



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA

*“RECUBRIMIENTOS BASE SÍLICE MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS
PVP-GRAFENO MEDIANTE LA RUTA SOL-GEL PARA INTERCAMBIADORES
DE CALOR”*

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
CLAUDIA GUADALUPE RAMOS CORTES

TUTOR:
DR. MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2017



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.

Contenido

1 Antecedentes	1
2 Objetivos e hipótesis	3
Objetivo general	3
Objetivos Particulares	3
Hipótesis	3
3 Marco teórico	4
3.1 Corrosión: Definición e impacto	4
3.2 Intercambiadores de calor ^[56-58]	5
3.3 Aleación de aluminio AA2024-T3	7
3.4 Aminosilano 6020	8
3.5 Chemguard ®	9
3.6 LUDOX®	9
3.7 Grafeno	10
3.8 Electrohilado (Electrospinning)	11
3.9 Polivinilpirrolidona, PVP	12
3.10 Recubrimientos sol-gel ^[30]	13
3.11 Dip coating: deposición por inmersión	14
3.12 EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica ^[30]	14
3.13 Caracterización	19
3.13.1 MEB: microscopía electrónica de barrido ^[30,36,37]	19
3.13.2 AFM: microscopio de fuerza atómica	20
3.13.3 DSC: calorimetría diferencial de barrido ^[30]	21
3.13.4 IR: espectroscopía de infrarrojo ^[30]	22
4 Metodología experimental	24
4.1. Obtención de grafeno por ruta electroquímica	24
4.2. Preparación de placas	25
4.3. Electrohilado de nanofibras de PVP	25
4.4. Recubrimiento sol-gel	26
4.5. Deposición de grafeno	28
4.5.1 Intercalación de grafeno en nanofibras de PVP	28

4.5.2 Grafeno depositado por electrospray	28
4.6. Adición de aminosilano, Chemguard® y LUDOX®	28
4.6.1. Dip coating: deposición por inmersión	29
4.7. Pruebas de corrosión	29
4.8. Condiciones experimentales para DSC.....	31
4.9. Preparación de muestras para microscopia electrónica de barrido	31
4.10. Medición de espesores	32
4.11 AFM: Microscopio de fuerza atómica	33
4.12 Espectroscopía de infrarrojo, IR.....	33
4.13 Ángulo de contacto	33
5 Resultados y discusión	34
5.1 Preparación de las placas	34
5.1.1 Recubrimientos generados sin grafeno	34
5.1.2 Recubrimientos generados con grafeno	37
5.1.2.9 Al/Ch/PVP Gf 3% /SG.....	40
5.1.3 Recubrimientos generados con grafeno depositado por electrospray	43
5.2 Pruebas de impedancia	49
5.3 Adición de Chemguard® y aminosilano a electrohilado.....	55
5.4 Recubrimientos optimizados.....	57
5.5 Placa Al/Gf/A100/PVPh/SG en el tiempo.....	60
5.6 Caracterización Químico - Morfológico	63
5.7 Análisis de datos de EIS, circuitos equivalentes ^[46, 47]	73
Resumen Final	77
6 Conclusiones.....	78
Referencias.....	79
ANEXO A. Optimización de procesos	84
AA.1. Optimización de Electrohilado.....	84
AA.2. Obtención de grafeno.....	87
AA.3. Grafeno depositado por electrospray	88
ANEXO B. Gráficas de impedancia	90
1) Muestra Al/A:Ch/PVP/SG.....	90
2) Muestra Al/A/Gf/PVP/SG.....	91

3) Muestra Al/Gf/SG.....	92
4) Muestra Al/Gf/A/SG.....	93
5) Muestra Al/PVP/Gf/SG.....	94
6) muestra Al/A:Ch/pvp/SG	95
7) muestra Al/A:Ch/pvph/SG	96
8) muestra Al/Ch/Asinac/PVP/ Gf/3G	97
9) muestra Al/Gf/PVP/SG.....	98
10) muestra Al/Gf/SG.....	99
11) Al/PVP/Gf/SG	100
12) Al/A/PVP/Gf/SG	101
13) Al/Ch/PVP/Gf/SG	102
ANEXO C. Espesores	103
ANEXO D. Datos de integración de DSC	105
ANEXO E. Infrarrojos	110
ANEXO F. Datos de simulación de circuitos equivalentes del sistema Al/Gf/A100/PVPh/SG	114

