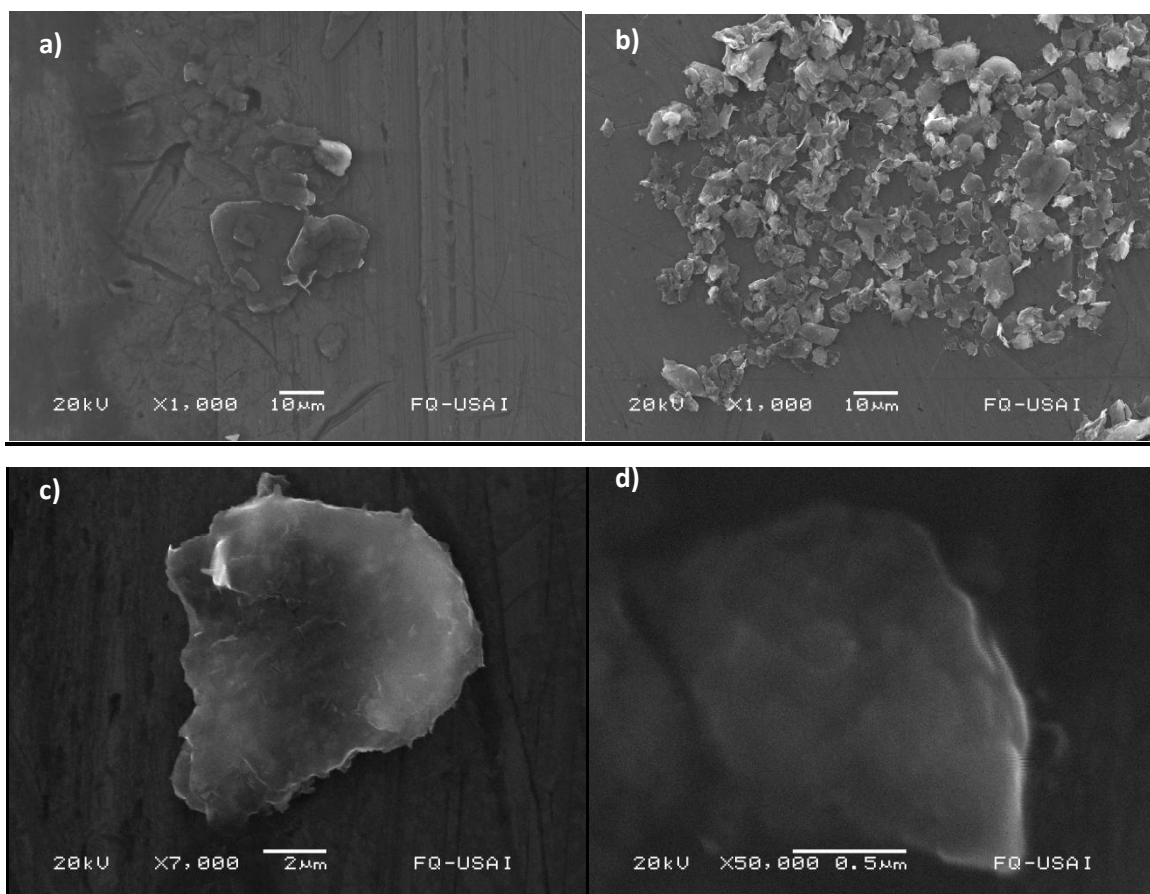


**Fig. 4.6. Espectro de infrarrojo de a) óxido de grafito y b) grafeno.**

Considerando las bandas de acetona que se presentan en el espectro de infrarrojo de la Fig. 29 indican que esta muestra de grafeno no permitió la completa evaporación de la acetona durante el proceso de secado. Cabe mencionar que el secado se realizó a temperatura ambiente sin haber introducido ningún tipo de mecanismo forzado como aire o temperatura para evitar la regeneración de grafito.

Las bandas características del grafeno reportadas en la literatura se encuentran en las longitudes de onda en  $1065\text{cm}^{-1}$ ,  $1620\text{cm}^{-1}$  y  $3440\text{cm}^{-1}$ . Las obtenidas en los productos realizados se presentaron (Fig.29) en  $1060\text{cm}^{-1}$ ,  $1622\text{cm}^{-1}$  y  $3457\text{cm}^{-1}$ , lo que indica una diferencia de apenas  $17\text{cm}^{-1}$  como máximo, indicando que efectivamente el producto obtenido es grafeno con trazas de SDS.

La caracterización por vía IR indica claramente la identidad del compuesto como grafeno; para conocer las dimensiones y obtener una caracterización visual del producto obtenido se realizaron microscopias electrónicas de barrido.



**Fig. 4.7. MEB de grafeno a diferentes aumentos a) y b) x1, 000 (10 μm), c) x7,000 (2 μm) y d) x50,000 (0.5 μm).**

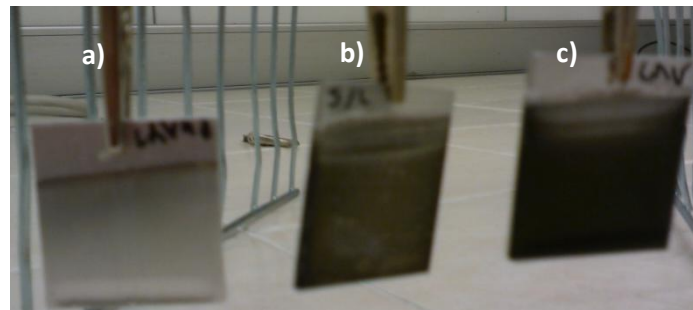
En las microscopías presentadas se observaron hojuelas individuales de grafeno de tamaños variados que van desde los 10 μm hasta los 0.5 μm. El tamaño de las hojuelas es lo suficientemente pequeño para ser encapsuladas en la red de sol-gel. Cabe mencionar que para observar los productos obtenidos se depositó una pequeña cantidad de grafeno dispersada en isopropanol en el porta-muestras cilíndrico del MEB, dejando que se evaporara por completo.

Es preciso indicar que tanto el tamaño de las capas de grafeno como el espectro de IR confirman la identidad del compuesto como tal; la cantidad de disolventes utilizados y residuos es mínima comparada con la metodología por exfoliación mecánica, además, que la cantidad de

grafeno obtenida comparada precisamente con el método mecánico (0.00883g, 1.1%) es más alta ya que se obtuvo un rendimiento del 2.4% (0.01891g) con este método electroquímico lo que representa menos de un tercio del tiempo de lo que se lleva a cabo el método mecánico.

#### **4.2.1 Electrodeposición en placa de AA2024-T3**

Al tener una suspensión de grafeno en SDS que tiene propiedades conductoras se abrió la posibilidad de una electrodeposición directa en la placa AA2024-T3; para ello se coloca la placa a electrodepositar en una celda electroquímica con el arreglo de electrodos especificados en la figura 3.3 en el capítulo 3.

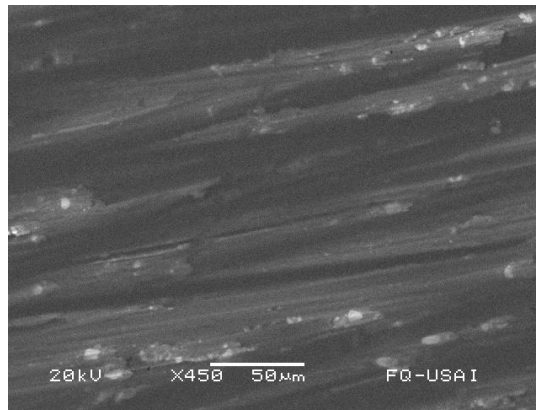


**Fig. 4.8. Placas de aleación AA2024-T3 con electrodeposición a) -1V por 2hrs, b) -1.5V por 2hrs y c)-2V por 2 hrs.**

La placa sometida a -1V durante 1hr no se muestra en la imagen ya que no presentó ningún cambio con respecto a la placa metálica limpia. Las pruebas a -1V, -1.5V y -2V tuvieron un cambio de coloración importante pero este cambio de color en el caso de las placas mostradas en la Fig. 33 (b) y Fig. 33 (c) no tuvieron que ver con la electrodeposición de grafeno sino con

procesos de corrosión que picaron las placas de manera importante, dejando la superficie con rugosidades fácilmente perceptibles a simple vista. El metal se quemó con el potencial impuesto y dañó de manera significativa la estructura del mismo; por ello estos dos procedimientos fueron eliminados de la metodología.

La placa mostrada en la Fig. 33 (a) se refiere a la placa sometida a un potencial de -1V por 2 horas. Esta placa no presentó daños estructurales, sólo se observó una capa delgada con una ligera coloración marrón. Para confirmar la integridad de la placa se realizó análisis por microscopía (MEB), en la que se observó que efectivamente la placa no estuvo corroída.

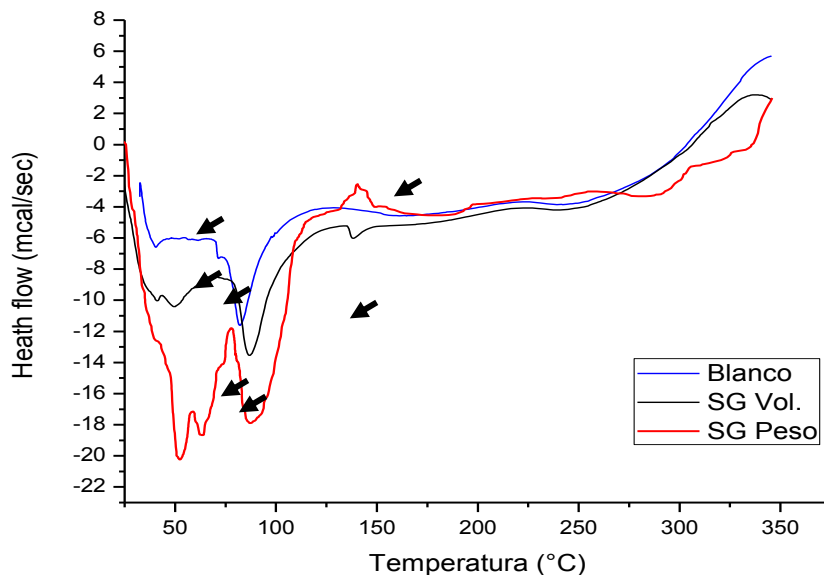


**Fig.4.9. MEB de placa electrodepositada a -1V por 2hrs.**

### **4.3 Sol-gel blanco y dopado.**

El sol-gel blanco se sintetizó como se describió en el capítulo tres en el apartado 3.2. El sol-gel dopado con grafeno por el procedimiento denominada "en volumen" y "en peso" también se sintetizó como se indicó en el procedimiento descrito en los apartados 3.4.3 y 3.4.4.

Para la caracterización de los 3 sistemas se utilizó la técnica de DSC y TGA.



**Fig. 4.10. DSC de sol-gel blanco (a), dopado por volumen (b) y dopado por peso (c) en orden descendente.**

En los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido se observaron en su mayoría la evolución de picos endotérmicos hasta 150°C. El primer pico que se observó en los 3 sistemas (40 – 50 °C) parece estar asociado a la presencia de grafeno ya que éste aumentó conforme se incrementó la cantidad de grafeno agregado al sistema. En los tres sistemas lo primero que se observó fue una tendencia a bajar, es decir, a absorber calor. El descenso de la gráfica es consistente ya que corresponde con la eliminación del disolvente, isopropanol, que al evaporarse del sol-gel para formar el cerámico durante el tratamiento térmico, requiere de calor (entalpía de evaporación).

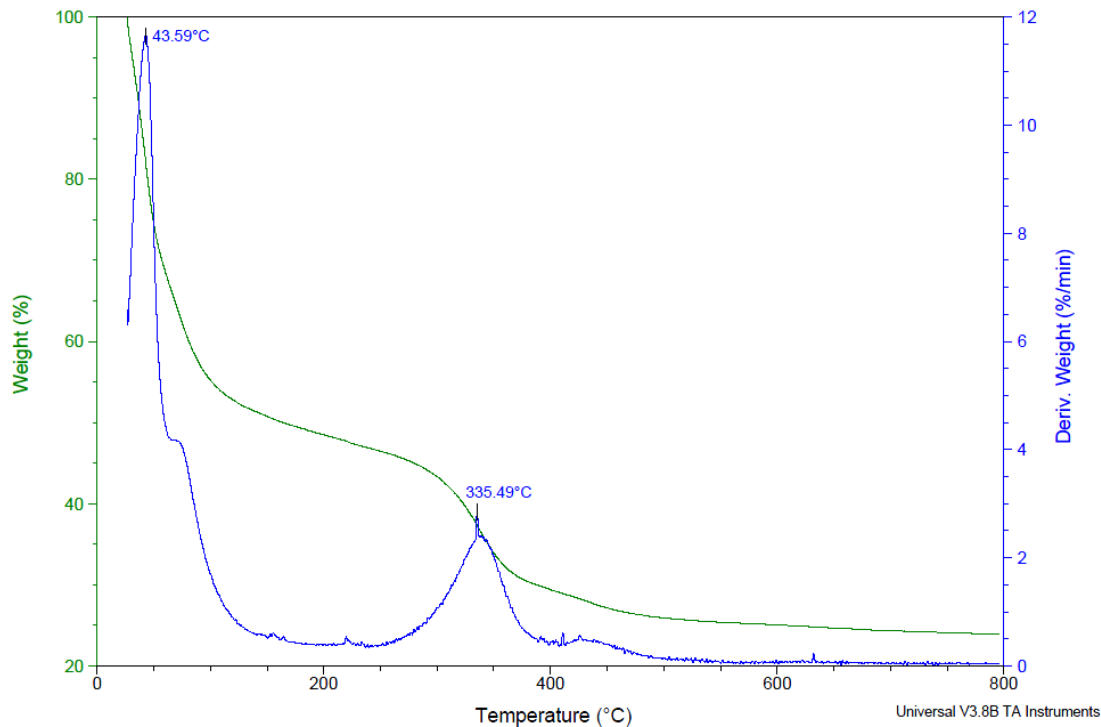
El segundo pico (55 – 60°C) sólo se observó en las curvas de los sistemas b y c, sol-gel dopado por volumen y peso respectivamente.

Este pico es endotérmico y podría indicar algún tipo de transición o reacción que requiriera energía. Es probable que se formen nuevos enlaces de Van der Waals ya que esta temperatura coincide con la temperatura de regeneración de grafito <sup>[33]</sup>. Es necesario indicar que la amplitud del pico endotérmico para los dos sistemas fue prácticamente la misma, por lo que la aparición del pico está en función de la presencia del grafeno y ni por la cantidad o la forma en que éste se encuentra dispersado en el recubrimiento sol-gel. El sol-gel no dopado no presentó este pico con lo que hace consistente en análisis anterior.

El tercer pico que se observa entre 80 y 90°C, que también es endotérmico, se presenta en los tres sistemas indicando una transición en el sol-gel que está asociada a la evaporación del agua contenida en el sol-gel, por ello se presenta en los tres casos.

Los picos endotérmicos presentados a temperaturas mayores de 100°C suele comúnmente estar asociados a la descomposición y/o recristalización de las cadenas o grupos orgánicos de la matriz polimérica. Los grupos más característicos son los epóxicos provenientes del GLYMO del sol-gel híbrido.

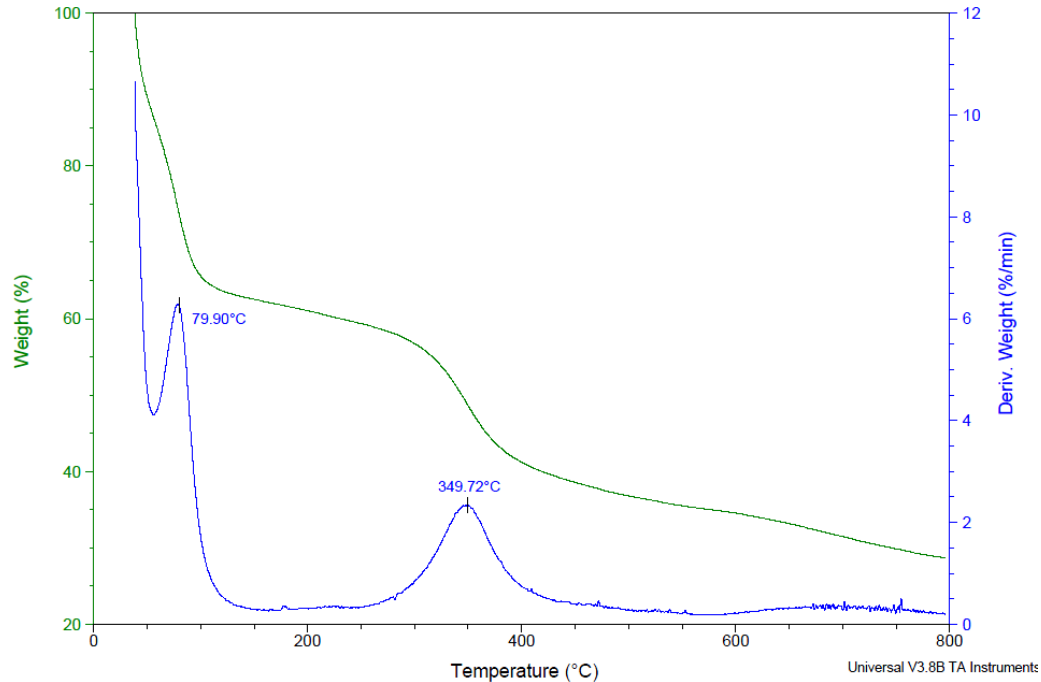
Con los resultados anteriores se evidencia que la incorporación del grafeno en este tipo de recubrimientos modifica la estructura del sol-gel y que ésta es susceptible no sólo a la cantidad sino a la forma de incorporación durante la síntesis del sol-gel. Por lo anterior, se espera que el grado de protección frente a la corrosión sea diferente en cada sistema.



**Fig. 4.11. Gráfica de TGA de sol-gel blanco.**

En la termogravimetría realizada para los tres sistemas se observa, que a partir de la primera derivada de la curva obtenida en el experimento (curva azul) , de primera instancia se observan dos cambios importantes en el sol-gel blanco a 43.59°C y 335.49°C (Fig. 36) que coinciden con el primer pico endotérmico en DSC y último pico exotérmico; este resultado confirma que la primera pérdida de peso y el primer pico endotérmico del sol-gel es la eliminación de disolventes y compuestos volátiles que se pierden en el proceso de tratamiento térmico mientras que la segunda pérdida de masa y el último pico que no alcanzó a formarse por completo en DSC pertenece a alguna reacción de exotérmica que da como resultado la pérdida de algún gas probablemente monóxido o dióxido de carbono. Después de 500°C se puede observar que se ha alcanzado a calcinar prácticamente toda la muestra ya que el porcentaje en peso se mantiene constante hasta 800°C, quedando como remanente precisamente los restos calcinados,





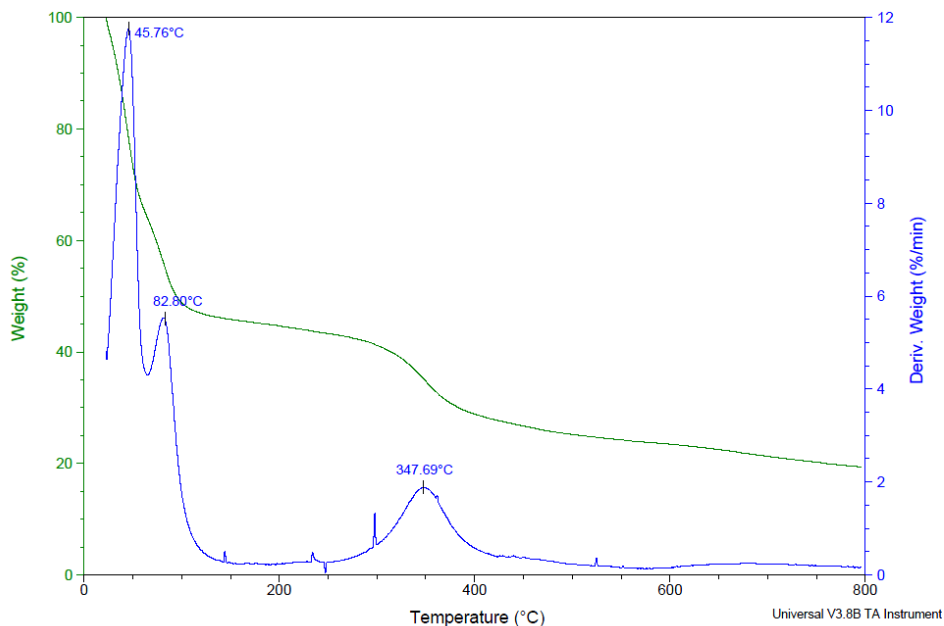
**Fig. 4.12. Gráfica de TGA de sol-gel dopado por volumen.**

La termogravimetría del sol-gel dopado por volumen presenta también dos pérdidas importantes de masa en 79.9°C y 349.72°C (curva azul – 1era derivada) las cuales coinciden de igual manera con el primero, segundo y último pico de DSC. Sin embargo es importante mencionar que el primer y segundo pico endotérmico mostrado en DSC se encuentran a las temperaturas de ~50°C y ~60°C que no corresponden a la pérdida de masa en 79.9°C. Estos resultados podrían indicar que la presencia de grafeno en la red permite mayor absorción de calor. Si bien entre 50 y 60°C se evapora el isopropanol de la red (picos mostrados en DSC), la pérdida de masa no empieza a presentarse a mayores temperaturas.

Este resultado podría indicar que el grafeno al estabilizar o aumentar el grado de entrecruzamiento de la red o al estar llenando los huecos de la red, evita que el isopropanol se libere por completo hasta los 80°C.

A partir de los 450°C el sistema se va calcinando lentamente hasta llegar a los 800°C. La diferencia puntual entre este sistema respecto al sol gel blanco radica en que la pérdida de masa es gradual mientras que en el sol gel sin dopar se presentó rápidamente. Este resultado evidencia que la adición de grafeno efectivamente permite mayor absorción de calor confiriéndole probablemente, mayor estabilidad térmica al sol-gel.