1 Antecedentes

La corrosión, hoy día, sigue siendo un enemigo silencioso que año con año nos cuesta billones de pesos en reparaciones, recubrimientos, mantenimientos, pinturas, limpieza, energía, etc. Además de las pérdidas económicas, la corrosión también ha generado pérdidas de material diverso como artefactos históricos, médicos y en caso de accidentes ha cobrado vidas humanas. Aún y cuando la corrosión es un fenómeno natural que siempre tiende a un equilibrio termodinámico de mínima energía, el desarrollo de nuevos recubrimientos, tecnologías y materiales resistentes a la corrosión que mantengan las propiedades del sustrato metálico, sigue siendo un reto por lo complejo y diverso del fenómeno ya que éste puede darse en condiciones aeróbicas, anaeróbicas, de baja y alta temperatura, etc.

Entre los metales, el aluminio ha representado un gran reto a la industria y a la investigación ya que se utiliza en diversas áreas tanto en construcción y decoraciones como en aviación y biomecánica; la producción de este material es costosa y por ello es necesario expandir lo más que se pueda su tiempo de vida útil.

Los métodos de protección del aluminio se centran básicamente en dos grandes áreas que son la pasivación y la deposición de recubrimientos. En este proyecto de investigación se desarrolla el uso de recubrimientos dopados con nanopartículas y nanofibras con el objetivo de obtener recubrimientos ligeros, delgados y altamente resistentes a la corrosión de la aleación AA2024-T3.

El grafeno, capa monoatómica de carbono, es un excelente transportador de carga y iones por lo que es capaz de enmascarar las reacciones redox que derivan en la corrosión y por tanto en la degradación del metal. Otras de sus propiedades de interés son su alta área superficial específica y fuerza mecánica.

El grafeno ofrece grandes posibilidades de exploración y aplicación en distintas áreas de la ingeniería precisamente por las numerosas propiedades químicas, físicas, mecánicas, eléctricas, electroquímicas que tiene. Por ello en este trabajo se estudia la incorporación del grafeno en recubrimientos sintetizados por la ruta sol-gel con el propósito de proteger al aluminio de la corrosión en condiciones salinas.

Con la intención de aumentar la cantidad de grafeno en la superficie se explora también la posibilidad de incorporarlo en una matriz polimérica; para ello se utiliza el polímero polivinilpirrolidona (PVP) que tiene alta afinidad por el grafeno y que tiene la capacidad de abrir la estructura de las fibras generadas dependiendo del pH lo cual favorecería la exposición del grafeno contenido aumentando la protección anticorrosiva en intervalos prolongados de inmersión

Además de la adición de grafeno se explora el efecto de la adición de compuestos fluorados que promuevan hidrofobicidad precisamente en el recubrimiento sol-gel. Se espera que la adición conjunta entre el grafeno y los compuestos fluorados, derive en un recubrimiento con altos módulos de impedancia que indiquen una alta resistencia con bajas velocidades de corrosión.

Los resultados demuestran que el grafeno tiene un fuerte impacto sobre la resistencia a la corrosión del aluminio al ser incorporado en el recubrimiento sol-gel; sin embargo, la alta protección del recubrimiento dopado con grafeno es el resultado de la sinergia del conjunto de componentes y variables que estabiliza y consolida el efecto anticorrosivo del recubrimiento. Como consecuencia de la generación de los diversos sistemas de estudio (28), en la presente investigación se logró establecer la secuencia del orden adecuado para la generación de un recubrimiento con alta resistencia a la corrosión y estable a largos tiempos de inmersión en medio salino (NaCl).