En el caso de la termogravimetría del sol-gel dopado por peso (Fig. 38) se observan tres pérdidas de peso en las temperaturas de 45.76°C, 82.80°C y 347.69°C. El primer pico de pérdida de peso en 45.76°C es más consistente con la pérdida de disolvente tal y como se mostró con el sol gel blanco sin dopar, lo cual indica que la incorporación del grafeno por este método "en peso" no logra la misma dispersión y entrecruzamiento que en el caso anterior. El pico a 45.76°C está relacionado con la evaporación inicial del disolvente mientras que a 82.8°C, cuyo pico es muy pequeño, estaría asociado al remanente y final evaporación del isopropanol. En otras palabras, la evaporación de los elementos volátiles del sol-gel se presenta de manera gradual. Finalmente, el tercer pico que corresponde a 347.65°C coincide con los dos sistemas presentados. La calcinación del resto de la muestra es más rápida que el sistema anterior pero menos que en el sol gel sin dopar, lo cual soporta que el grafeno incorporado por esta vía no logre la misma estabilidad térmica que en el caso del método "por volumen".

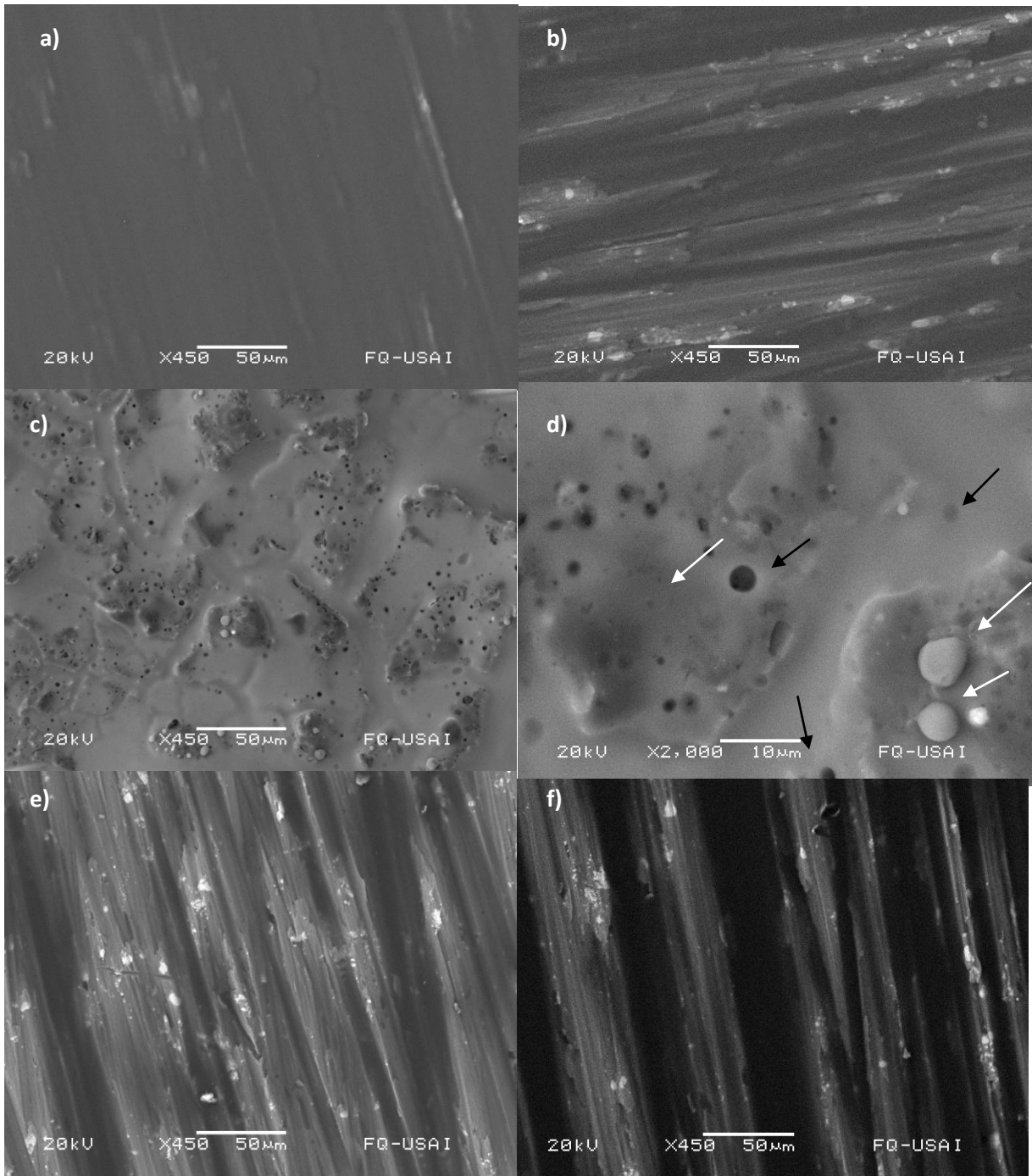


**Fig. 4.13. Gráfica de TGA de sol-gel dopado por peso.**

Los resultados de la caracterización del sol-gel con termogravimetría y calorimetría apuntan hacia la inclusión exitosa del grafeno en la red del sol-gel y por tanto en el recubrimiento final además de que el recubrimiento es estable a altas temperaturas.

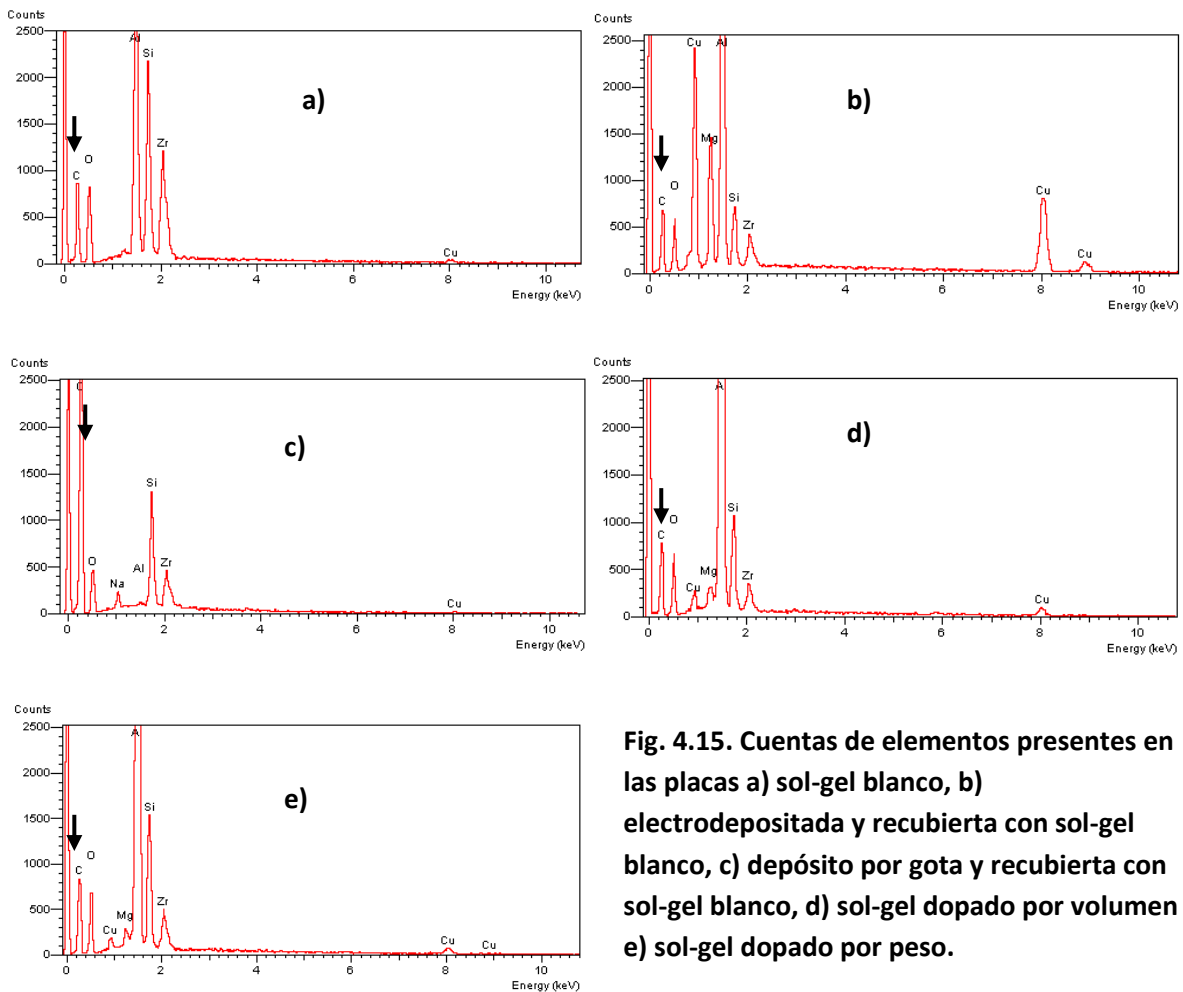
#### **4.4 Deposición de grafeno en el sustrato y caracterización.**

Las placas de la aleación AA2024-T3 se cortaron con dimensiones de 3x3 cm. Se utilizaron lijas de 220 para eliminar la capa de óxidos y después se limpiaron para eliminar partículas de la superficie. Las placas con electrodeposición y depósito por gota se recubrieron con sol-gel blanco, las tres placas con dopaje por volumen y peso se recubrieron con sol-gel. A continuación se muestran los resultados de las microscopías electrónicas con sus respectivos análisis mediante electrodispersión de rayos X (EDS).



**Fig. 4.14. MEB de placas AA2024-T3 recubiertas con a) sol-gel blanco, b) electrodepositada y recubierta con sol-gel blanco, c) y d) depósito por gota y recubierta con sol-gel blanco, e) sol-gel dopado por volumen y f) sol-gel dopado por peso.**

Las microscopías muestran que el sol-gel blanco es prácticamente liso mientras que la placa electrodepositada y recubierta con sol-gel blanco muestra partículas pequeñas de igual forma que las placas con sol-gel dopado por volumen y peso. La placa con depósito por gota y recubierta con sol-gel blanco muestra aglomerados de grafeno (flechas blancas) y varias perforaciones (flechas negras) que probablemente fueron rellenos con sol-gel.



**Fig. 4.15. Cuentas de elementos presentes en las placas a) sol-gel blanco, b) electrodepositada y recubierta con sol-gel blanco, c) depósito por gota y recubierta con sol-gel blanco, d) sol-gel dopado por volumen y e) sol-gel dopado por peso.**

Las cuentas de elementos mediante EDS indican que la mayor cantidad de carbono se encuentra en la placa depositada por gota y después recubierta con sol-gel lo cual era de esperarse ya que fue la placa en la

que se observó fácilmente los aglomerados de grafeno incluso con microscopía óptica.

La presencia de zirconio, oxígeno y silicio corresponden a la formulación del sol-gel mientras que el aluminio, cobre y magnesio son propios de la aleación de aluminio AA2024-T3.

En el análisis composicional presentado en la Fig. 40 (c) se ven disminuidas las cuentas de silicio y zirconio apuntando a que el grosor del recubrimiento fue más delgado mientras que la cuenta de aluminio también se vio muy disminuida, probablemente atribuido a la presencia de los aglomerados de grafeno que apantallaron el efecto de los electrones de la placa. Como se explicará más adelante en los ensayos de corrosión, el recubrimiento sol-gel en este sistema presentó no sólo una capa muy delgada sino que además ésta tuvo una muy mala adherencia.

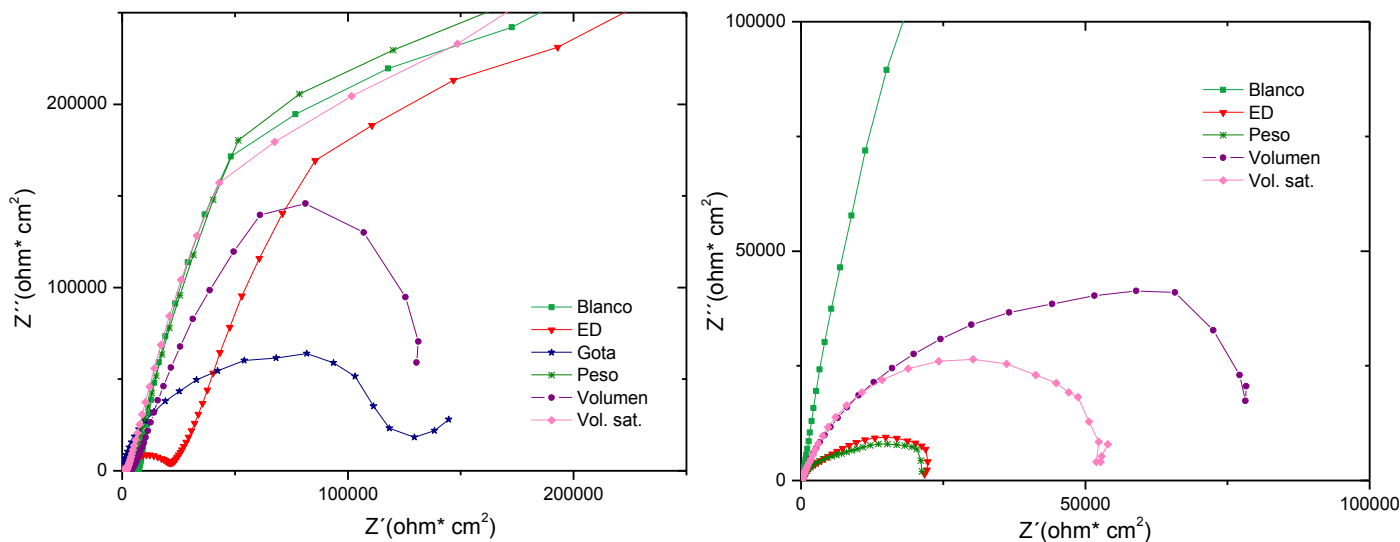
Con base en las determinaciones de los porcentajes de carbono de todos los sistemas, se tiene que: 44.34% para el blanco, 35.24% para placa con electrodeposición, 76.62% para depósito por gota, 40.61% para dopaje por volumen y 41.51% para dopaje por peso.

Cotejando los resultados de las cuentas y de las microscopias para el caso del blanco se tiene un recubrimiento homogéneo con presencia de carbono que proviene de los precursores del sol-gel. En el caso de la electrodeposición se tuvo un porcentaje menor de carbono al parecer por haber obtenido un espesor muy delgado de sol gel, ya que las micrografías muestran más claramente el perfil de rugosidad de las placas que el obtenido con el sol gel sin dopar. Para el caso del depósito por gota el conteo elemental arroja un porcentaje de carbono del 76.62%, consistente con los aglomerados y la microscopía electrónica.

En el caso de las placas con recubrimientos dopados por sol-gel vía volumen y peso se deben considerar las caracterizaciones previas del sol-gel en las que se confirmó la inclusión del grafeno en la matriz; sin embargo, el porcentaje de carbono en las placas fue de 40.61% y 41.51% respectivamente, que corresponde a menor porcentaje que el sol-gel blanco. Como no es posible obtener menor carbono que en el sol gel blanco sobre todo cuando los sistemas han sido dopados con grafeno, la disminución en los porcentajes probablemente se debe a que, por una parte, la dispersión del grafeno no ha sido homogénea en toda la placa y b) que la presencia de grafeno (carácter hidrofílico ) promueve menores espesores que los obtenidos sin dopar. El efecto hidrofílico del grafeno se manifestó más claramente para el caso de la placa electrodepositada, lo cual es consistente, ya que el grafeno al haber sido previamente depositado sobre el sustrato interactúa directamente con la capa de sol gel realizada por inmersión. En cambio, el sol gel dopado "en volumen" y "en peso" el grafeno está incorporado en la matriz y no en el sustrato.

#### **4.5 Pruebas electroquímicas.**

Una vez caracterizado química, térmica y morfológicamente los sistemas de grafeno, sol-gel y los recubrimientos en placas, se procede a analizar los resultados de las pruebas de corrosión que incluyen ruido e impedancia electroquímica. A continuación se analizan los resultados basándose en la información obtenida por impedancia en los gráficos de Nyquist.



**Fig. 4.16. Diagrama de Nyquist de las seis muestras al tiempo 0hrs (izquierda) y 216hrs (derecha).**

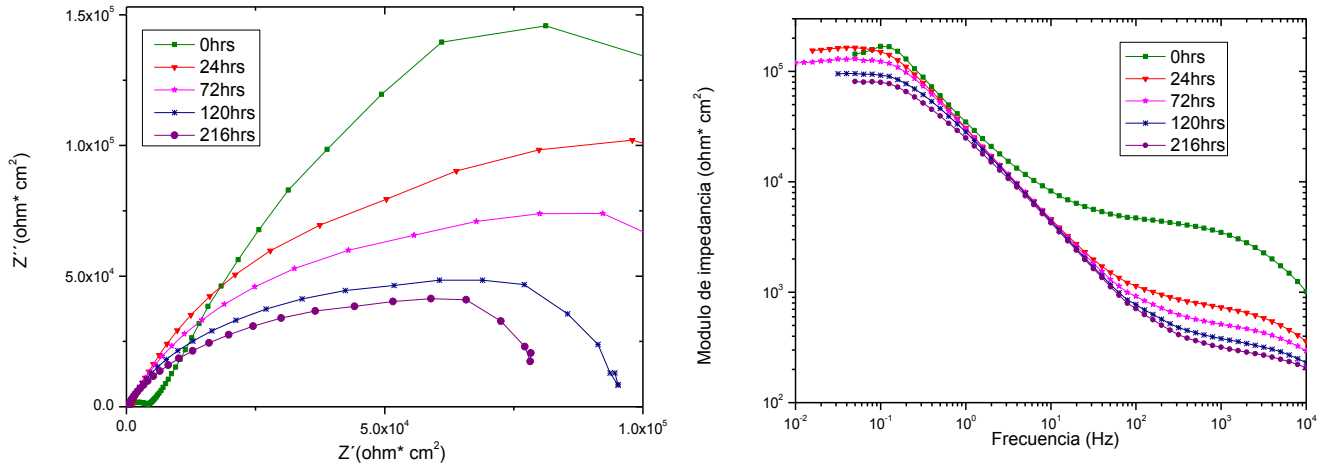
Los diagramas de Nyquist se interpretaron con los semicírculos formados en las gráficas. Entre mayor sea la intersección del primer semicírculo con el eje X ( $Z'$  en  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) que corresponde a la parte real mayor será la resistencia a la corrosión. Así mismo, si la resistencia total de todo el diagrama de Nyquist en eje X sigue siendo alta, quiere decir que la resistencia total del sistema que incluye la resistencia del recubrimiento más la resistencia de los óxidos de aluminio por debajo de éste, provee un buen sistema de protección.

El diagrama de Nyquist de las seis diferentes muestras al tiempo 0hrs indica una resistencia inicial total mayor para las muestras blanco, peso y volumen saturado. La placa con electrodeposición tiene una resistencia a la corrosión alta (primer semicírculo) pero se observó que al final del ensayo la resistencia total fue muy baja comparada con los anteriores. La muestra con recubrimiento dopado por volumen tuvo una resistencia muy menor que las antes mencionadas pero mayor que la de depósito por gota.



La placa con depósito por gota se deterioró rápidamente al contacto con la solución salina; el recubrimiento se desprendió con facilidad de la placa al haber añadido la solución salina. El recubrimiento desprendió hojuelas de su superficie las cuales quedaron suspendidas en la disolución; la placa aún tenía una coloración negruzca. Se monitoreó la muestra por tres días para observar el comportamiento de la misma a lo largo del tiempo pero las resistencias del sistema fueron las más bajas de todo el conjunto de muestras, por lo tanto se eliminó del ensayo. Este resultado en específico sugiere que la afinidad del grafeno por el sol-gel es baja ya que la interface se desprendió con bastante facilidad, ante lo cual se deberá buscar otra ruta alternativa más eficaz de incorporar el grafeno al sol-gel.

Las 5 muestras restantes se monitorearon por 9 días más. Los diagramas de Nyquist de estas pruebas se muestran en la fig. 4.5.1. (derecha). En el diagrama se observa que la muestra blanco posee la mayor resistencia a la corrosión y que después de 216 horas de exposición continua al medio agresivo, las placas con sol-gel dopado por volumen y volumen saturado son las que poseen una resistencia intermedia mientras que las muestras con electrodeposición y dopadas por peso son las que presentan la menor resistencia a la corrosión.



**Fig.4.17. Diagrama de Nyquist y Bode de la muestra con sol-gel dopado por volumen a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**

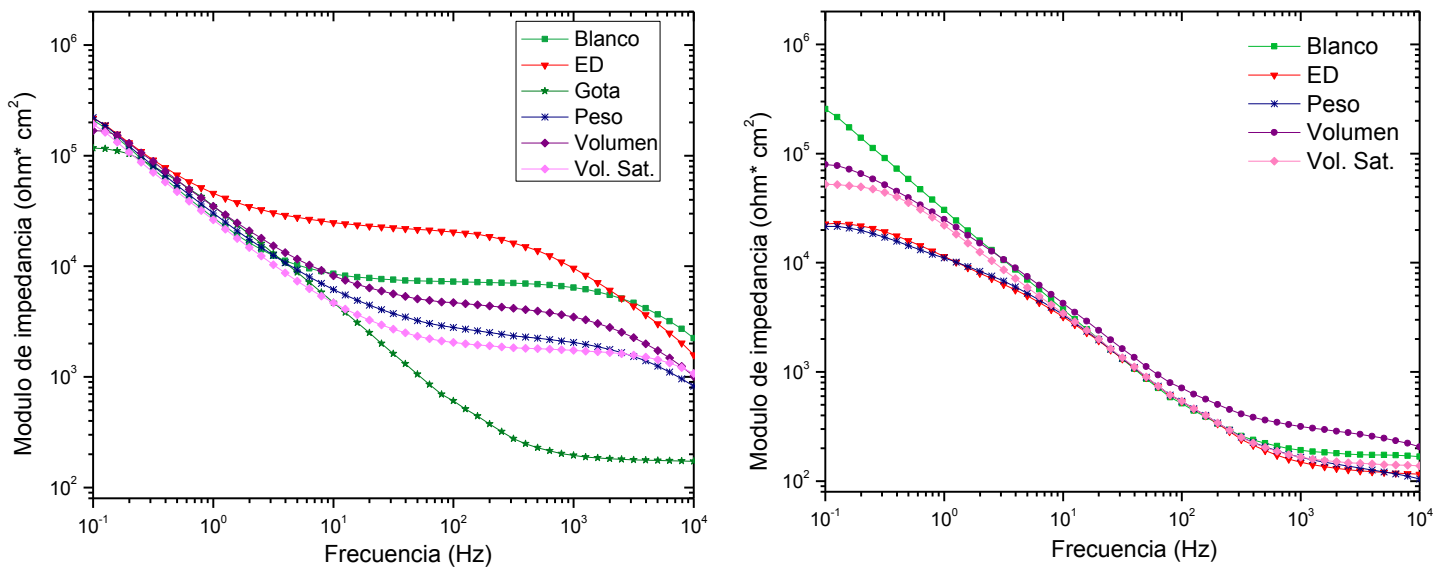
En el caso específico de la muestra con sol-gel dopado por volumen que muestra una resistencia intermedia a la largo del tiempo muestra un decaimiento poco pronunciado después de las 24hrs de someterse a estudio (Fig.4.5.2). Estos resultados indican que el sol-gel dopado por volumen y probablemente el sol-gel dopado por volumen saturado tienen la capacidad de mantener por un periodo de tiempo más largo la resistencia a la corrosión y que la cantidad de grafeno y la manera en que éste se introduce al sistema aumenta la afinidad y adhesión del recubrimiento por el metal.