Estos resultados son una propuesta competitiva de protección de larga duración en condiciones agresivas del aluminio recubierto con un sistema sol-gel.

2 Objetivos e hipótesis

Objetivo general

Desarrollar un recubrimiento híbrido delgado, ligero e hidrofóbico con la incorporación de grafeno mediante la ruta sol-gel con la capacidad de disminuir la velocidad de corrosión en la aleación AA2024-T3, para así incrementar el tiempo de vida útil del material y que sea apto para ser utilizado en intercambiadores de calor.

Objetivos Particulares

- Electro hilar y caracterizar el polímero PVP y la mezcla PVP/grafeno depositados en placas de aleación de aluminio AA2024-T3 con el propósito de aumentar la resistencia a la corrosión del sustrato metálico en medio salino (NaCl).
- Recubrir el sistema anterior con un recubrimiento obtenido por la ruta de síntesis sol-gel, que genere un nuevo material compuesto que sea más resistente a la corrosión.
- Caracterizar física, química y electroquímicamente el material compuesto para determinar las propiedades del sistema obtenido.
- Determinar si el recubrimiento sintetizado protege al aluminio, que, al ser el material empleado en intercambiadores de calor, debe proveer protección de larga duración en medio salino.

Hipótesis

Se espera que mediante la técnica de electrohilado los componentes PVP/grafeno sean capaces de generar una red entrecruzada en la que el grafeno se disperse homogéneamente sobre las nanofibras de PVP y a su vez éstos, se depositen y recubran totalmente la superficie metálica (aluminio). Lo anterior generará una barrera física que minimizará los efectos de corrosión del sustrato, ya que el grafeno al ser conductor soportará la reacción de transferencia de carga evitando con ello, la oxidación del aluminio. Adicionalmente, con la incorporación del recubrimiento sol-gel se espera lograr una protección de larga duración en medio salino debido a la acción conjunta entre los componentes electrohilados dentro del recubrimiento. El conjunto de los materiales utilizados en el compuesto, darán como resultado un recubrimiento ligero y resistente a la corrosión y temperatura que pueda ser utilizado en aplicaciones de intercambiadores de calor.

3 Marco teórico

3.1 Corrosión: Definición e impacto

La corrosión es el resultado de reacciones químicas y electroquímicas naturales que derivan en la destrucción o deterioro de un metal y sus propiedades. Así como en todos los procesos naturales se busca el estado energético mínimo, que en el caso de los metales se corresponde a la combinación con otros elementos como lo es el oxígeno en la formación de óxidos [1], la alta reactividad de los metales se debe a la facilidad de la movilidad de los electrones característicos de los metales que favorezcan la formación de celdas electroquímicas entre ellos [2].

La corrosión es un proceso electroquímico que depende de diversos factores como son la temperatura, concentración del electrolito, composición del metal, defectos superficiales, pH del medio, etc. [2].

No existe una única clasificación de la corrosión, pero entre las clasificaciones más comunes se encuentran los procesos generales de corrosión que ocurren entre un metal/aleación con el ambiente ya sea en la interfaz sólido-líquido o en la interfaz sólido - gas [3]. A continuación, se describen los tipos de corrosión más comunes.

- a) Corrosión atmosférica: que ocurre en cualquier metal expuesto con el medio ambiente.
- b) Corrosión galvánica: ocurre entre fases microestructurales diferentes, fronteras de grano e impurezas o dopantes en un mismo material o en combinación con otros elementos metálicos.
- c) Corrosión a altas temperaturas: ocurre en sistemas en donde la exposición a altas temperaturas genera reacciones químicas irreversibles como hornos, fundidoras, etc.
- d) Corrosión por sales derretidas: ocurre en equipos que operan a altas temperaturas (600-1100°C) y que involucran el contacto de materiales metálicos con los gases producto de la combustión que contienen impurezas inorgánicas, cuando los gases se condensan forman finas películas de sales fundidas sobre las superficies metálicas, ésta condición es altamente corrosiva [39].
- e) Corrosión por líquidos: ocurre en cualquier metal expuesto a una disolución. Normalmente este tipo de corrosión se le denomina corrosión electroquímica.
- f) Corrosión biológica: provocada por organismos adheridos a superficies metálicas en medio acuoso.

Además de esta clasificación también existe la clasificación por mecanismos corrosivos (Imagen 3.1):

- a) Corrosión por picadura; oxidación puntual que deriva de otros procesos
- b) Corrosión por grietas; por extensión de defectos generalmente asociado por esfuerzos mecánicos.

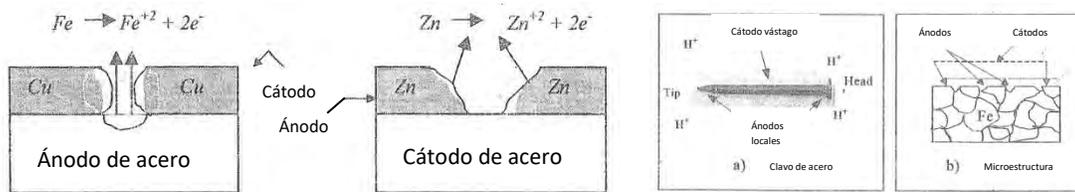


Imagen 3.1. Celda galvánica en la superficie de un metal

- c) Corrosión filiforme; ocurre debajo de recubrimientos por defecto de deposición.
- d) Corrosión en suelos; fuente de contaminantes diversas o composición intrínseca de los estratos del suelo.

La corrosión podría enmarcarse como una de las más grandes fuentes de destrucción natural de los materiales en la sociedad. Actualmente existen metales en prácticamente todo lo que se utiliza, desde microchips hasta grandes embarcaciones, de adornos caseros hasta prótesis y todos éstos tienden a corroerse lo cual puede derivar desde una capa óxido en la superficie de un metal hasta la ruptura completa del material.

El desarrollo del proceso de corrosión conlleva inherentemente un costo o precio para recuperar el material en cuestión, ya que la simple acción de lijar y pintar un barandal supone un costo y éstos aumentan considerablemente dependiendo de la estructura que se desea mantener, recuperar o fabricar como un nuevo edificio, puente, avión, etc. [3-5].

Actualmente no existe un estudio específico que sea capaz de cuantificar las pérdidas monetarias de la corrosión, pero un estudio de la NACE de 2009 en Estados Unidos indicó que las pérdidas anuales llegan a ascender hasta billones de dólares [6]. México tiene una proporción costa/territorio bastante alto en comparación con Estados Unidos, lo cual afecta directamente a los costos de mantenimiento y pérdida por la acción de este fenómeno.

Además de los costos monetarios la corrosión ha tenido consecuencias en vidas humanas ya sea en un accidente aéreo o automovilístico o en el derrumbe de algún puente. Por ello es relevante el estudio de la corrosión [5]; la ingeniería de la corrosión estudia los procesos mecánicos y químicos que ocurren durante la corrosión y aplica los métodos preventivos pertinentes.

3.2 Intercambiadores de calor [56-58]

En un sistema ya sea mecánico, químico entre otros, el calor generado debe ser transferido de un lugar a otro. Los intercambiadores de calor son dispositivos que permiten dicha acción, es decir transfieren calor entre dos o más procesos a diferentes temperaturas.

Un intercambiador puede ser utilizado por ejemplo para calentar un fluido frío mediante otro de mayor temperatura, esto ocurre porque en un intercambiador el calor fluye como resultado del gradiente de temperatura desde un fluido caliente hacia el frío a través de una pared que sirve de separación.

Los intercambiadores, según su construcción, se pueden presentar en un sinnúmero de formas y tamaños, pero todos están basados en dos tipos: **carcasa y tubo**, o **plato**.

Los de tipo carcasa consisten en una serie de tubos en un contenedor. El fluido dentro de los tubos se le llama flujo interno y el fluido que se encuentra en la carcasa se le denomina fluido externo.

En un sistema donde los dos fluidos tienen una diferencia de presión, el líquido con la mayor presión se hace circular a través de los tubos y el de baja presión fluye en la carcasa.