El monitoreo de las muestras en el tiempo se muestran en el Anexo I tanto de manera individual de cada uno de los sistemas en estudio y en conjunto.

Ahora bien, basar el desempeño de los recubrimientos únicamente en los resultados de Nyquist suele ser no sólo incompleto sino a veces incorrecto, ya que las lecturas de las resistencias obtenidas suelen inciertas. Por ello, se complementa el análisis anterior con el diagrama

de Bode – impedancia que provee información más precisa de las resistencias obtenidas.

En los diagramas de Bode para su interpretación es importante aclarar que el diagrama se interpreta de derecha a izquierda, las altas frecuencias (derecha) proporcionan información sobre el recubrimiento y conforme disminuye la frecuencia se proporciona información sobre la interfaz metal-recubrimiento y el metal. El modulo de impedancia mayor a frecuencias altas sugiere una mayor resistencia a la corrosión. Para comparar el desempeño de todos los sistemas se anexa los resultados de las placas sin dopar (blanco) para que sirva como referencia



**Fig. 4.18. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) comparativo de las seis muestras al tiempo 0hrs (izquierda) y 216hrs (derecha).**

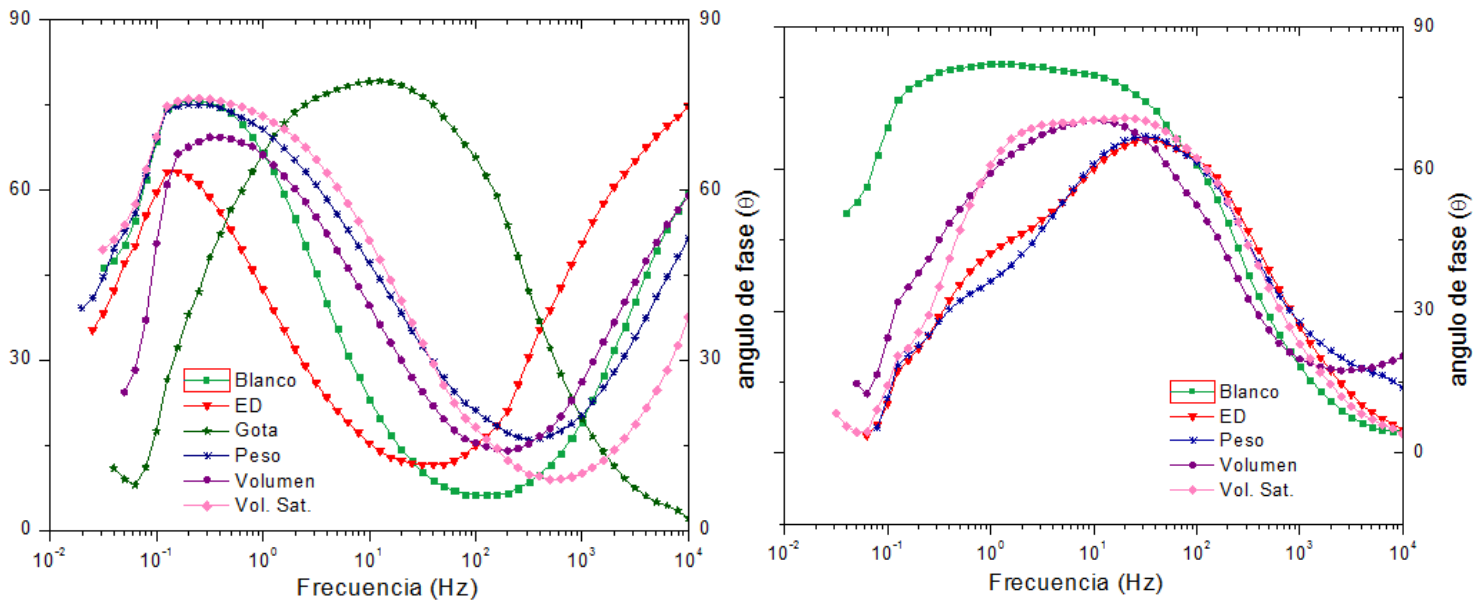
Los diagramas de Bode del módulo de impedancia al tiempo 0hrs indican una resistencia mayor para la placa con electrodeposición seguido por el sistema blanco. La resistencia final de la placa con

electrodeposición es igual de alta que las demás la cual no se apreciaba de primera instancia en el diagrama de Nyquist. Las resistencias correspondientes al depósito por gota es la más baja de todas confirmando de nuevo que el recubrimiento es deficiente. De acuerdo con este diagrama se puede precisar que el mejor recubrimiento frente a la corrosión al tiempo de inmersión corresponde al sistema de Electrodepositado.

Por otro lado, el diagrama de Bode del módulo de impedancia al tiempo de 216hrs muestra que la placa con sol-gel dopado por volumen posee una mejor resistencia a la corrosión que las demás muestras inclusive que la muestra del blanco. Este sistema, en volumen, mostró tener una mayor resistencia a la corrosión a lo largo del tiempo aún y cuando inicialmente tenía una resistencia menor que las muestras blanco y electrodepositada. Es decir, después de 216 horas de inmersión en NaCl, los diferentes sistemas monitoreados revelan que el comportamiento cambia en función del deterioro presentado. Este grado de deterioro está en función de la capacidad de absorber electrolito e incorporarlo dentro del recubrimiento. El sistema en volumen revela una resistencia del orden de  $600 \text{ ohm-cm}^2$  mientras que el electrodepositado ofrece una resistencia de  $200 \text{ ohm-cm}^2$ .

En cuanto a los diagramas de Bode de ángulos de fase, que complementan la información anterior, se interpreta de manera que un elevado valor del ángulo de fase ( $90^\circ$ ) significa un recubrimiento con buenas propiedades de resistencia, mientras que un diagrama deprimido indica un sistema con propiedades capacitivas-resistivas, que para efecto de la resistencia a la corrosión, se busca un recubrimiento lo más resistivo posible.

La figura 4.19 (izquierda) es consistente con los resultados previamente mostrados ya que muestra que los valores más altos de ángulo de fase a altas frecuencias ( $10^4$ ) corresponden a los sistemas de Electrodeposición seguido por el de Volumen, Blanco y Peso. El sistema de Gota al tener un ángulo muy cercano a cero claramente indica su nula capacidad protectora. Por otro lado, a bajas frecuencias (0.1 Hz), que como se indicó indica el comportamiento total del sistema, es mejor en el sistema de Volumen Saturado, Peso, Volumen, Electrodeposición y Gota. Por otro lado, a 216 horas de inmersión los sistemas de Peso y Volumen presentan características similares; sin embargo, a bajas frecuencias los resultados son muy diferentes a los de 0 horas, ya que como se aprecia, se obtienen diagramas en general muy anchos que abarcan varias décadas, lo que revela que varios procesos electroquímicos se están presentando por debajo de 100 Hz. El sistema blanco es el que muestra el más ancho de los diagramas, lo que quiere decir, más procesos de corrosión. En cambio, el sistema de Peso es el que muestra el diagrama menos ancho con algunas variaciones a 0.1 Hz lo que indica menor grado de corrosión, lo cual es consistente con el diagrama de Bode – impedancia mostrado con anterioridad.

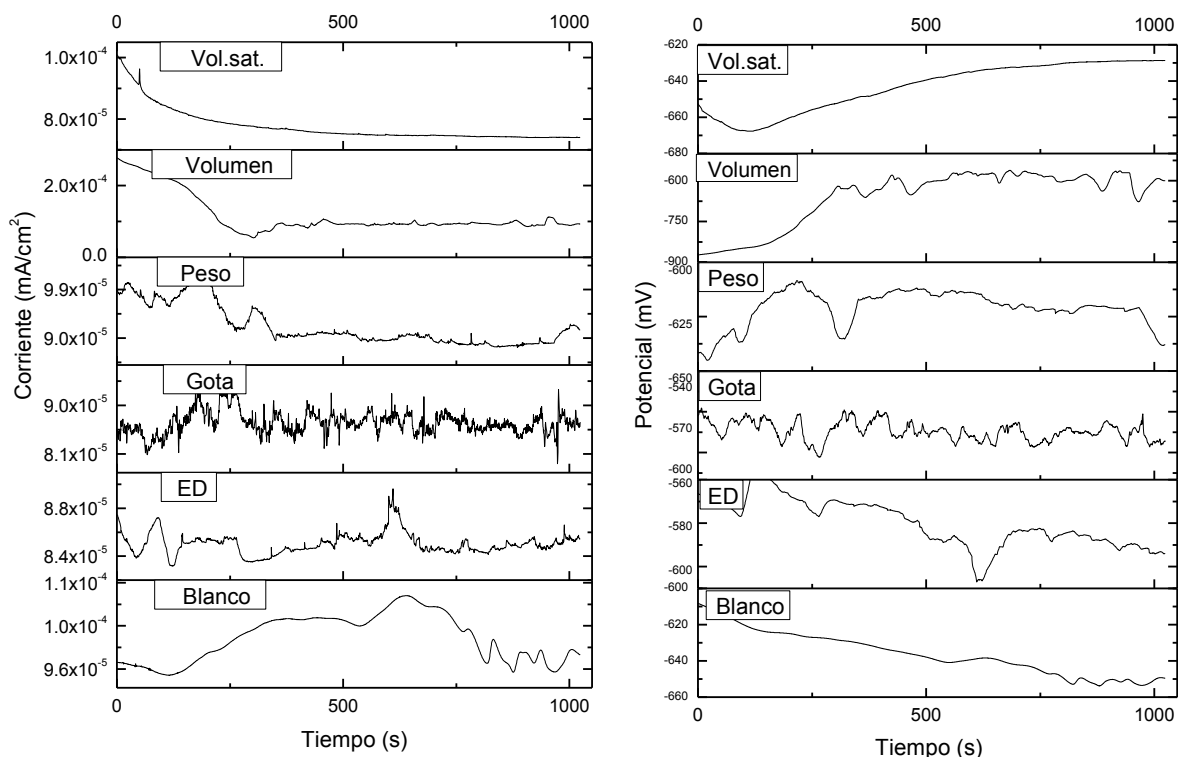


**Fig.4.19. Diagrama de Bode (ángulo de fase) comparativo de las seis muestras al tiempo 0hrs (izquierda) y 216hrs (derecha).**

Respecto a los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico, a continuación se presentan las series de tiempo para los sistemas presentados en impedancia. Esta técnica permite obtener información acerca los mecanismos de corrosión que se van presentando en los sistemas a medida que transcurre la medición. A partir de estos resultados, es posible evaluar numéricamente la resistencia a la corrosión la cual es inversamente proporcional a la velocidad de la corrosión.

Para los resultados de ruido electroquímico se utilizaron métodos visuales y estadísticos para tener una idea más clara sobre la velocidad de corrosión. El método más simple de análisis y el más directo, es el examinar las series de tiempo para la identificación de detalles que son característicos de los tipos de corrosión particulares. Por ejemplo, la detección visual de transitorios o de oscilaciones asociadas a resquicios o corrosión localizada como puede ser la picadura.

En la figura 4.20 se muestran las series de tiempo de corriente y potencial de las seis diferentes muestras al tiempo 0hrs. Para la muestra con depósito por gota se observan tanto en corriente como en potencial variaciones importantes y repentinas en la señal; los picos en los gráficos y la señal tan caótica indican procesos de corrosión por picaduras, ya que ésta al tener un periodo de repetición y relajación, es característica de eventos localizados en la superficie metálica. El hecho de que este sistema y en menor proporción el sistema de electrodeposición presenten este tipo de transitorios refleja que el recubrimiento sol-gel es de naturaleza porosa que permite el acceso al electrolito hasta la superficie del aluminio. La señal en potencial de estos dos sistemas tiende con el tiempo hacia valores más negativos indicando una tendencia a procesos catódicos, lo que quiere decir que a potencial de circuito abierto (potencial de corrosión), la superficie del sistema se vuelve generalmente menos activa aunque los sitios de corrosión, las picaduras, son muy activas.



**Fig. 4.20. Series de tiempo; corriente (izquierda) y potencial (derecha) contra tiempo de las seis muestras al tiempo 0hrs.**

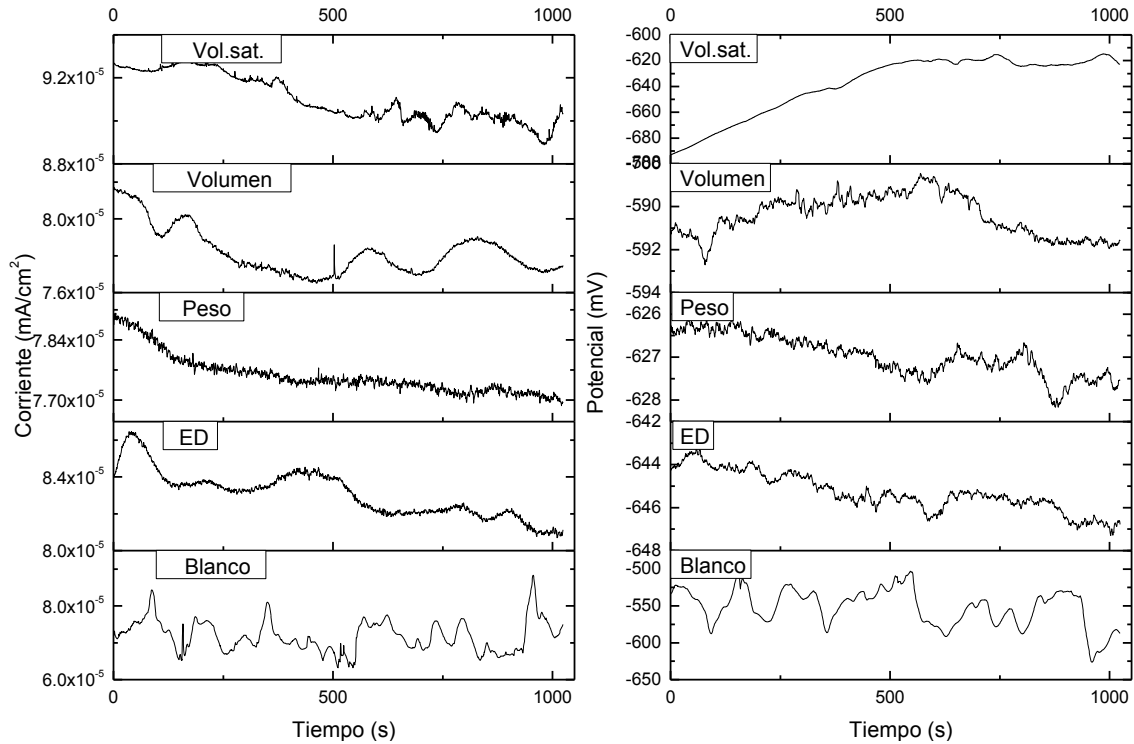
La muestra con sol-gel dopado por peso muestra un nivel de corrosión muy menor con tendencia casi lineal en función del tiempo, es decir, el nivel de corrosión es prácticamente lineal como lo indican tanto las series de corriente como de potencial. Las muestras con sol-gel dopado por volumen y volumen saturado presentan un comportamiento similar a lo largo del ensayo. Las series de tiempo en corriente presentan claramente una tendencia lineal casi constantes, lo que también indican, un nivel de corrosión estable. Por otro lado, la respuesta en potencial indica que los sistemas al tener una pendiente ascendente reflejan un comportamiento anódico, lo que se traduce en una superficie más activa. En otras palabras, conjuntando las series de potencial y corriente de estos sistemas, se tiene una superficie que presenta mayor tendencia a la corrosión de tipo generalizada y no localizada.

La muestra blanco muestra pocos eventos importantes en la serie de tiempo de corriente. Estas grandes amplitudes de las variaciones en corriente indican que la señal es característica de corrosión mixta, es decir una combinación de corrosión generalizada con eventos aislados de corrosión por picadura. En la serie de tiempo relacionada a potencial se observa una clara tendencia catódica, es decir, se tiene una superficie que tiende a un menor nivel de corrosión de tipo mixto.

Por otro lado, la figura 4.21 muestra las series de tiempo de las cinco muestras monitoreadas por 9 días. La primera característica que se aprecia es el claro aumento de los transitorios tanto en corriente como en potencial, que indican y como era esperado, mayor nivel de corrosión.



A comparación con el tiempo de 0hrs la muestra blanco presenta variaciones importantes tanto en corriente como en potencial lo cual indica un aumento en el nivel de corrosión. Este aumento en la amplitud de la señal, indica que el sistema desarrolla más eventos por picaduras que por corrosión de tipo mixta. La serie de potencial presenta un desarrollo casi lineal lo que indica una superficie que no presenta cambios electroquímicos pronunciados ya que el potencial oscila en un potencial constante y en torno a -550 mV (vs. ECS).



**Fig. 4.21. Series de tiempo; corriente (izquierda) y potencial (derecha) contra tiempo de las seis muestras al tiempo 216hrs.**

La muestra con electrodeposición tiene pocos cambios bruscos aunque si presenta eventos o transitorios de muy poca amplitud pero de alta velocidad de repetición, lo que quiere decir que el sistema presenta una corrosión generalizada en toda la superficie, que en función del tiempo, tiende a ser más discreta ya que la señal de potencial indica una tendencia catódica. Este mismo comportamiento se presenta en el sistema por peso aunque con mayor intensidad. Estos dos sistemas desde un inicio del ensayo (0hrs) presentaron comportamientos muy similares. Finalmente, las muestras con sol-gel dopado por volumen y volumen saturado se mantienen prácticamente estables con un ligero aumento en los transitorios de corrosión aunque éstos no evidencian de

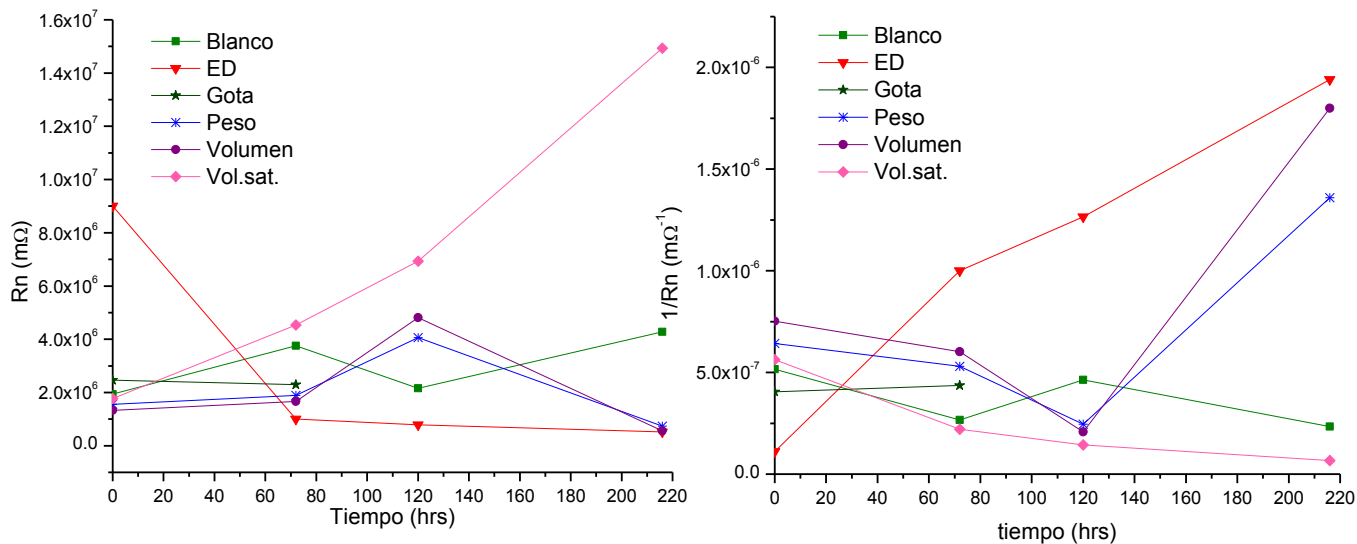
ninguna manera una actividad electroquímica como la del sistema en blanco o el sistema en peso.

Con el objetivo de comparar resultados específicos obtenidos por la técnica de ruido electroquímico, se empleó el método de análisis estadístico para calcular la resistencia de ruido electroquímico,  $R_n$ , que consiste en dividir la desviación estándar de los valores de potencial y corriente. Este valor proporciona información puntual de la resistencia total del sistema (metal más recubrimiento sol-gel).

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I}$$

Una vez que se obtiene la desviación estándar de la corriente se multiplica por el área del anillo de la celda para eliminar el área de los cálculos. Esta área que fue la misma para todas las celdas tuvo un valor de  $1.3899\text{cm}^2$ . Las desviaciones estándar se dividen y se obtienen los valores de resistencia al ruido en ohm; estos valores de resistencia como ya se mencionó son inversamente proporcionales a la velocidad de corrosión la cual es gran utilidad para este análisis.

$$R_n \propto \frac{1}{i_{corr}}$$



**Fig.4.22. Gráfica resistencia de ruido (Rn) comparativo contra tiempo (izquierda) e inverso de Rn comparativo (derecha).**

Las gráficas mostradas en la figura 4.22 es un recurso de análisis estadístico utilizado para tener el comportamiento de la velocidad de corrosión.