Los de tipo plato se basan en placas en lugar de tubos para separar los fluidos calientes de los fríos. Un intercambiador de este tipo es capaz de transferir mucho más calor con respecto a uno de carcasa y tubo, ya que cada una de las placas tiene un área superficial muy grande, las placas proveen un área extremadamente grande de transferencia térmica a cada uno de los líquidos.

Los intercambiadores también se pueden catalogar según su forma de operación, la cual se divide en tres categorías: **flujo paralelo**, **contraflujo** y **flujo cruzado**.

Los de **flujo paralelo** se presentan cuando el flujo interno o de los tubos y el flujo externo o de la carcasa fluyen en la misma dirección, aquí los dos fluidos entran al intercambiador por el mismo extremo y estos presentan una diferencia de temperatura significativa.

Un intercambiador de **contraflujo** se presenta cuando los dos fluidos fluyen en la misma dirección, pero en sentido opuesto. Cada uno de los fluidos entra al intercambiador por extremos diferentes.

Para uno de **flujo cruzado**, uno de los fluidos circula de una manera perpendicular al otro fluido, es decir, uno de los fluidos pasa a través de tubos mientras que el otro pasa alrededor de dichos tubos formando un ángulo de 90 grados; estos intercambiadores son generalmente usados donde uno de los fluidos presenta cambio de fase y por lo tanto se tiene un fluido pasado por el intercambiador en dos fases.

Corrosión debe ser considerada en cualquier intercambiador de calor, aún y cuando la corrosión puede no ser una preocupación para algunas aplicaciones. El costo de la corrosión siempre es más significativo que el reemplazo del intercambiador o pieza sin embargo el tiempo de vida del equipo, tiempos de procesamiento, costos de cambios, pruebas de presurización, horas hombre, etc. son costos adicionales de la corrosión.

Los intercambiadores de calor son susceptibles de sufrir daños por erosión y corrosión galvánica, debido al contacto entre los diferentes metales que suelen usarse en la construcción de estos equipos y el constante flujo por lo que es necesario el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos con la capacidad de soportar altas temperaturas y con largos tiempos de vida útil. Debido a la variedad de diseños y aplicaciones de los intercambiadores de calor y el hecho de que pueden contener diversos fluidos a varios intervalos de flujo y temperaturas, se pueden desarrollar un sin fin de estudios sobre corrosión.

Por lo general, las compañías distribuidoras de intercambiadores de calor, no hacen recomendaciones para disminuir los procesos corrosivos debido a las diversas variables que se manejan. Hay, sin embargo, algunos materiales aceptados para las aplicaciones más comunes.

Entre los factores que afectan a los procesos corrosivos en intercambiadores de calor se encuentran:

- Química de los fluidos
- Flujo de los fluidos
- Aleación de metales
- Temperatura
- Soldaduras, forma, etc.
- Mantenimiento y/o frecuencia de limpieza
- Formación de sustratos

Por lo tanto, los factores a considerar para minimizar los efectos de la corrosión son:

- Selección del material
- **Recubrimientos**
- Grosor del material y recubrimiento
- Tipo de intercambiador
- Lavado y secado del equipo cuando no se encuentre en uso

3.3 Aleación de aluminio AA2024-T3

La aleación AA2024-T3 consiste en una matriz de aluminio con los siguientes elementos aleantes (tabla 3.1) [6]:

Componente	%	Componente	%	Componente	%
Al	90.7-94.7	Mg	1.2-1.8	Si	0.5
Cr	max 0.1	Mn	0.3-0.9	Ti	0.5
Cu	3.8-4.9	otros, individual	max 0.5	Zn	0.25
Fe	max 0.5	otros, total	max 0.12		

Tabla 3.1 Aleantes presentes en la muestra AA2024-T3

El aluminio por sí mismo presenta resistencia a la corrosión por la formación de una capa protectora de óxidos, alúmina [7]. Este metal en específico es utilizado en el montaje de aviones, partes de relojes, municiones, etc. La aleación contiene cobre como elemento aleante mayoritario para aumentar la resistencia a la corrosión y la ductilidad del mismo.