La gráfica de Rn contra tiempo indica que la muestra con sol-gel dopado por volumen saturado tiene la resistencia de ruido mayor seguido de la muestra con sol-gel dopado por volumen. La muestra con deposición por gota sólo se monitoreó por tres días y es claro que la velocidad de corrosión iba en aumento. Las tres muestras restantes parecen coincidir en el mismo punto para el día 9 (216hrs).

En la gráfica del inverso de la resistencia al ruido se hace evidente la separación entre las resistencias y por tanto entre las velocidades de corrosión. El inverso de las resistencias al ruido indican que la velocidad de corrosión es mayor para la muestra con electrodeposición, seguido de la muestra con sol-gel dopado por volumen, peso, blanco y por último volumen saturado. Las gráficas sugieren que el recubrimiento con mayor éxito para disminuir la velocidad de corrosión es el recubrimiento

con sol-gel dopado por volumen saturado. Estos resultados no coinciden completamente con los obtenidos por la técnica de impedancia por el hecho de que la naturaleza de ambas técnicas es diferente. Impedancia electroquímica polariza  $\pm 10$  mV el sistema respecto al potencial de corrosión, mientras que la técnica de ruido electroquímico realiza las mediciones al potencial de corrosión sin ninguna perturbación externa. Lo anterior quiere decir, que los resultados obtenidos son similares pero nunca coincidirán en su totalidad ya que la forma de medir es diferente. Los valores finales de impedancia fig. 4.53 con los obtenidos por  $R_n$ , fig. 4.5.7 (izquierda) son muy similares entre ellos. Lo que resulta claro es que los mejores sistemas de protección a la corrosión lo proveen los sistemas de volumen saturado y volumen mientras que el peor sistema de protección, medido por ambas técnicas, es el sistema de electrodepositado.

El hecho de que las resistencias de los recubrimientos obtenidas por impedancia sean bajas ( $10^2$  ohm-cm<sup>2</sup>) indica que el grafeno no es capaz de anclarse totalmente al sol-gel ya que con relativa facilidad se generan defectos superficiales que se traducen en corrosión localizada evidenciada por la técnica de ruido electroquímico. Por lo anterior, es necesario mejorar el anclaje o la incorporación del grafeno al sol-gel ya sea con modificadores de hidrofobicidad/hidrofilicidad o bien experimentar con diferentes disolventes que puedan mejorar la unión de las nanopartículas con el sol-gel y el sustrato.

Finalmente, es necesario mencionar que los sistemas que confirieron mejor protección a la corrosión tienen como característica en común que durante el procedimiento de preparación del sol-gel, en ambos casos se colocó el grafeno en la disolución 2 en lugar de la disolución 1, lo cual indica de la importancia de colocar el grafeno no con el monómero sino con el iniciador de la polimerización del sol-gel.

## CAPÍTULO 5

### Conclusiones

1. Se logró con éxito la preparación de nanocompuestos de grafeno mediante diferentes rutas. La obtención de grafeno por vía mecánica es mínima con el uso de reactivos tóxicos al medio ambiente; sin embargo, el método electroquímico arrojó mejores resultados (mejores eficiencias) contando con la oportunidad de experimentar con diferentes maneras de incorporación de las nanopartículas ya sea sobre la aleación de aluminio AA2024-T3 o bien mezcladas durante la síntesis del recubrimiento sol-gel.
2. El sistema de placa con electrodeposición (grafeno electrodepositado en la placa de aluminio) y recubierta con sol-gel fue una de las ventajas y aportaciones del desarrollo del método electroquímico ya que se aumentó el rendimiento de obtención del grafeno logrando disminuir el tamaño de las nanopartículas.
3. Los mejores sistemas dopados de protección a la corrosión a lo largo de todo el tiempo de prueba fueron los denominados "Volumen Saturado" y "Volumen", ya que con ellos se presentó una disminución significativa en la velocidad de corrosión y por consiguiente una mejor resistencia total del sistema (resultados de impedancia)
4. El sistema con dopaje por peso y el sistema con deposición por gota resultaron en los recubrimientos con menor efectividad ya que se desprenden fácilmente del sustrato aumentando con ello su velocidad de corrosión.
5. La incorporación del grafeno modifica la estructura de los recubrimientos sol-gel afectando con ello las propiedades térmicas y electroquímicas de los mismos.
6. Es necesario mejorar la incorporación del grafeno a los recubrimientos sol-gel con el propósito de aumentar la resistencia de los recubrimientos en medio salino a largos tiempos de inmersión.

## **Bibliografía**

- [1] Davis, J.R. *Corrosion: understanding the basics*. ASM International®. Publicación no. 06691G. Capítulo 1-19 (2000)
- [2] Koch H. Gerhardus; Brongers, Michiel P.H.; Thompson, Neil G.; Virmani, Y. Paul; Payer, J.H. *Corrosion costs and preventive strategies in the united states*. NACE® International. Publicación no. FHWA-RD-01-156. (2002)
- [3] E. Martínez-Guerra, M.E. Cifuentes-Quintal y E.de Coss. *Grafeno: un paso hacia el futuro*. Revista interdisciplinaria en nanociencia y nanotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México. Vol.1, No.2, enero-junio. 15-23 (2009)
- [4] Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, et al. *Two dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 102,10451-3 (2005)
- [5] Novoselov KS, Geim AK, Morosov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science. 306, 666-9 (2004)
- [6] The Nobel Prize in Physics 2010. Nobelprize.org.  
<[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/)>
- [7] Science Direct. SciVerse, consultado por última vez: 10 de marzo de 2013, 12.30 hrs  
<[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleListURL&method=list&ArticleListID=-167179744&sort=r&st=13&view=c&acct=C000228598&version=1&urlVersion=0&userid=10&md5=3fd1e8d56335d45ccc243d42e2f4589f&searchtype=a](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&method=list&ArticleListID=-167179744&sort=r&st=13&view=c&acct=C000228598&version=1&urlVersion=0&userid=10&md5=3fd1e8d56335d45ccc243d42e2f4589f&searchtype=a)>
- [8] Peierls, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. Ann. I. H. Poincare 5, 177-222 (1935).
- [9] Landau, L. D. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. Phys. Z. Sowjetunion, 11, 26-35 (1937)
- [10] Wei D. Grande L, Chundi V, White R, Bower C, Andrewa P, et al. *Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices*. Chemical Communications. 48,1239-41 (2005)
- [11] Lee J, Tao L, Hao Y, Ruoff RS, Akinwande D. *Embedded-gate graphene transistors for high-mobility detachable flexible nanoelectronics*. Applied Physics Letters.100,152104-7 (2012)
- [12] Novoselov KS, Jiang Z, Zhang Y, Morozov SV, Stormer HL, Zeitler U, et al. *Room-temperature quantum hall effect in graphene*. Science. 15,1379 (2007).

- [13] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, et al. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature. 438,197–200 (2005)
- [14] Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, et al. *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications. 146,351–5 (2008)
- [15] Alanyalioglu M; Segura J.J; Oró-Solè J, Casañ-Pastor Nieves. *The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant- assisted electrochemical processes*. Carbon. 50, 142-52 (2012)
- [16] Derechos de autor de fig.1. [http://e-materials.ensiacet.fr/domains/d02/doc01/struct\\_graphic.html](http://e-materials.ensiacet.fr/domains/d02/doc01/struct_graphic.html) Cristalografía, documentos, carbon graphite.
- [17] *Introduction to spectroscopy. A guide for students of organic chemistry*. Pavia, Donald L., Lampman, Gary M. y Kriz, George. Thompson Learning, tercera edición. EUA. (2001)
- [18] McMullan D. *Scanning electron microscopy 1928-1965*. Scanning, volume 17, issue 3, pages 175-185.(1995)
- [19] Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, et al. *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications. 146,351–5 (2008)
- [20] Alanyalioglu M; Segura J.J; Oró-Solè J, Casañ-Pastor Nieves. *The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant- assisted electrochemical processes*. Carbon. **50**, 142-52 (2012)
- [21] *ASM Metals Reference Book*, Third edition, Michael Baucio, Ed. ASM International, Materials Park, OH. (1993)
- [22] *Metals Handbook, Vol.2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International 10th Ed. (1990)
- [23] *Metals Handbook*, Howard E. Boyer and Timothy L. Gall, Eds., American Society for Metals, Materials Park, OH. (1985)
- [24] *Structural Alloys Handbook*, John M. (Tim) Holt, Technical Ed; C. Y. Ho, Ed., CINDAS/Purdue University, West Lafayette, IN (1996)
- [25] *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*. José A. González Fernández. Consejo superior de investigaciones científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid. (1989)



- [26] *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Brinker, C. Jeffrey. Scherer, George W. Academic press, Inc. Elsevier. London (1990)
- [27] *Introduction to thermal analysis. Techniques and applications*. Brown, Michael E. Chapman and Hall. Capítulo 3 y 4, TG y DTA/DSC.
- [28] *Inorganic thermogravimetric analysis*. Duval, C. Elsevier, 2da edición. Amsterdam (1963)
- [29] *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Manual EIS IMP UNAM*. Mendoza Flores, Juan., Durán Romero, Rubén, Genescá Llongueras, Joan. Instituto Mexicano del Petróleo en conjunto con Facultad de Química, UNAM. México. En línea visitado por última vez 22/07/2013
- [30] *La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión*. Malo Tamayo, J.M. y Uruchurtu Chavarpin, J. Laboratorio de corrosión, UNAM En línea visitado por última vez 22/07/2013
- [31] *Techbical resource. Acetone precipitation of proteins. TR0049.0* Pierce, EUA (2009)
- [32] Hilder, Matthias., Bjorn Winthther-Jensen, Dan LI, Forsyth Maria y MacFarlane, Douglas. *Direct electro-deposition of grapheme from aqueous suspensions*. Physical Chemistry Chemical Physics, volumen 13, 9187-9193 (2011)
- [33] Singh, Virendra., Joung, Daeha, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal. *Graphene based materials: past, present and future*. Elsevier. Progress in Materials Science. 56, 1178-1271. (2011)
- [34] Xiaogian Zhang, Shanhong Wan, Jibin Pu, Liping Wang y Xuegin Liu. *Highly hydrophobic and adhesive performance of grapheme films*. Journal of Materials Chemistry. 21, 12251-12258. (2011)
- [35] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Salvado, M.G.S. Ferreira, Surf. Coat. Tech. 200 (2006): p. 3084.

## ANEXO I. Gráficas de las muestras y comparativos

Gráficas relacionadas a la muestra de blanco.

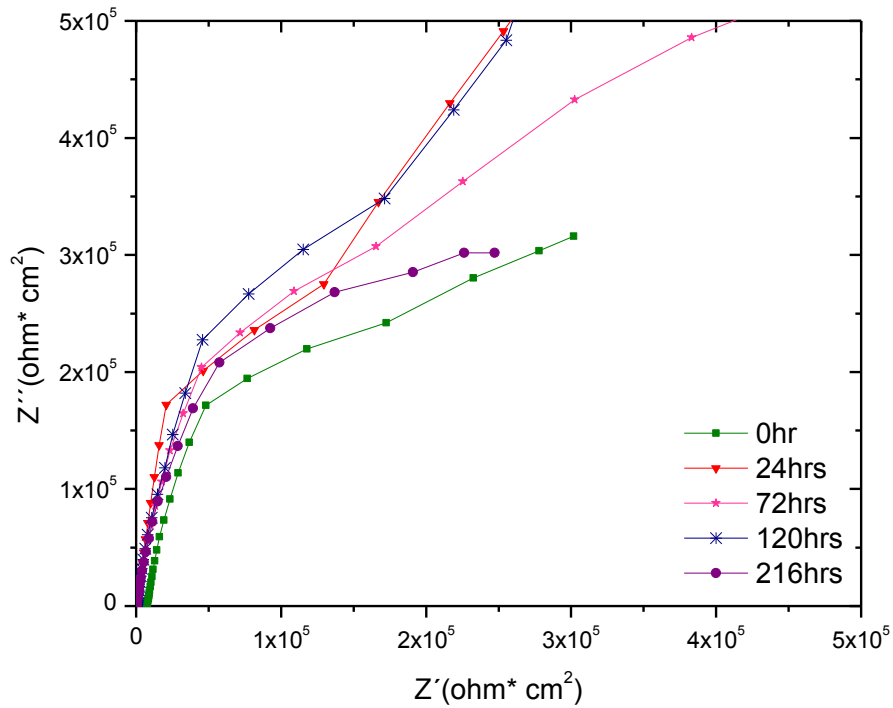


Fig.A.1. Diagrama de Nyquist de la muestra blanco a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.

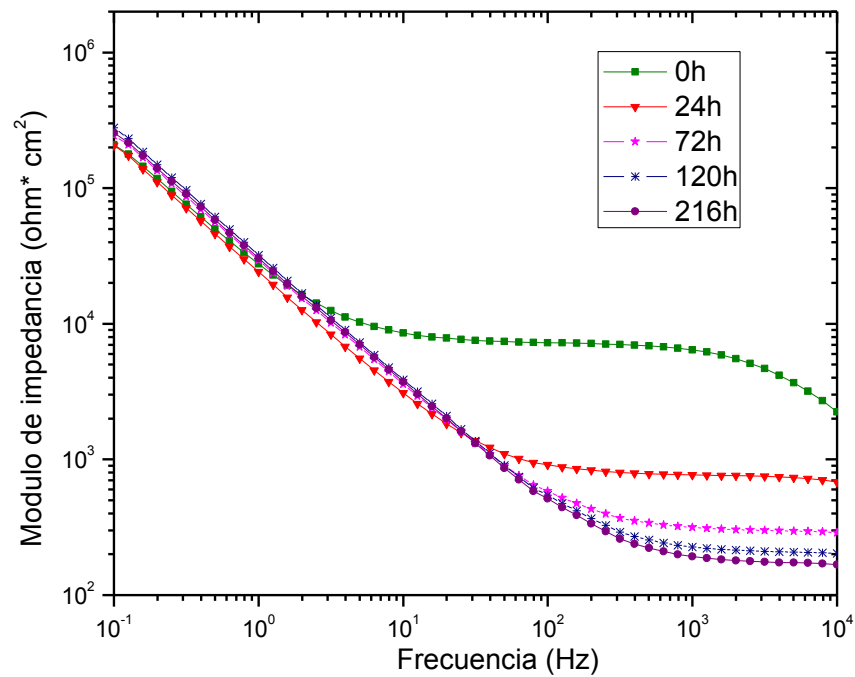
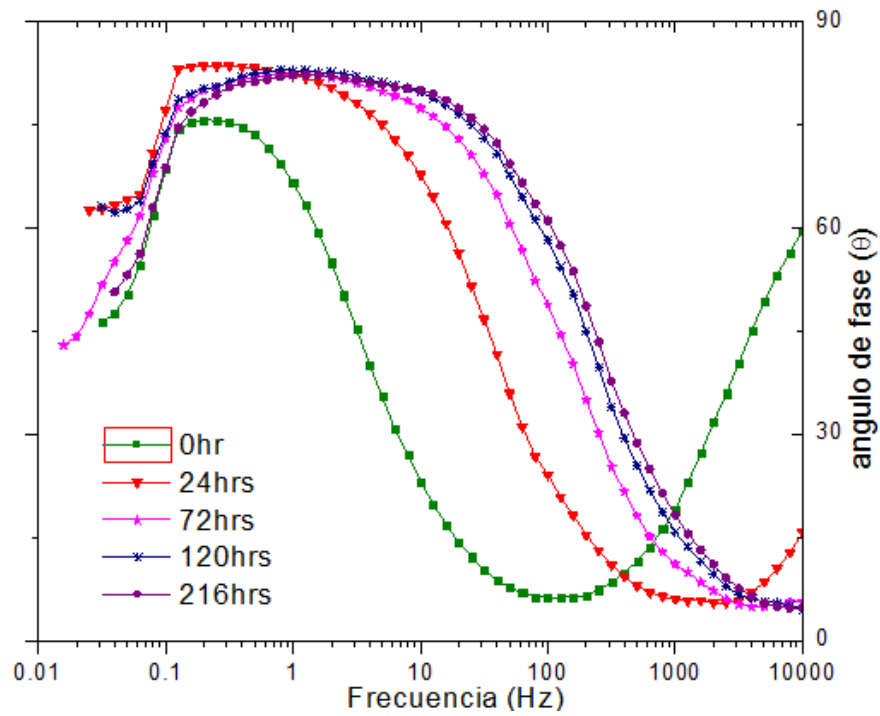
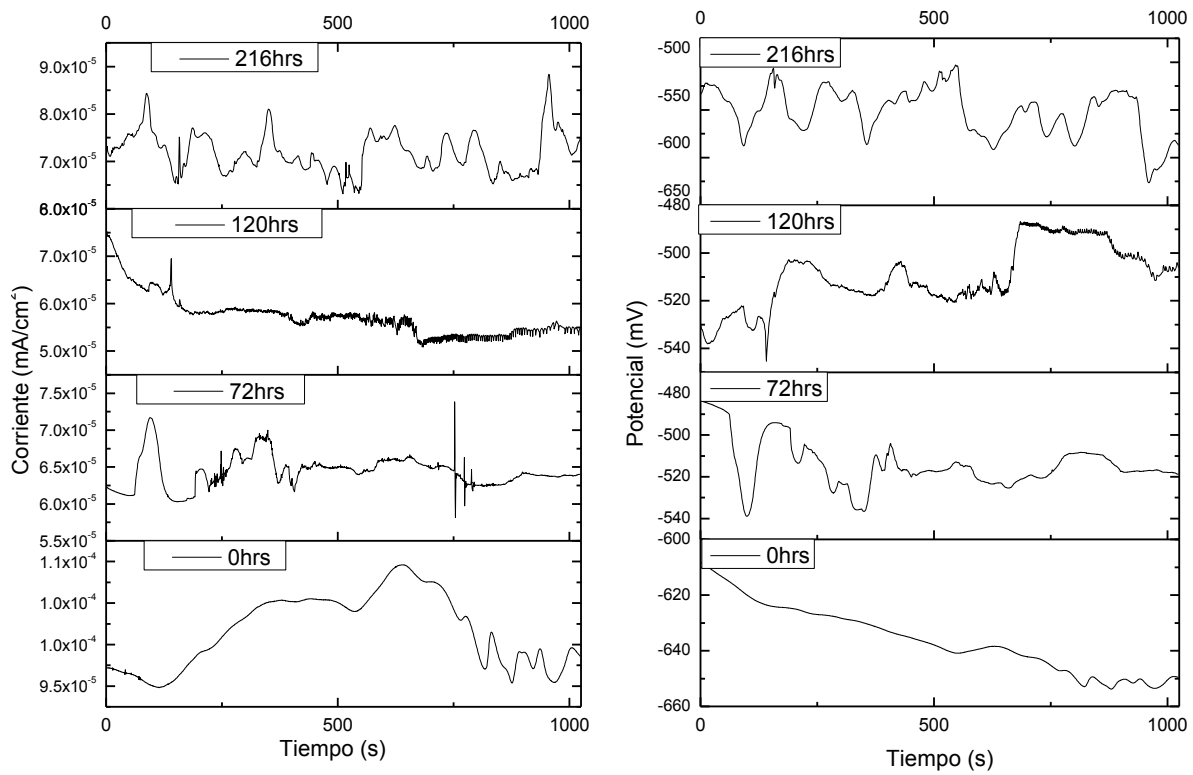


Fig. A.2. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) de la muestra blanco a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.



**Fig.A.3. Diagrama de de Bode (ángulo de fase) de la muestra blanco a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**



**Fig.A.4. Series de tiempo; corriente (izquierda) y potencial (derecha) contra tiempo de la muestra blanco a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**

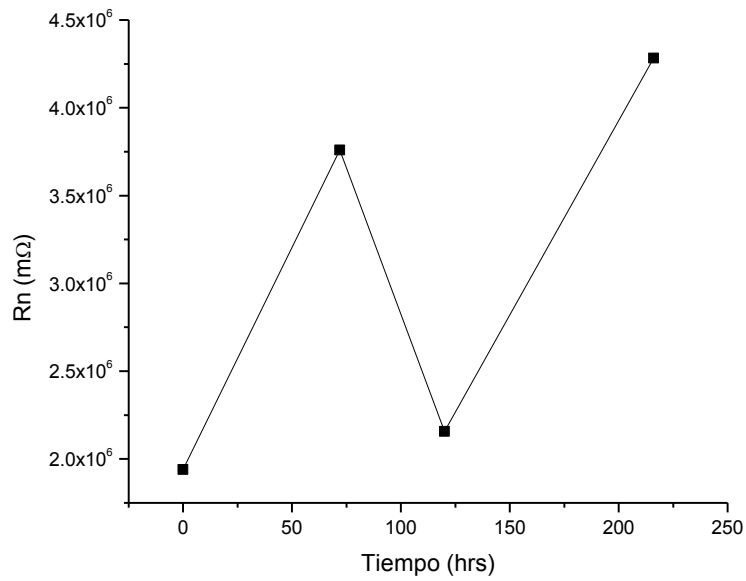


Fig.A.5. Gráfica resistencia de ruido (Rn) contra tiempo.

Gráficas relacionadas a la muestra electrodepositada y recubierta con sol-gel.

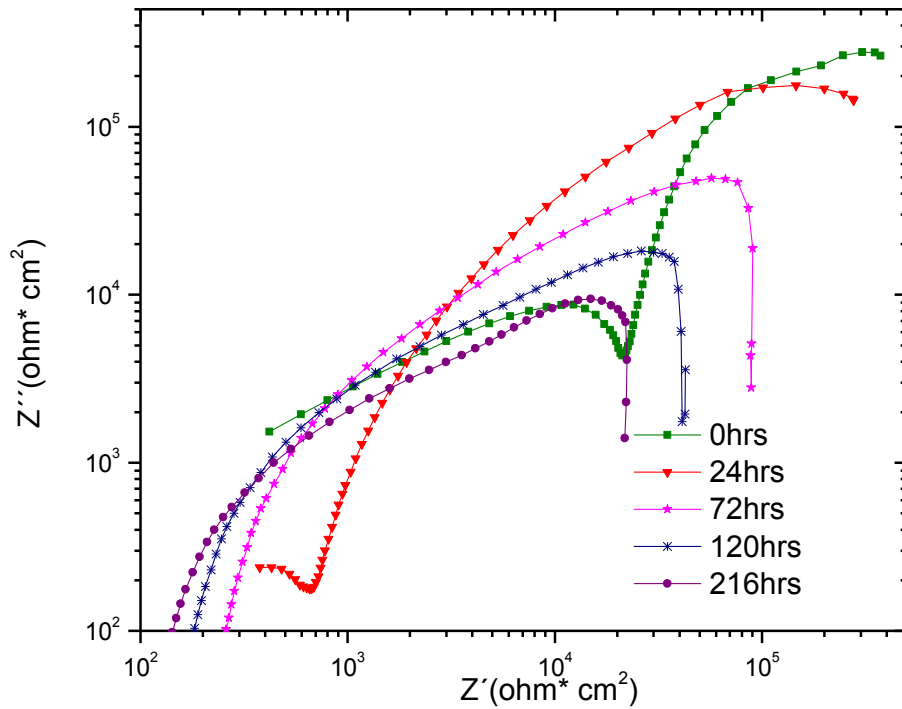


Fig.A.6. Diagrama de Nyquist de la muestra con electrodeposición y recubierta con sol-gel blanco a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.