Características de la aleación:

- Dureza ^[A. II]: 120 HB (75 HRb)
- Resistencia a la tracción ^[A. II]: 483 MPa (70,000 Psi)
- Límite de elasticidad a la tracción ^[A. II]: 345 MPa (50,000 Psi)
- Elongación máxima: 18%
- Módulo de elasticidad ^[A. II]: 73,1 GPa (10,600 Ksi)
- Maquinabilidad ^[A. II]: 70%
- Densidad: 2.78 g/cm³

3.4 Aminosilano 6020

Los silanos son promotores de la adhesión, frecuentemente se utilizan como puente de interacción entre materiales inorgánicos y materiales poliméricos [9]. Recientemente se ha descubierto su acción anticorrosiva [10-11].

La fórmula general de los silanos es la siguiente: **R-(CH₂)_n-Si-X₃**

Donde R es un grupo organofuncional, n es cualquier número real y X es un grupo hidrolizable, generalmente alcoxi (R-O-R).

La capacidad de los silanos de unirse al metal se debe a la facilidad de formar uniones covalentes por medio de la sección inorgánica de la molécula, el silicio forma enlaces fuertes con el oxígeno y especialmente el fluor; además estabiliza aniones en posición alfa y también estabiliza carbocationes en la posición beta. Esto se logra mediante la reacción de hidrólisis de Si-O-C para la obtención de silanoles que reaccionan con los alcóxidos e hidróxidos en la superficie del metal para después formar uniones Si-O-Al. Existe también la posibilidad de auto polimerizarse formando uniones Si-O-Si (Imagen 3.2) [8].

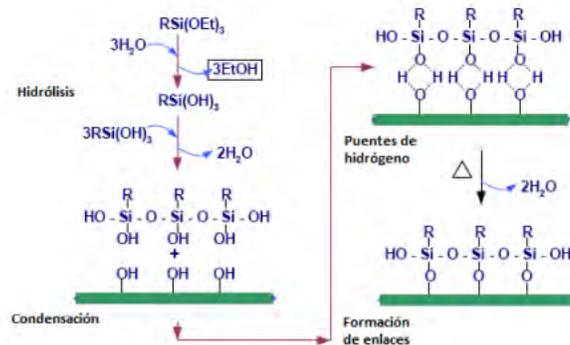


Imagen 3.2. Posibles reacciones silano-metal

El aminosilano a utilizar en el proyecto es el [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (imagen 3.3) que fue previamente caracterizado en el grupo de trabajo como el silano con mejor respuesta

anticorrosiva [8]; este aminosilano será llamado de ahora en adelante como aminosilano 6020, respetando la nomenclatura de la tesis mencionada [8] para futuras referencias.

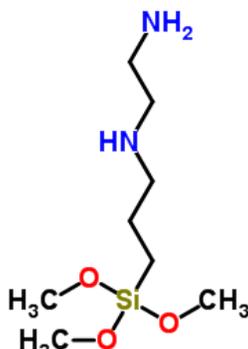


Imagen 3.3. Disposición espacial de la molécula de aminosilano 6020

En la deposición del aminosilano no se utilizarán temperaturas elevadas, el curado del recubrimiento final no pasa de 110°C (temperatura usada para el sol-gel), la temperatura puede modificar el entrecruzado de moléculas.

3.5 Chemguard ®

El Chemguard® es un fluoropolímero mezclado con acrílicos y silanos que funciona como repelente débilmente catiónico. Existen nueve diferentes productos dentro de la familia de Chemguard®, el que fue usado es el Fe-5000.

Debido a la patente del producto no se revela la estructura específica del compuesto, pero se sabe que es un polímero de cadena corta, 6C, con excelente hidrofobicidad y oleofobicidad. De acuerdo a la información entregada por el distribuidor [12] el producto es permeable al vapor, tiene buena estabilidad en superficies alcalinas.