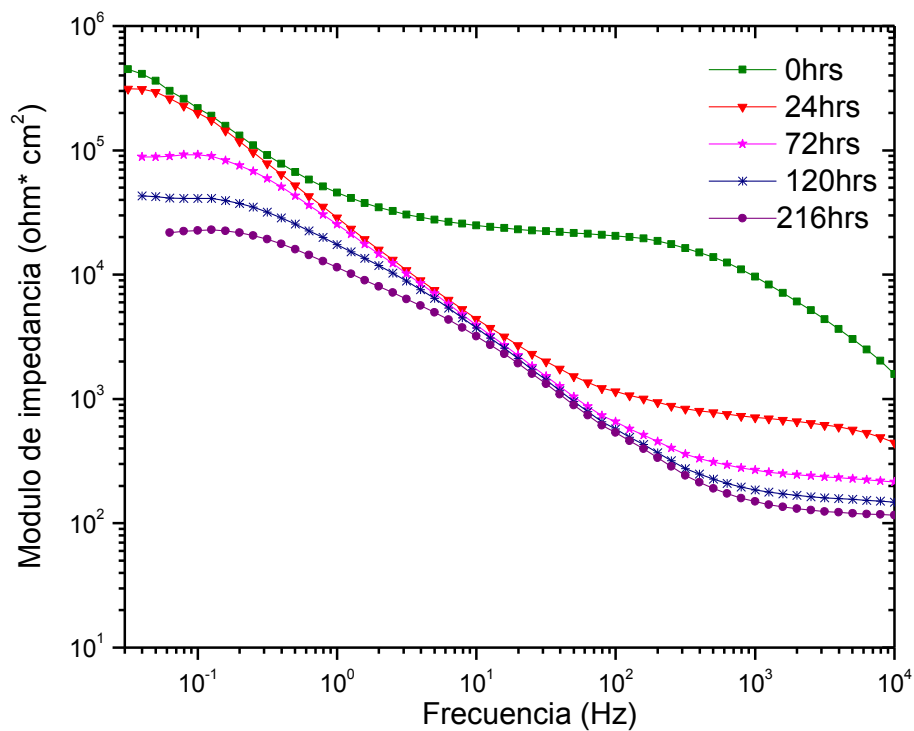


Fig.A.7. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) de la muestra con electrodeposición y recubierta con sol-gel blanco a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.

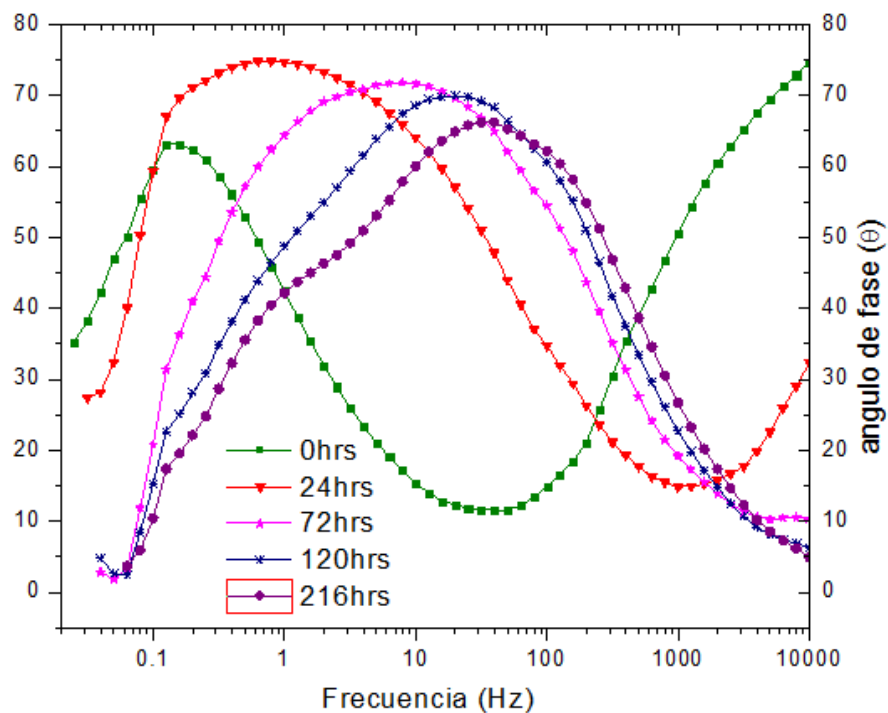
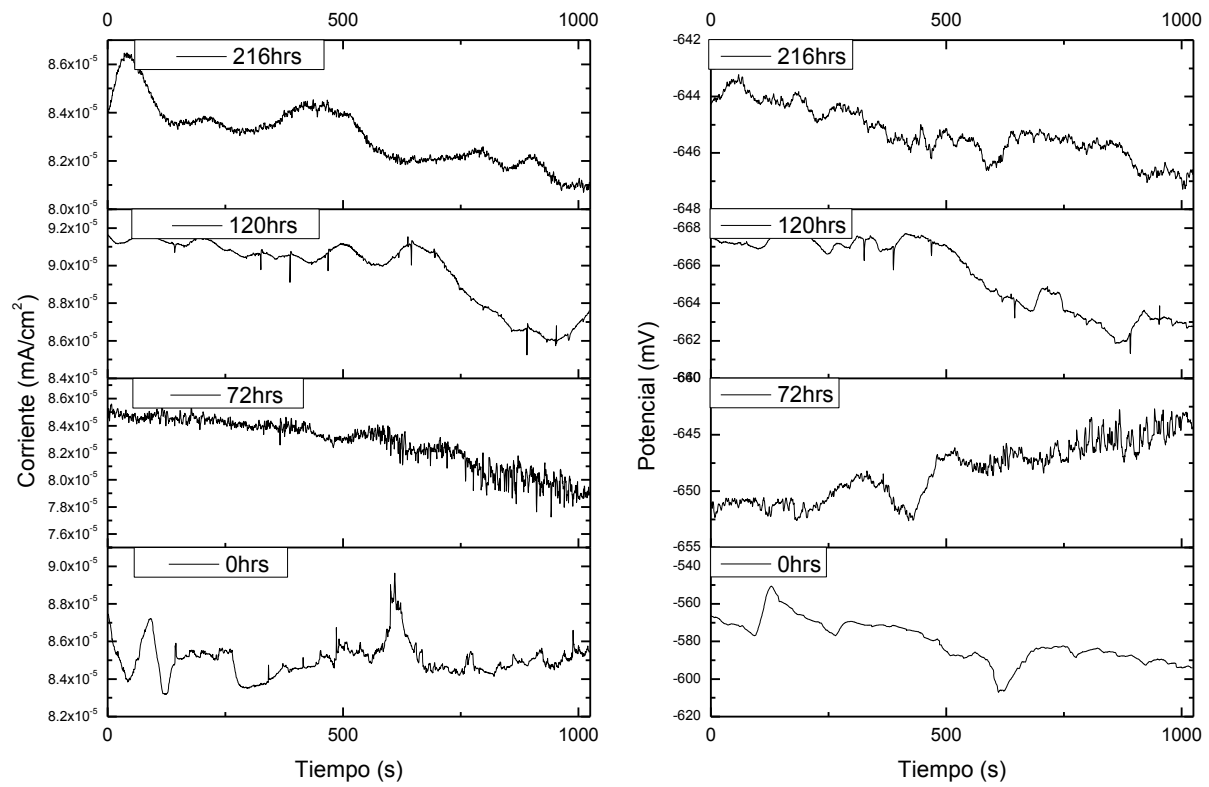
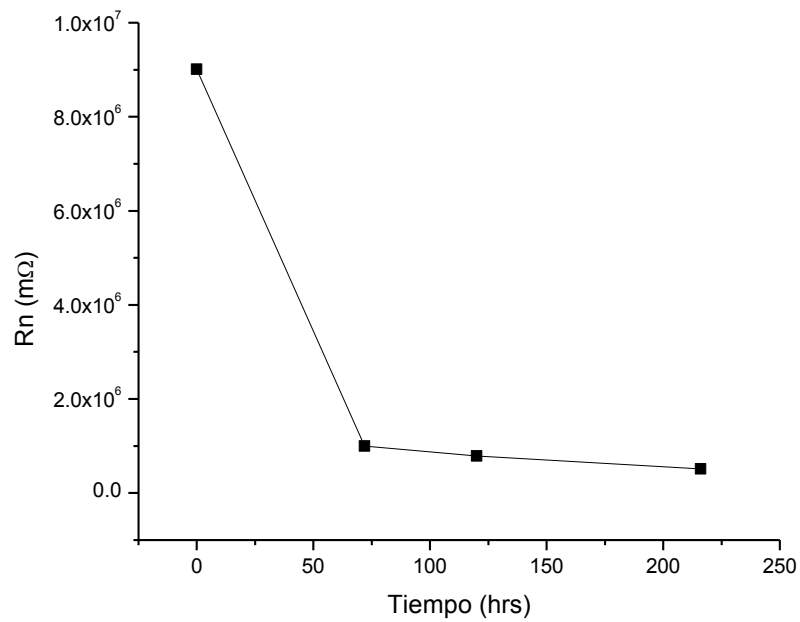


Fig.A.8. Diagrama de Bode (ángulo de fase) de la muestra con electrodeposición y recubierta con sol-gel blanco a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.



**Fig.A.9. Series de tiempo; corriente (izquierda) y potencial (derecha) contra tiempo de la muestra con electrodeposición y recubierta con sol-gel blanco a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**



**Fig.A.10. Gráfica resistencia de ruido (Rn) contra tiempo.**

Gráficas relacionadas con la muestra recubierta por gota y sol-gel blanco.

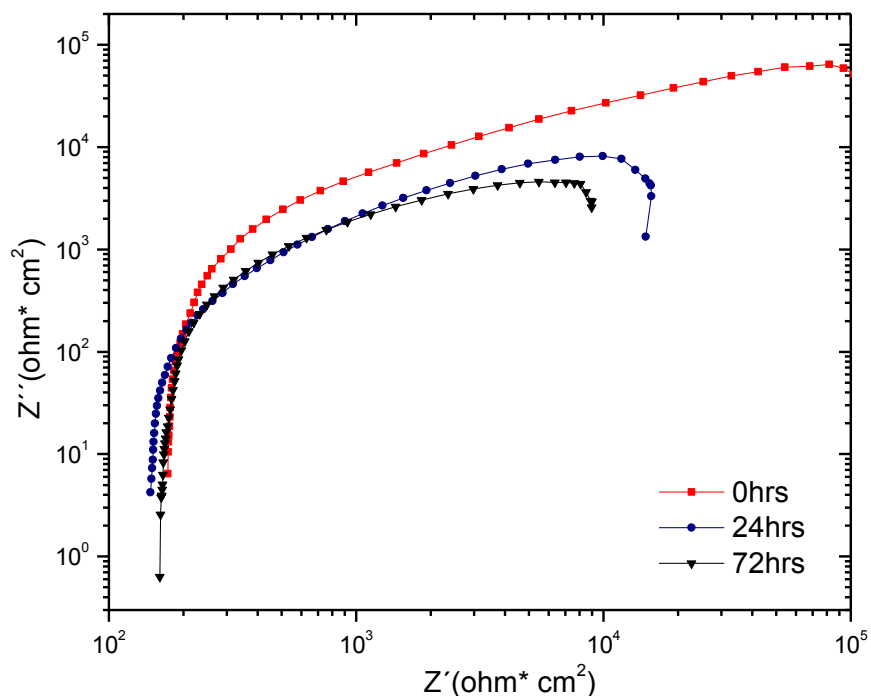


Fig.A.11. Diagrama de Nyquist de la muestra recubierta por gota y sol-gel blanco a 0hrs, 24hrs y 72hrs.

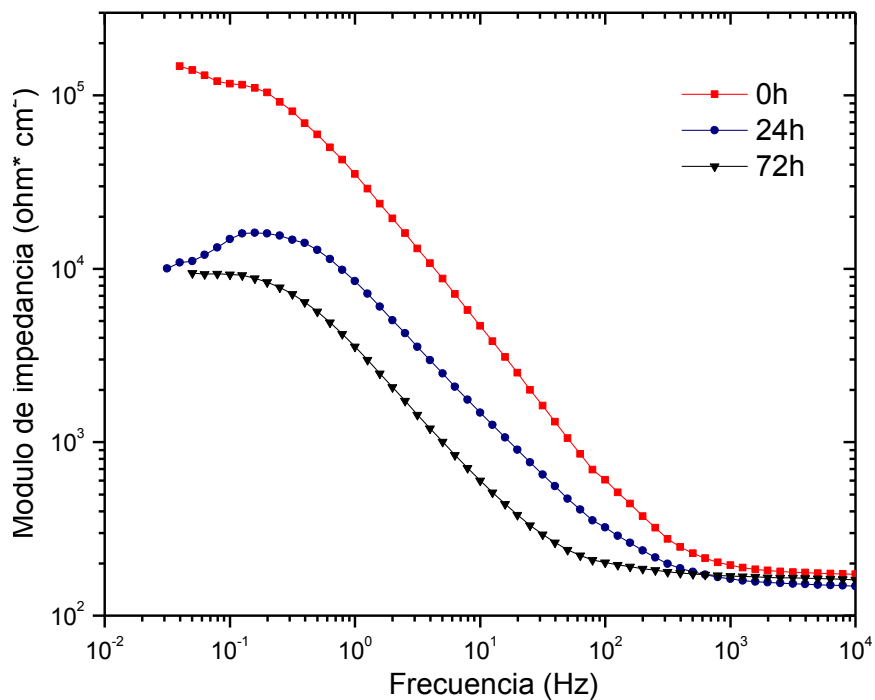
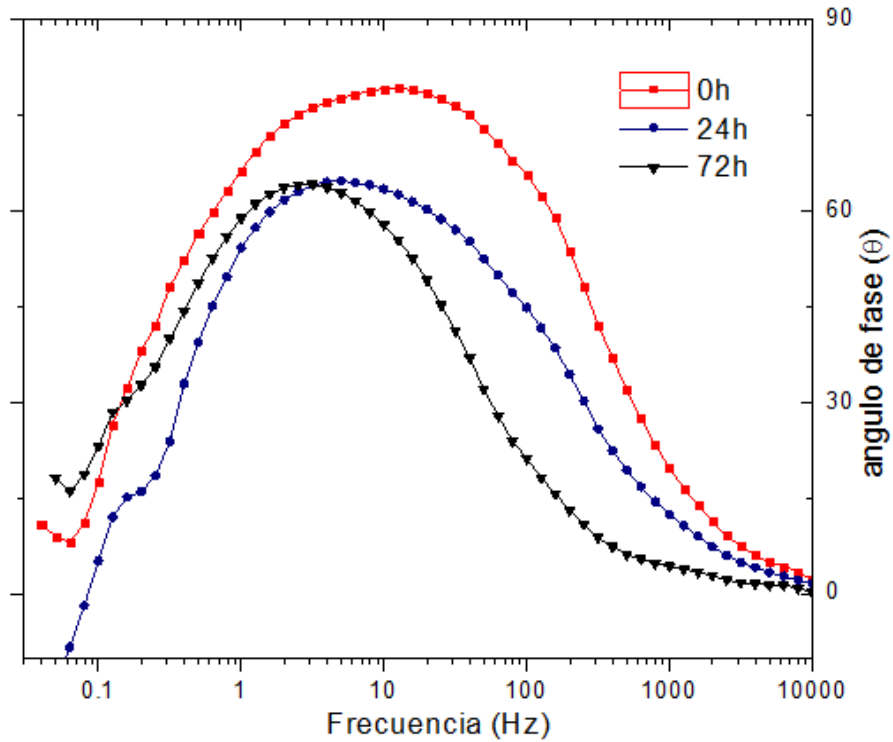
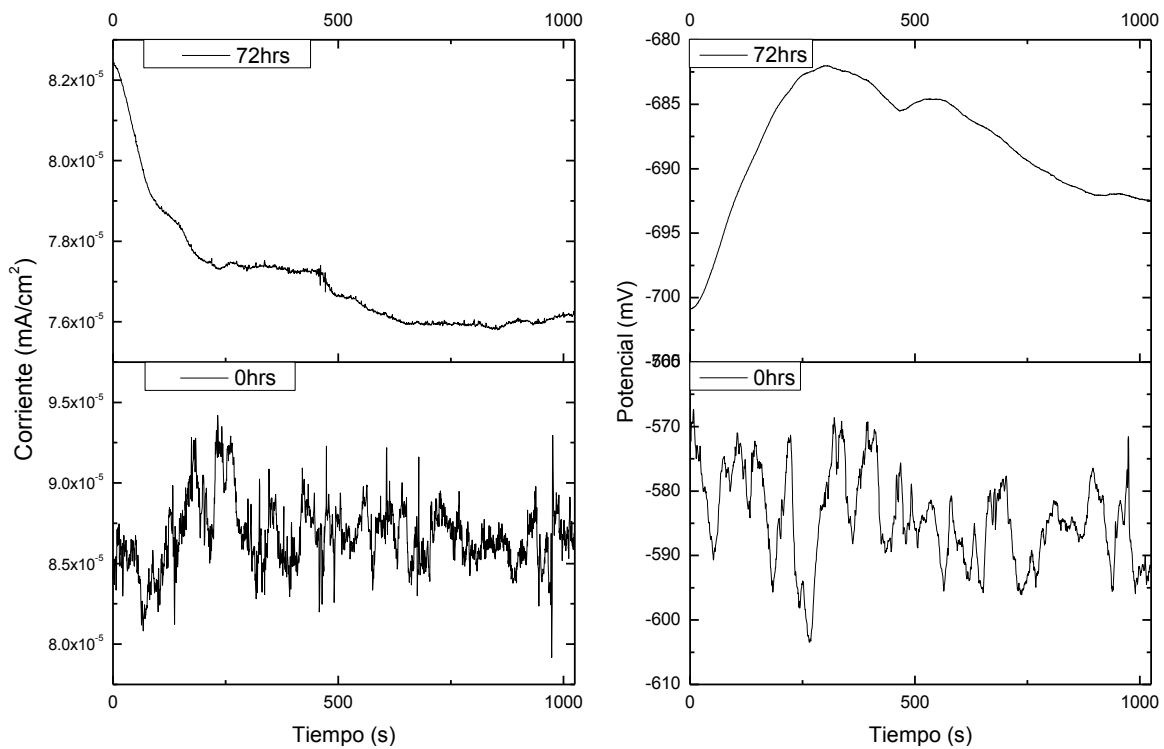


Fig.A.12. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) de la muestra recubierta por gota y sol-gel blanco a 0hrs, 24hrs y 72hrs.