Este compuesto también fue previamente utilizado en el grupo de investigación [13,14] como barrera química anticorrosiva.

3.6 LUDOX®

Ludox® HS-40 silica coloidal es una suspensión de sílice que podría adaptarse a la matriz del recubrimiento para sellar intersticios o huecos en la superficie del recubrimiento, considerando la similitud de enlaces y el tamaño de partícula. Actualmente se trabaja en la incorporación de la suspensión a la matriz del sol-gel.

La sílice tiene aplicaciones como aislante térmico, relleno para pinturas y gomas, filtración, membranas sensibles, electrodos, compósitos poliméricos entre otras cosas [16-19].

3.7 Grafeno

El grafeno es una capa monoatómica de carbono. Grafito es un alótropo de carbono donde las capas bidimensionales se unen unas con otros por enlaces tipo Van Der Waals; al romper esos enlaces y separar las capas se obtienen monocapas de carbono, es decir, grafeno.

Entre las muchas propiedades que posee el grafeno la capacidad de transportadores de carga, alta área superficial específica, alta conductividad eléctrica y transportadora de huecos son de especial interés [19-22].

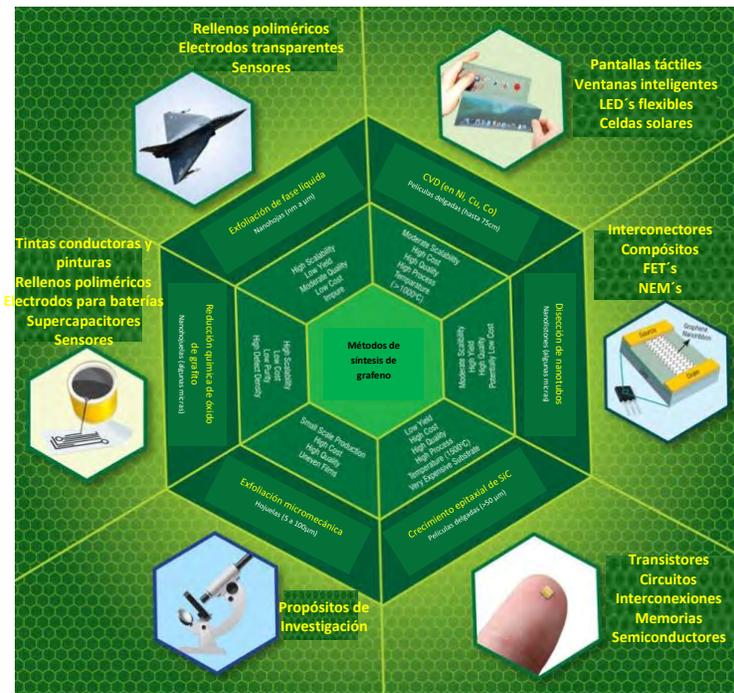


Imagen 3.4 Aplicaciones de grafeno [26].

Existen diversos métodos para la obtención de grafeno, por vías mecánicas, químicas y electroquímicas (Imagen 3.4) [23,27-29].

El método electroquímico reportado por Alanyalioglu et.al. [23] fue seleccionado para el desarrollo del proyecto, este método ya fue usado con anterioridad [30] y ha sido estudiado en otras investigaciones [59]. El método para obtener grafeno consiste en: lograr la intercalación de un surfactante en las capas de grafito a través de la aplicación de un potencial reductor para después con un potencial oxidativo obtener la reducción de los pocos grupos oxigenados en la superficie de las hojuelas de grafeno.

El grafeno ha sido explorado como componente de materiales compósitos [59,60,64] y en investigaciones de funcionalización de polímeros [61-63], además de otros estudios corrosivos en

otros metales, por ejemplo, cobre [65] con resultados favorables de deposición de grafeno en el metal, pero con baja resistividad.

El grafeno, desde varios puntos de vista, es un material atractivo para el desarrollo de nuevos materiales compósitos y con gran versatilidad, desde sus propiedades de monocapa, hasta la gama de reacciones posibles con el óxido de grafeno que permite crear sinergia con una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos.