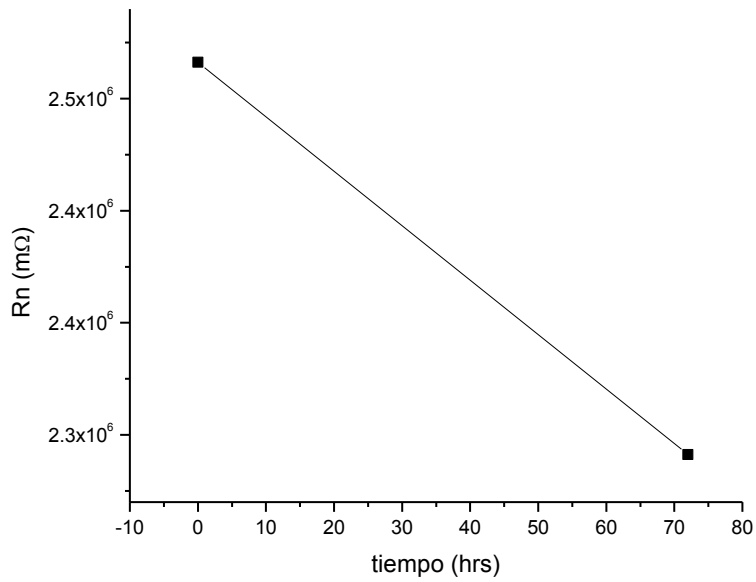


**Fig.A.13. Diagrama de Bode (ángulo de fase) de la muestra con electrodeposición y recubierta con sol-gel blanco a 0hrs, 24hrs y 72hrs.**



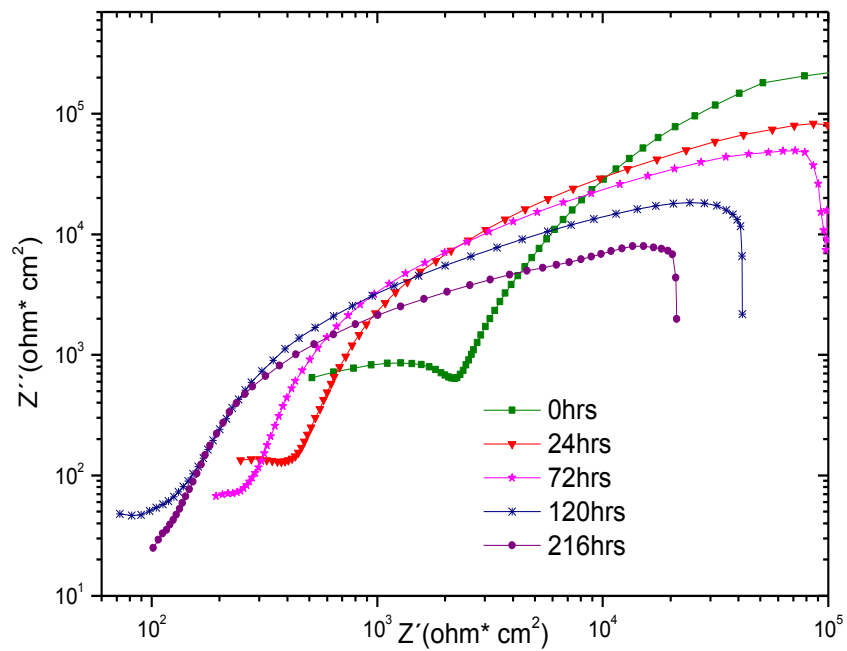
**Fig.A.14. Series de tiempo; corriente (izquierda) y potencial (derecha) contra tiempo de la muestra con electrodeposición y recubierta con sol-gel blanco a 0hrs, 24hrs y 72hrs.**



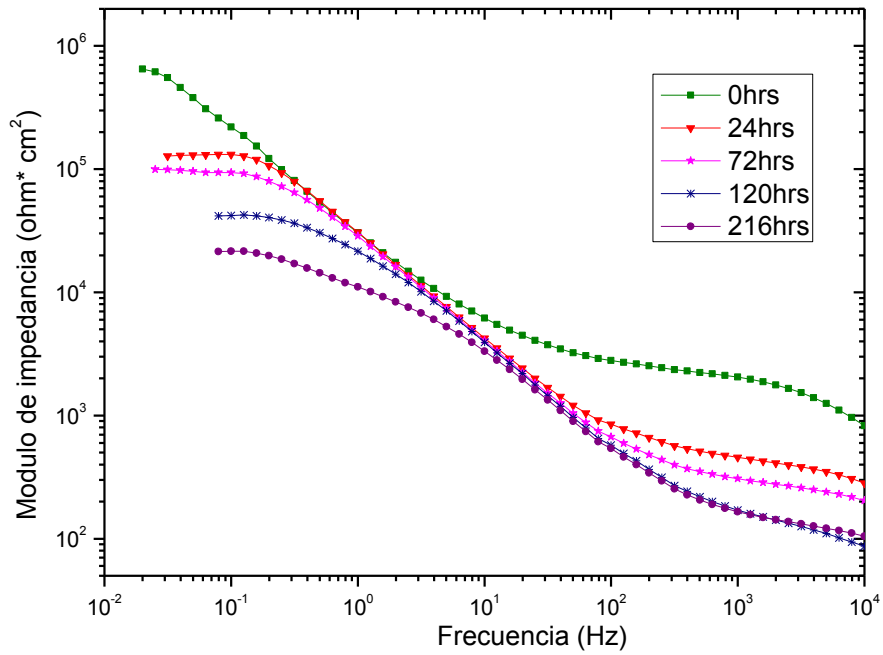


**Fig.A.15. Gráfica resistencia de ruido (Rn) contra tiempo.**

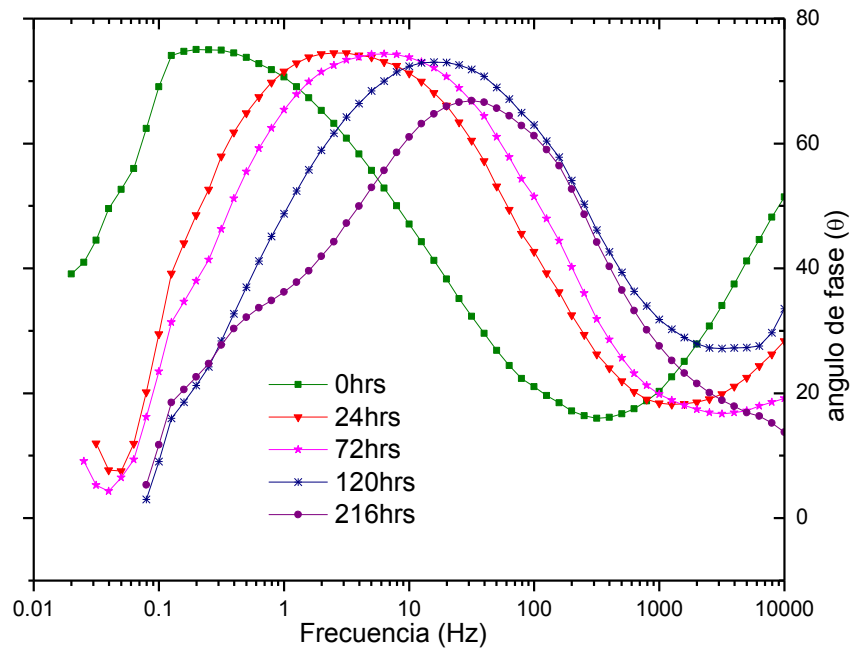
Gráficas relacionadas con la muestra recubierta con sol-gel dopado por peso.



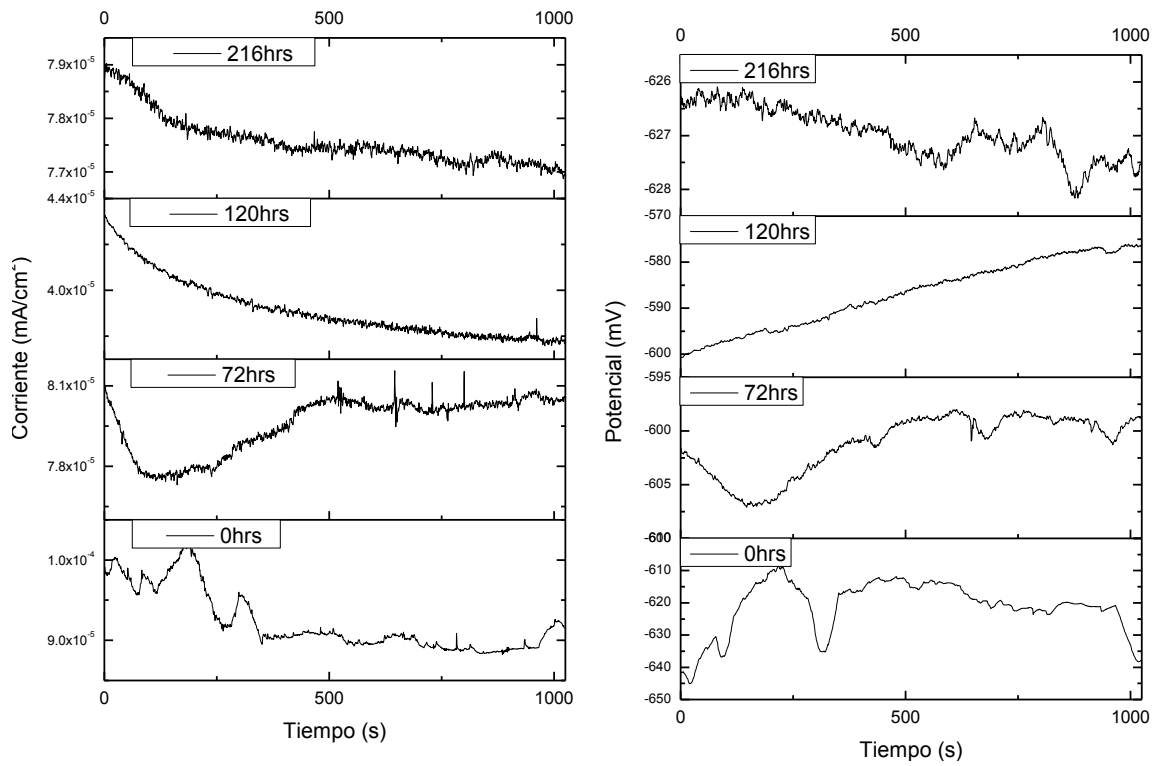
**Fig.A.16. Diagrama de Nyquist de la muestra con sol-gel dopado por peso a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**



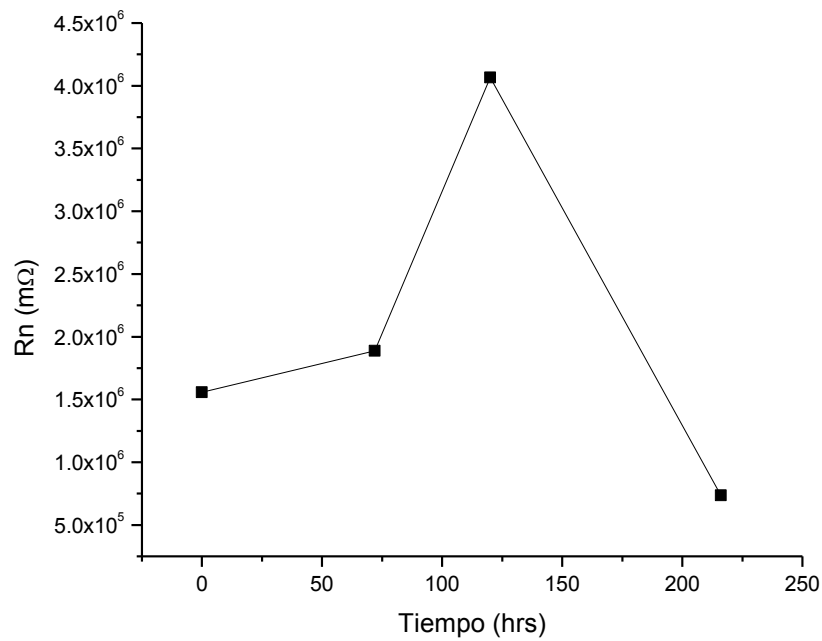
**Fig. A.17. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) de la muestra con sol-gel dopado por peso a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**



**Fig.A.18. Diagrama de Bode (ángulo de fase) de la muestra con sol-gel dopado por peso a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**

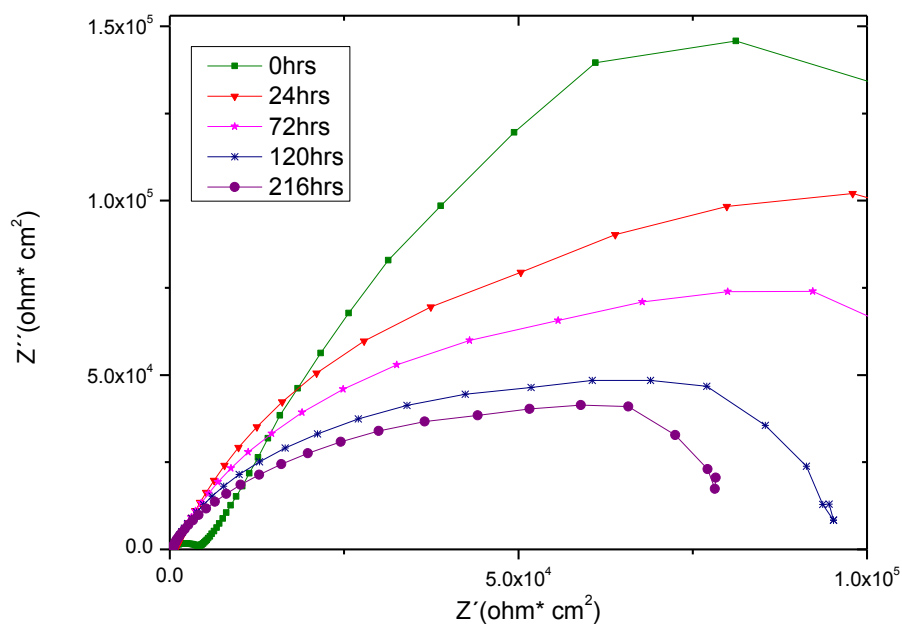


**Fig.A.19. Series de tiempo; corriente (izquierda) y potencial (derecha) contra tiempo de la muestra con sol-gel dopado por peso a 0hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**

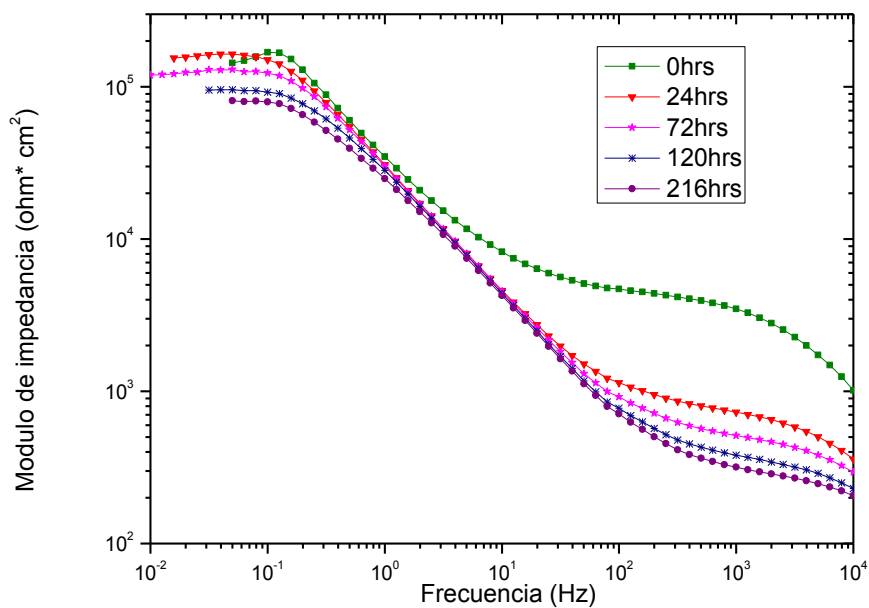


**Fig.A.20. Gráfica resistencia de ruido (Rn) contra tiempo.**

Gráficas relacionadas con la muestra recubierta con sol-gel dopado por volumen.



**Fig.A.21. Diagrama de Nyquist de la muestra con sol-gel dopado por volumen a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**



**Fig. A.22. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) de la muestra con sol-gel dopado por volumen a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**

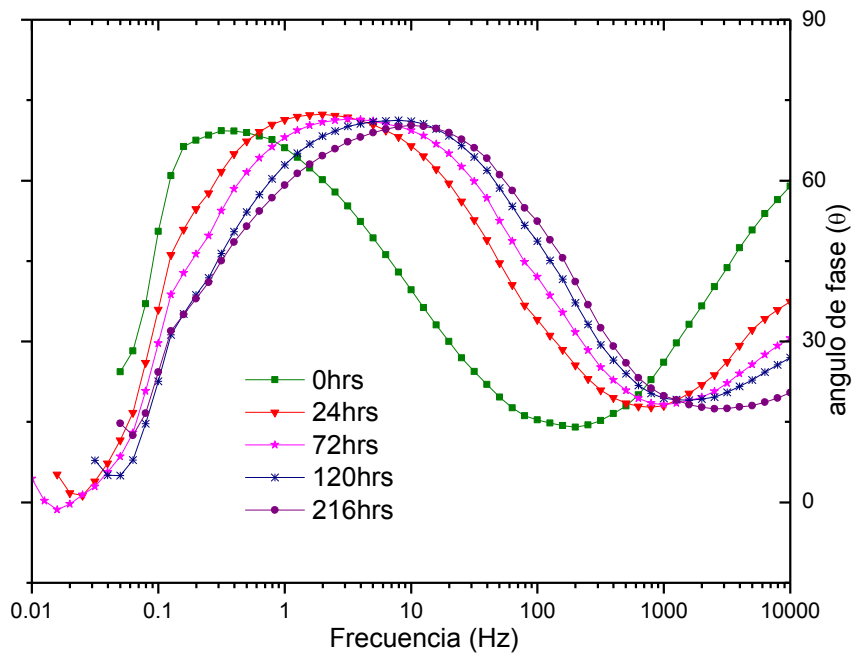


Fig.A.23. Diagrama de Bode (ángulo de fase) de la muestra con sol-gel dopado por volumen a 0hrs, 24hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.

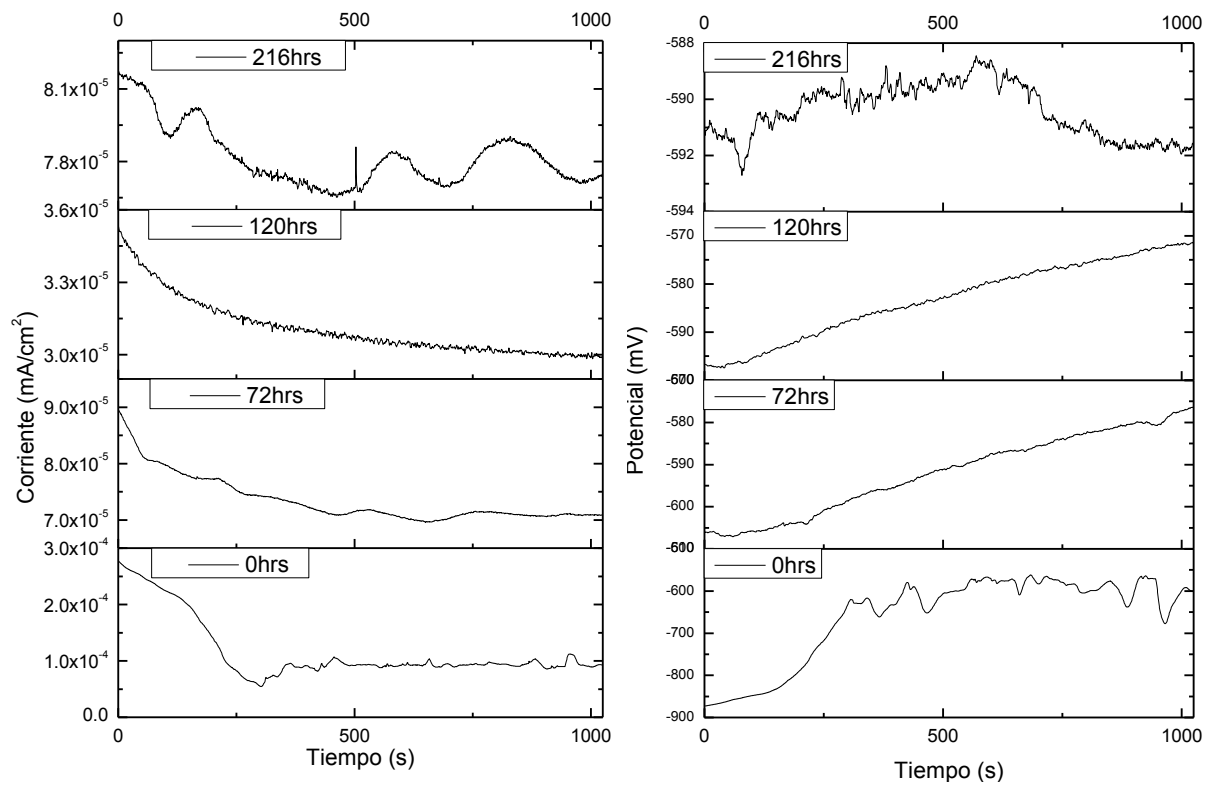


Fig.A.24. Series de tiempo; corriente (izquierda) y potencial (derecha) contra tiempo de la muestra con sol-gel dopado por volumen a 0hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.

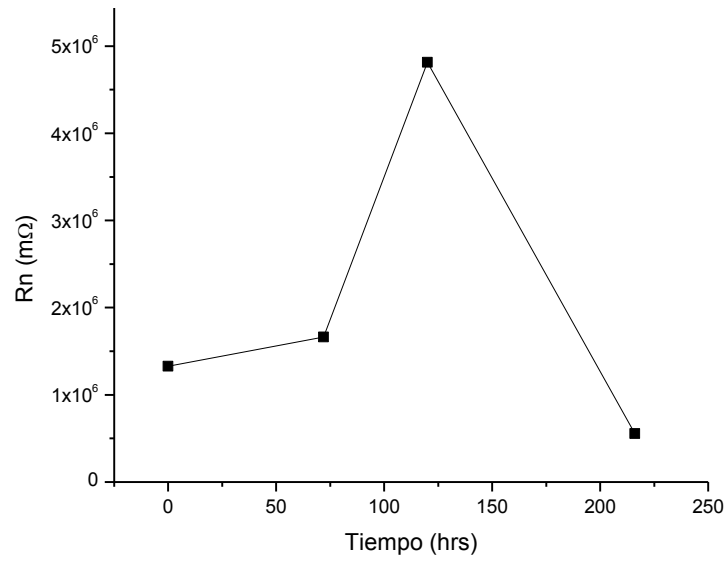


Fig.A.25. Gráfica resistencia de ruido (Rn) contra tiempo.

Gráficas relacionadas con la muestra recubierta con sol-gel dopado por volumen saturado.

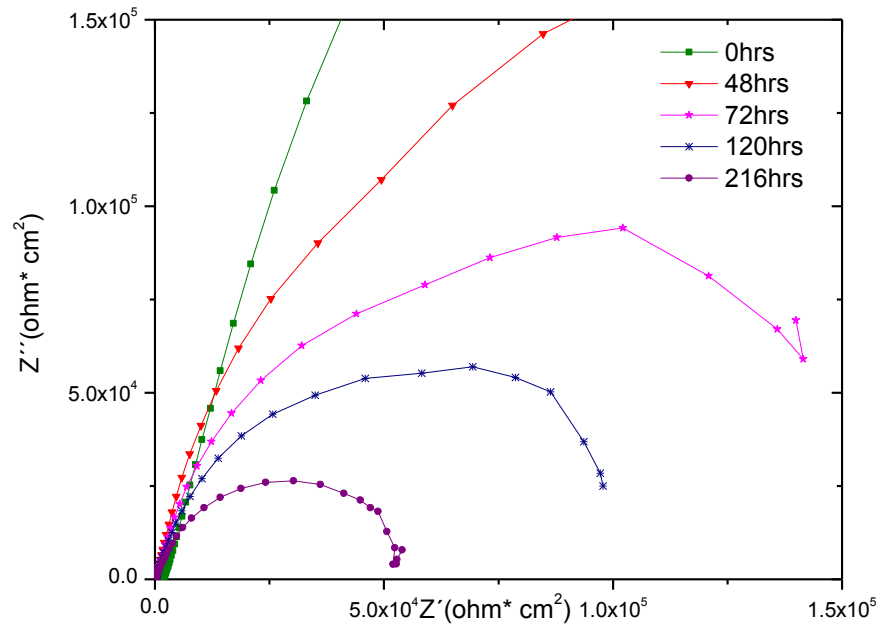
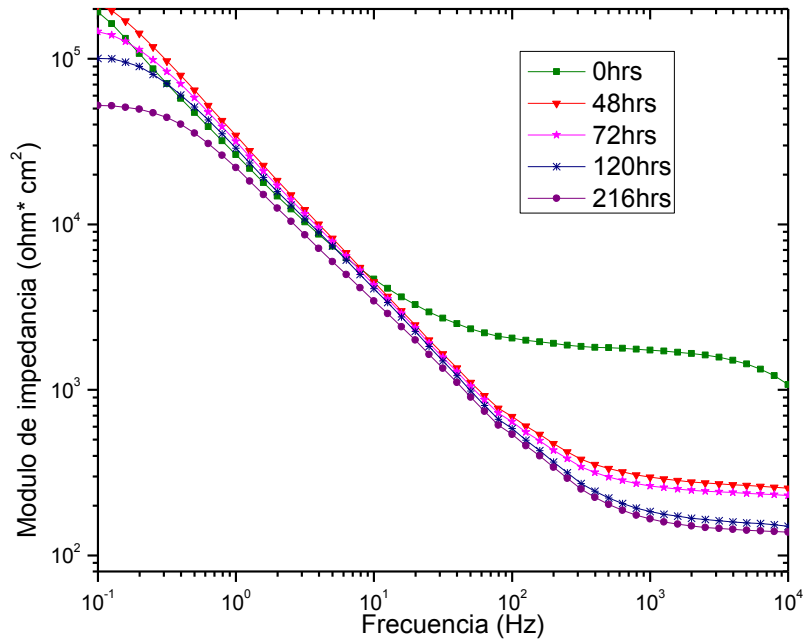
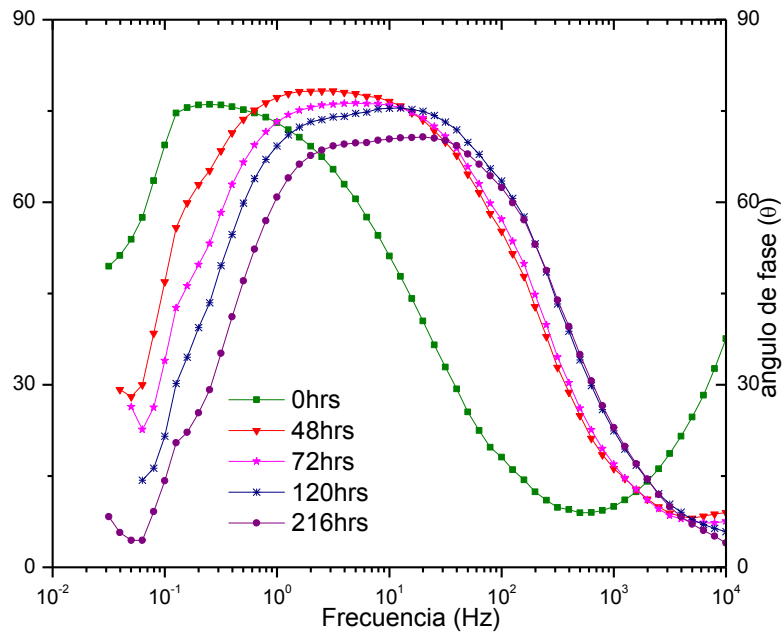


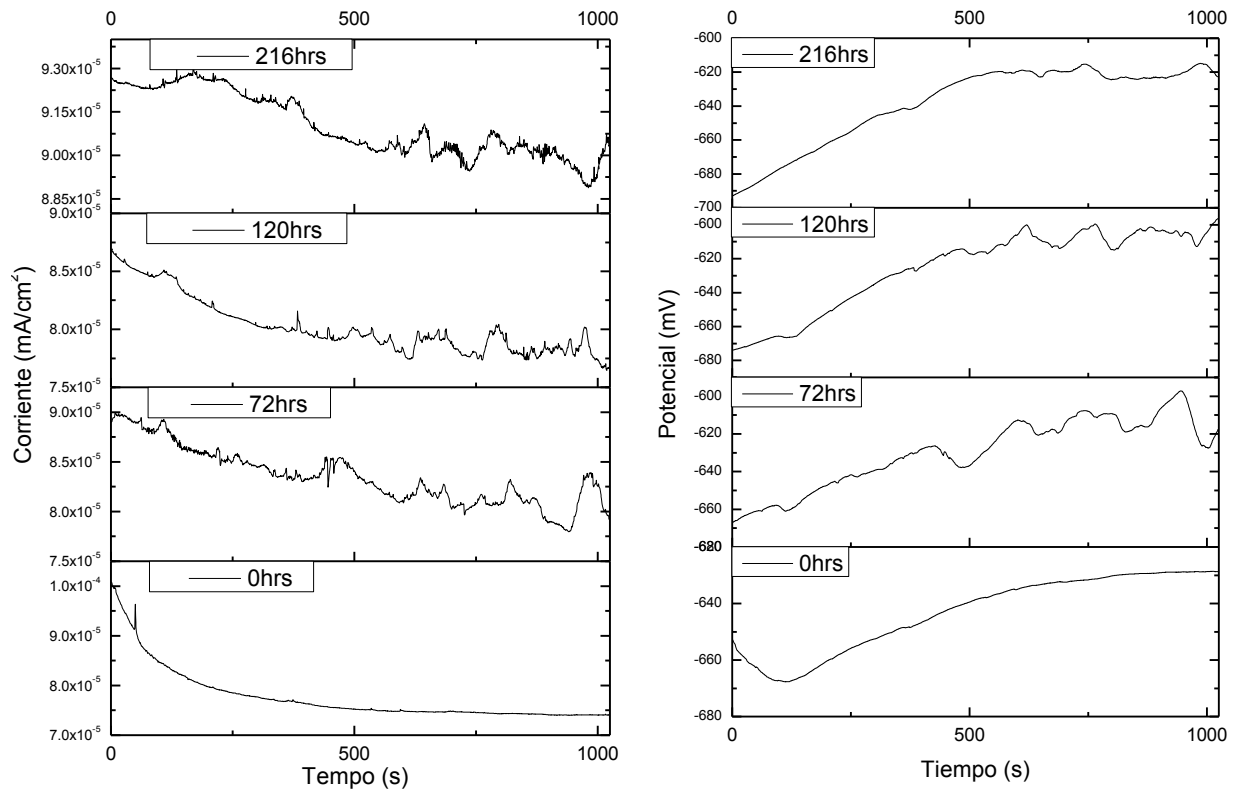
Fig.A.26. Diagrama de Nyquist de la muestra con sol-gel dopado por volumen saturado a 0hrs, 48hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.



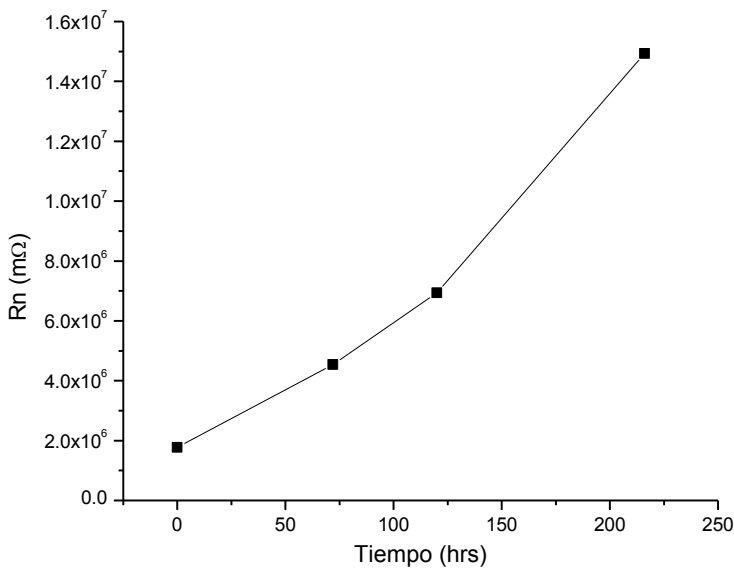
**Fig. A.27. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) de la muestra con sol-gel dopado por volumen saturado a 0hrs, 48hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**



**Fig.A.28. Diagrama de Bode (ángulo de fase) de la muestra con sol-gel dopado por volumen saturado a 0hrs, 48hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**



**Fig.A.29. Series de tiempo; corriente (izquierda) y potencial (derecha) contra tiempo de la muestra con sol-gel dopado por volumen saturado a 0hrs, 72hrs, 120hrs y 216hrs.**



**Fig.A.30. Gráfica resistencia de ruido ( $R_n$ ) contra tiempo.**



Gráficas comparativas entre las seis muestras: blanco, electrodepositada y recubierta con sol-gel blanco, recubierta por gota y con sol-gel blanco, recubierta con sol-gel dopado por peso, volumen y volumen saturado.

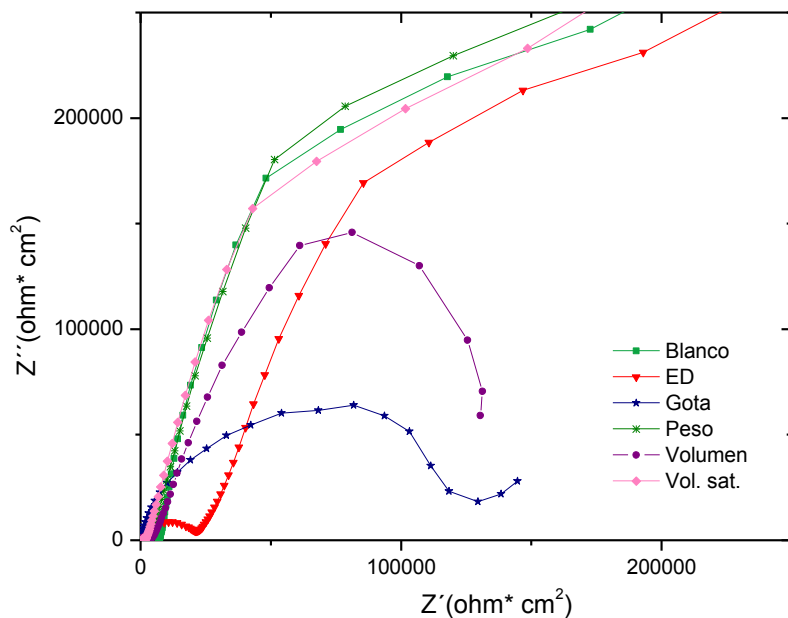


Fig.A.31. Diagrama de Nyquist comparativo de las seis muestras al tiempo 0hrs.

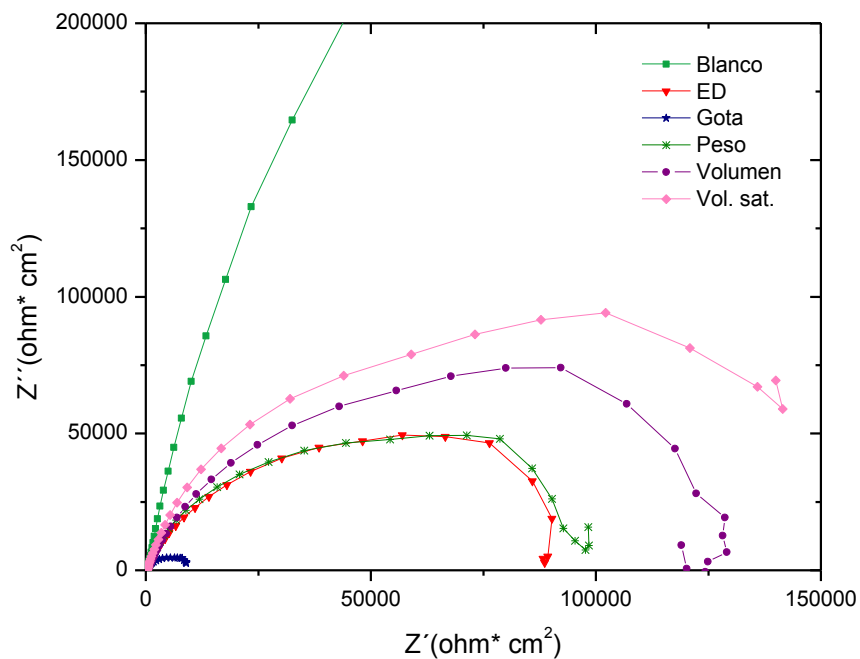


Fig.A.32. Diagrama de Nyquist comparativo de las seis muestras al tiempo 72hrs.

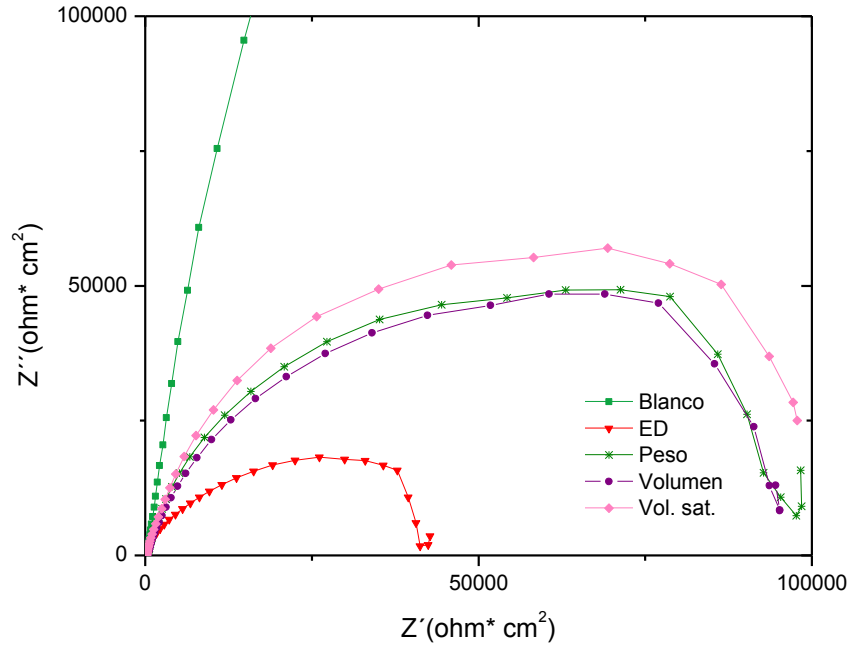


Fig.A.33. Diagrama de Nyquist comparativo de las seis muestras al tiempo 120hrs.

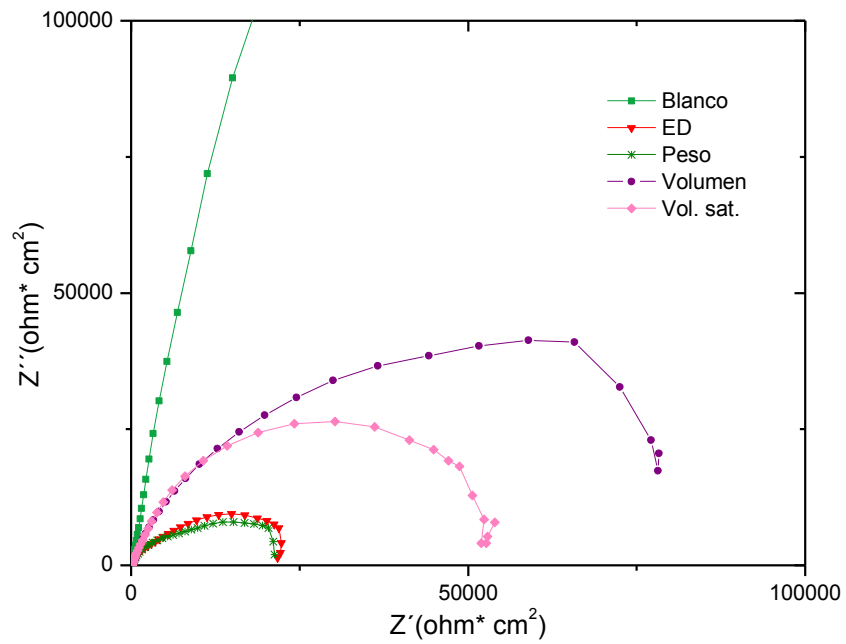


Fig.A.34. Diagrama de Nyquist comparativo de las seis muestras al tiempo 216hrs.

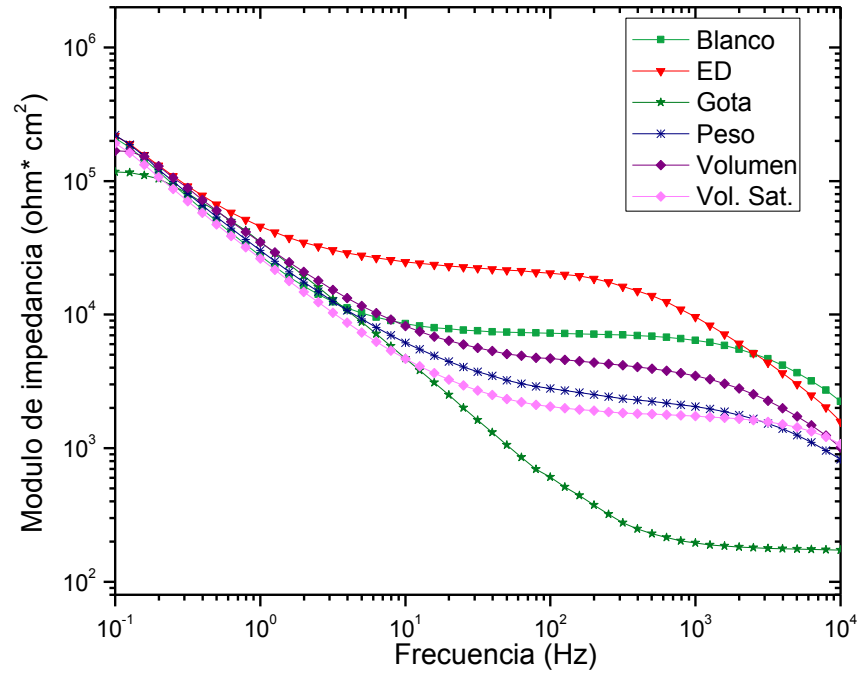


Fig. A.35. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) comparativo de las seis muestras al tiempo 0hrs.

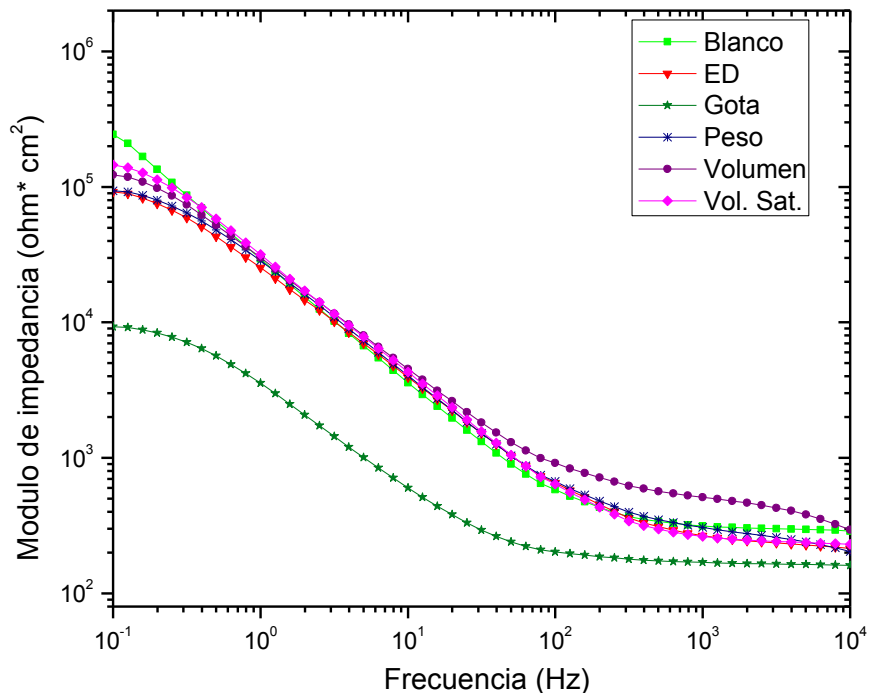
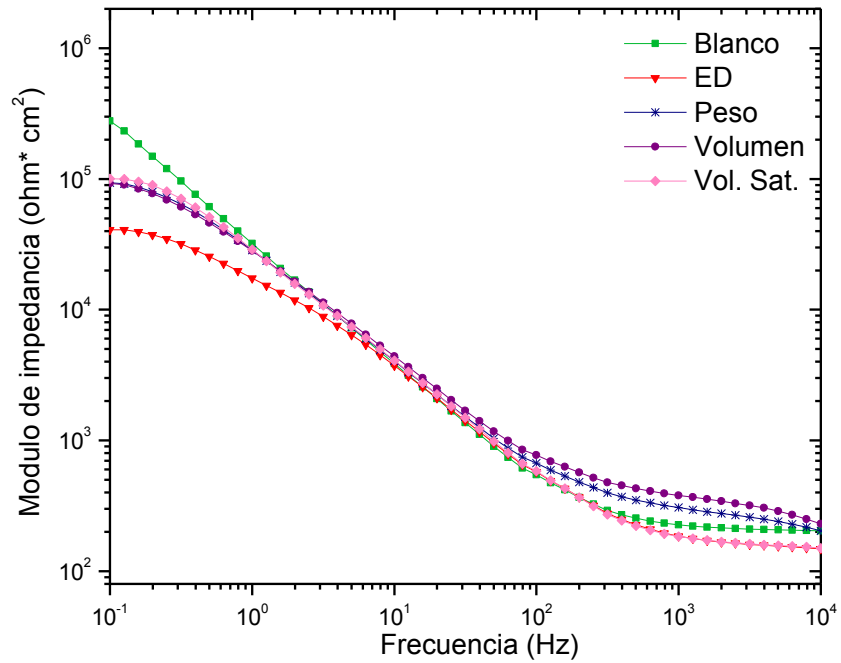
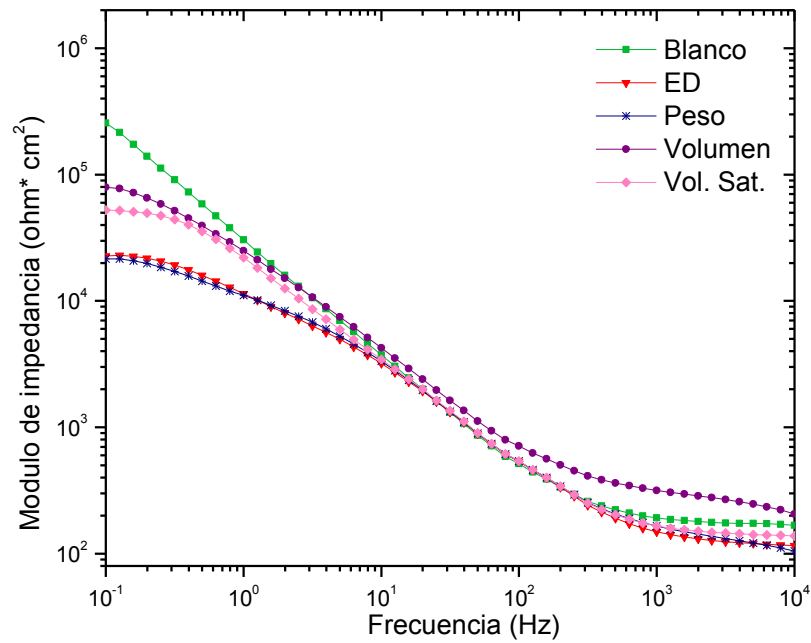


Fig. A.36. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) comparativo de las seis muestras al tiempo 72hrs.



**Fig. A.37. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) comparativo de las seis muestras al tiempo 120hrs.**



**Fig. A.38. Diagrama de Bode (módulo de impedancia) comparativo de las seis muestras al tiempo 216hrs.**

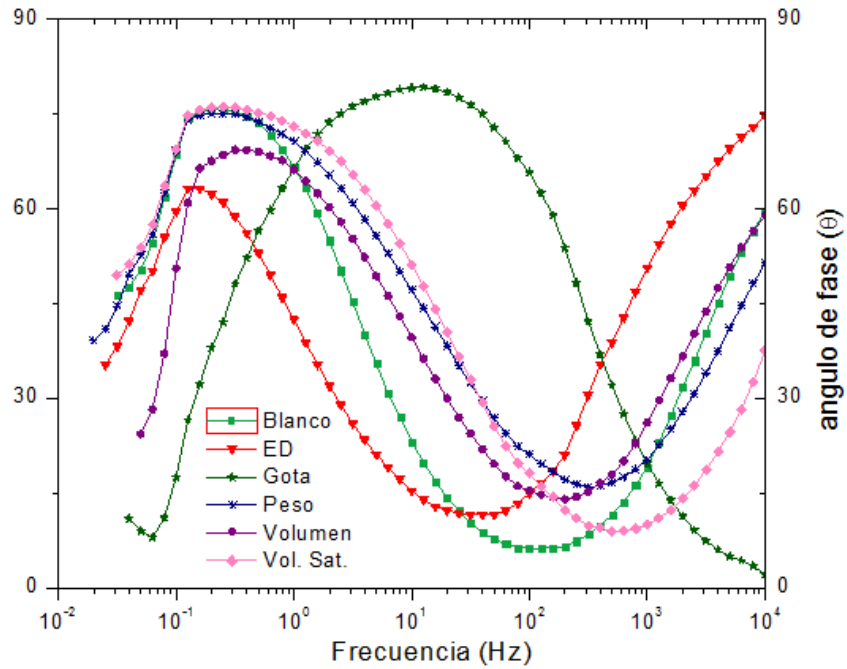


Fig.A.39. Diagrama de Bode (ángulo de fase) comparativo de las seis muestras al tiempo 0hrs.

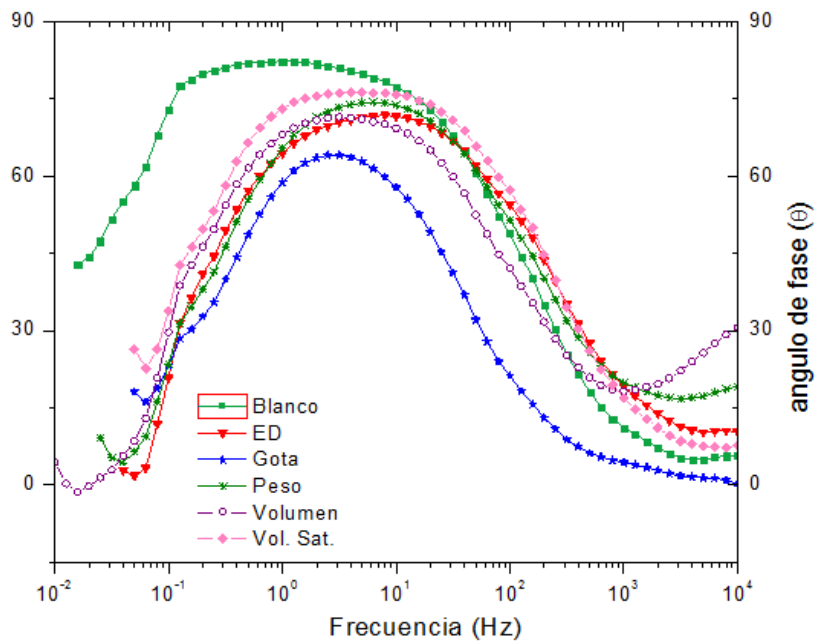


Fig.A.40. Diagrama de Bode (ángulo de fase) comparativo de las seis muestras al tiempo 72hrs.

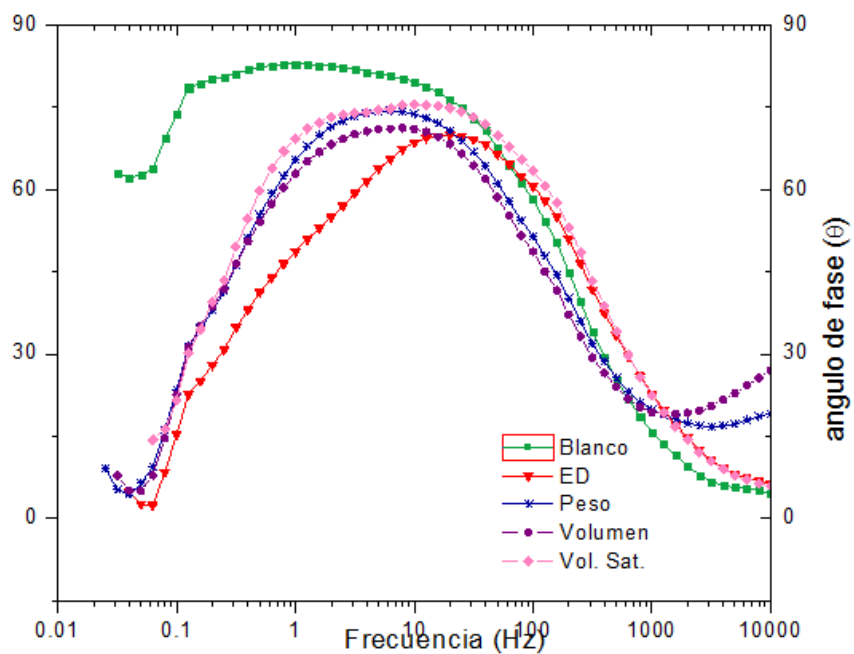


Fig.A.41. Diagrama de Bode (ángulo de fase) comparativo de las seis muestras al tiempo 120hrs.

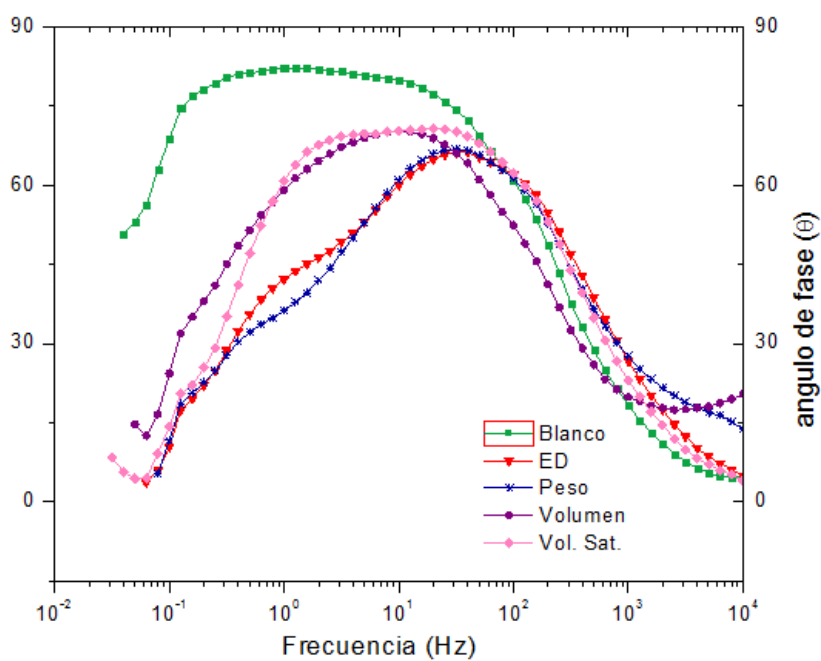
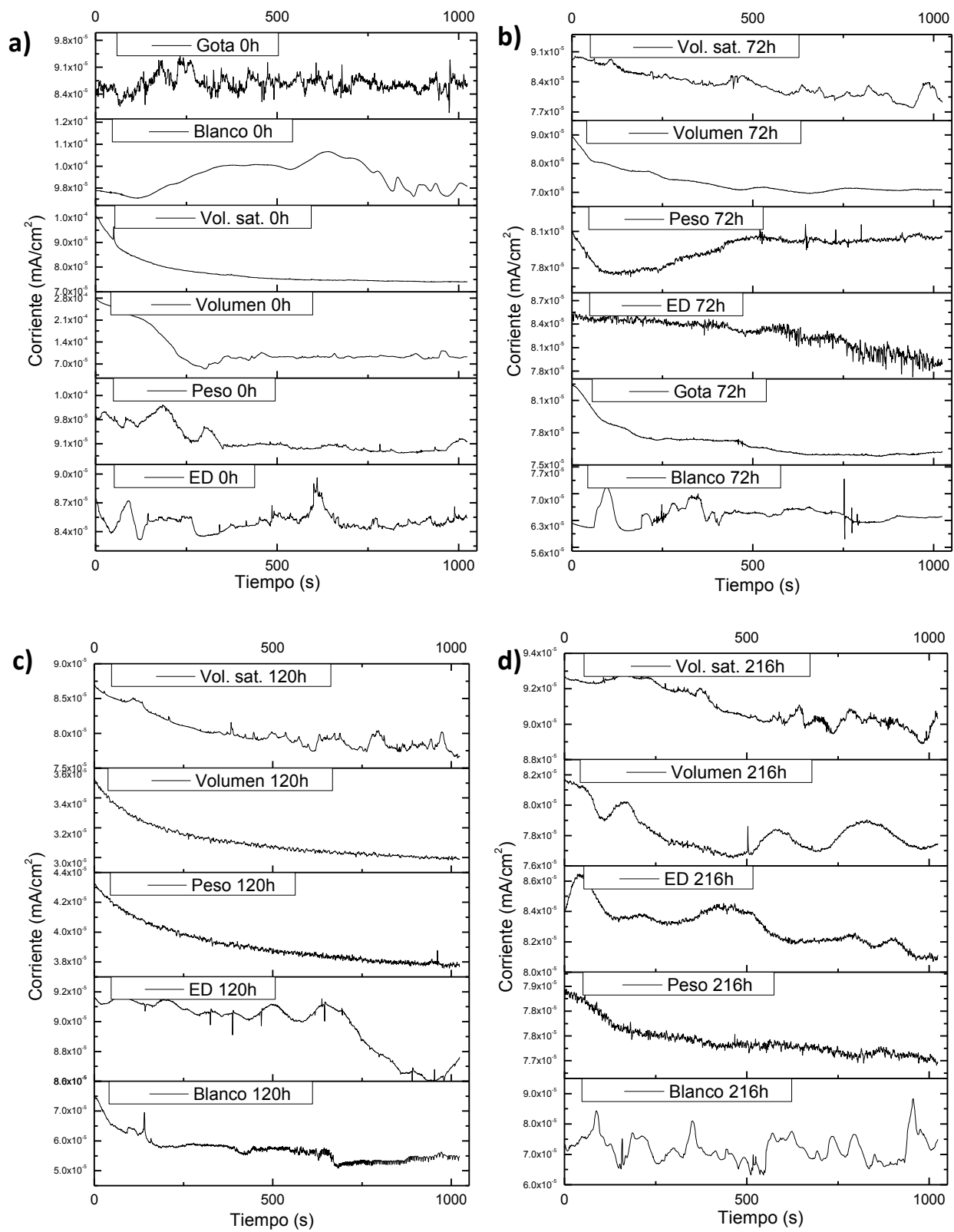
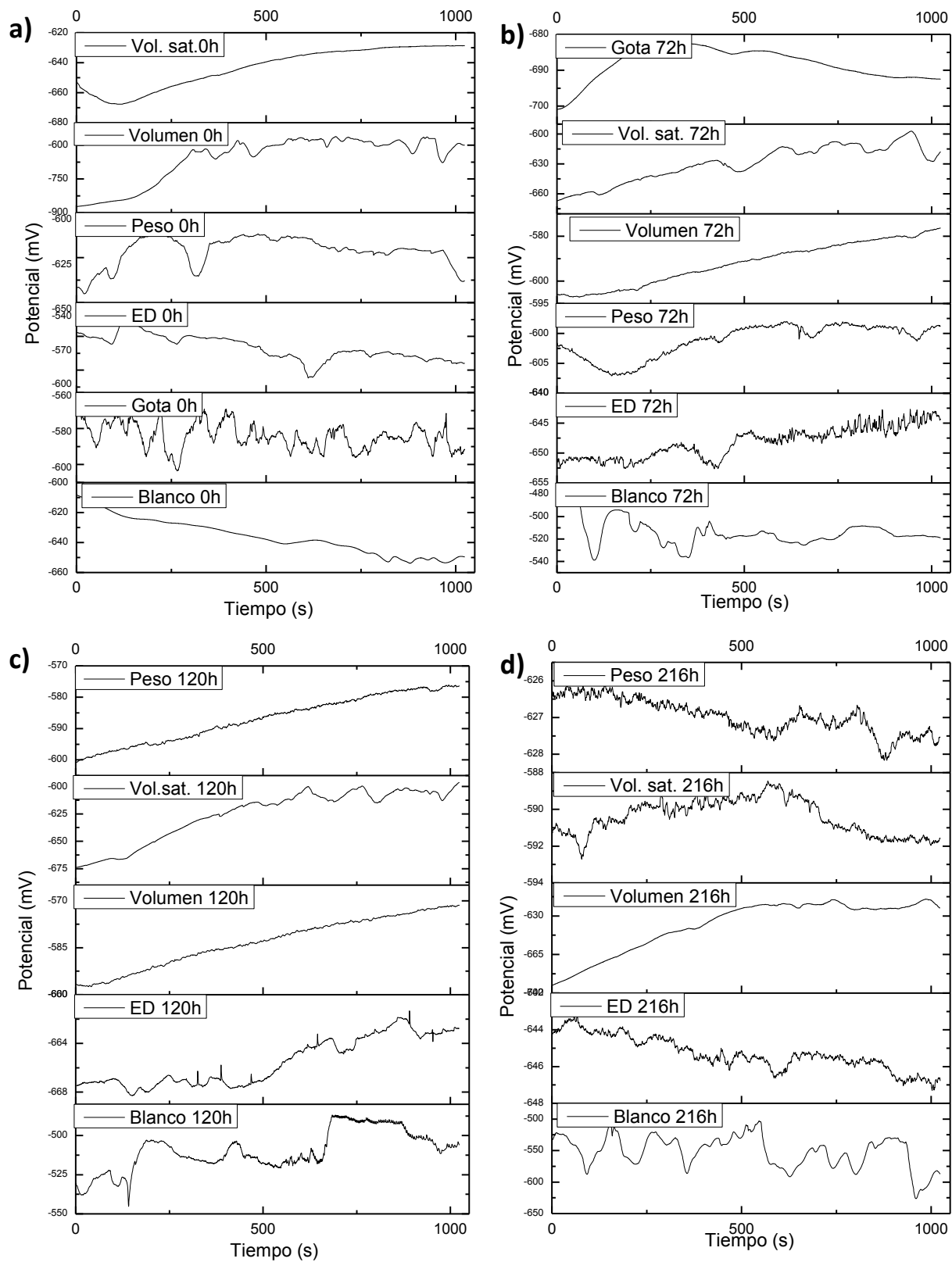


Fig.A.42. Diagrama de Bode (ángulo de fase) comparativo de las seis muestras al tiempo 216hrs.



**Fig.A.43. Series de tiempo; corriente contra tiempo comparativas de las seis muestras saturado a 0hrs (a), 72hrs (b), 120hrs (c) y 216hrs (d).**



**Fig.A.44. Series de tiempo; potencial contra tiempo comparativas de las seis muestras saturado a 0hrs (a), 72hrs (b), 120hrs (c) y 216hrs (d).**



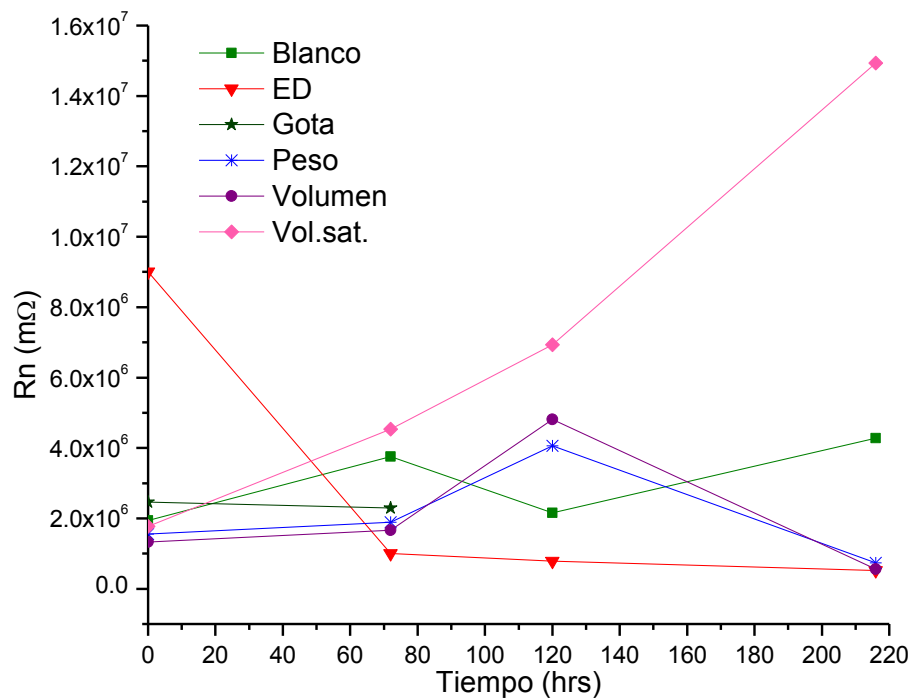


Fig.A.45. Gráfica resistencia de ruido (Rn) comparativo contra tiempo.

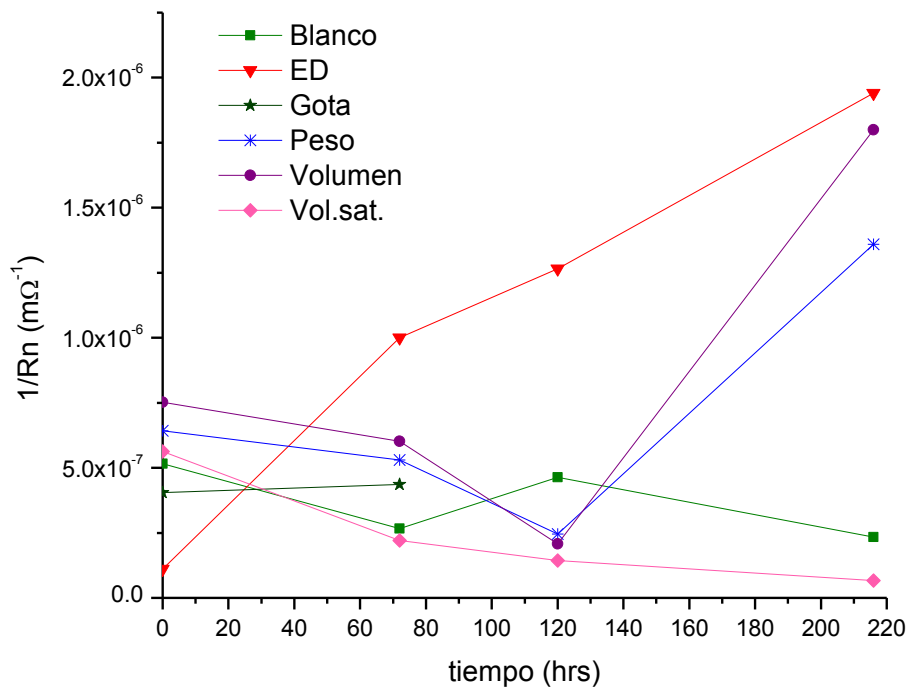


Fig.A.46. Gráfica del inverso de resistencia de ruido (Rn) comparativo contra tiempo

## **Anexo II. Definiciones de interés.**

**Maquinabilidad.** Capacidad de un material de ser mecanizado. Buena maquinabilidad hace referencia a una acción de corte sin problemas y una vida útil regular del material.

**Trabajabilidad.** Propiedad que determina el esfuerzo requerido para manipular un material.

**Resistencia a la tracción.** Carga máxima resistida por una probeta, la cual se somete a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta producir una ruptura.

**Límite de elasticidad a la tracción.** Valor la tensión a la que se produce un alargamiento máximo previo a una ruptura de una probeta que se somete a un esfuerzo axial de tracción creciente.

**Módulo de elasticidad o módulo de Young.** Es el resultado de dividir la tensión entre la deformación unitaria, dentro de la región elástica de un diagrama esfuerzo-deformación.

**Dureza.** Resistencia que ofrece un cuerpo a ser rayado.

**Sol-gel.** Proceso por el cual se producen materiales sólidos a partir de pequeñas moléculas. Formación de una red de óxidos por reacción de policondensación de un precursor molecular en líquido.

**Policondensación.** Polimerización donde el crecimiento de las cadenas de polímero se produce mediante reacciones de condensación entre moléculas de todos los grados de polimerización. El proceso transcurre mediante reacción entre grupos funcionales y, en general, con eliminación de una molécula pequeña, frecuentemente agua.

**Nivel cuántico vibracional fundamental.** Es la frecuencia más baja del espectro de frecuencias tal que las frecuencias dominantes pueden expresarse como múltiplos de esta frecuencia fundamental.