3.8 Electrohilado (Electrospinning)

El término electrospinning deriva de *electrostatic spinning*, es una técnica con más de 70 años de antigüedad pero que no había adquirido relevancia hasta la reciente demanda de materiales con escala nanométrica. Es una técnica relativamente simple, con bajos costos y gran versatilidad.

Con esta técnica se pueden obtener fibras de polímero con diámetros desde 40nm hasta 2 μ m [31]. Las fibras pueden ser electrohiladas directamente sobre el sustrato y el diámetro se manipula por medio de diversos factores, como lo son la concentración de la disolución, viscosidad, conductividad, etc.

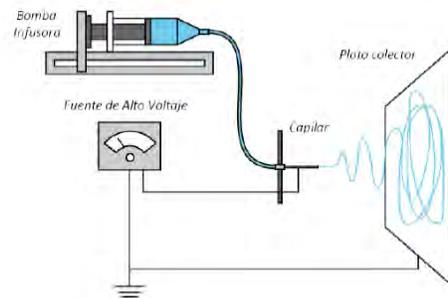


Imagen 3.5. Montaje del sistema de electrohilado

La técnica de electrohilado consiste básicamente de tres componentes (Imagen 3.5):

- Fuente de alto voltaje
- Tubo capilar o aguja de pequeño diámetro, muchas veces se acompaña de una bomba infusora para controlar la velocidad de salida del material.
- Colector metálico

Al hacer pasar un alto voltaje por el tubo capilar el polímero que se encuentra dentro, se carga eléctricamente y al llegar a la punta de la aguja o tubo se forma una gota cónica (cono de Taylor), el campo eléctrico supera tensión superficial del polímero provocando que se dispare continuamente contra el colector, generando así fibras delgadas y pequeñas, del orden de nanómetros. El disolvente del polímero se evapora y el polímero se deposita aleatoriamente sobre la superficie.

Hay algunos parámetros que se tienen controlar y que afectan la morfología y grosor de las nanofibras, entre los parámetros a controlar se tienen los siguientes, tabla 3.2:

PARÁMETRO		CARACTERÍSTICA
Concentración	Alta	Dificultad el paso de la solución a través del capilar
	Baja	Formación de gotas antes de llegar al colector
Tensión superficial	Alta	Defectos en las fibras
	Baja	Obtención de fibras lisas
Conductividad	Alta	Fibras más delgadas
	Baja	Fibras más gruesas
Voltaje	Muy Alto	Fibras gruesas en forma de bandas
	Muy Bajo	Poco impulso para la llegada al colector
Flujo de salida	Alto	Fibras gruesas y bandas de mayor grosor
	Bajo	Fibras sin defectos
Distancia aguja-colector	Muy Alta	Fibras defectuosas
	Alta	Fibras delgadas con posibilidad de que se rompan
	Baja	Fibras húmedas sobre el colector
	Muy Baja	Fibras defectuosas
Humedad	Alta	Poros en las fibras

Tabla 3.2 Parámetros a controlar durante el electrohilado [8, 33]

3.9 Polivinilpirrolidona, PVP

La polivinilpirrolidona es un polímero también conocido como povidona (Imagen 3.6). El PVP tiene la característica de estabilizar al grafeno [34]. Es soluble en agua y otros disolventes polares como etanol y metanol. Es un polímero higroscópico que también ha sido estudiado para la posible liberación de fármacos [35], pues reacciona dependiendo del pH en el que se encuentre.

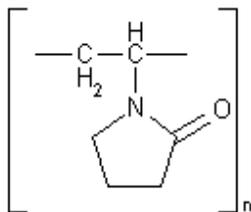


Imagen 3.6 Estructura de polivinilpirrolidona

3.10 Recubrimientos sol-gel [30]

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.

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, permitiendo un entrecruzamiento de cadenas poliméricas y orden mayor, lo cual aumenta la eficiencia del recubrimiento (Imagen 3.7).

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.

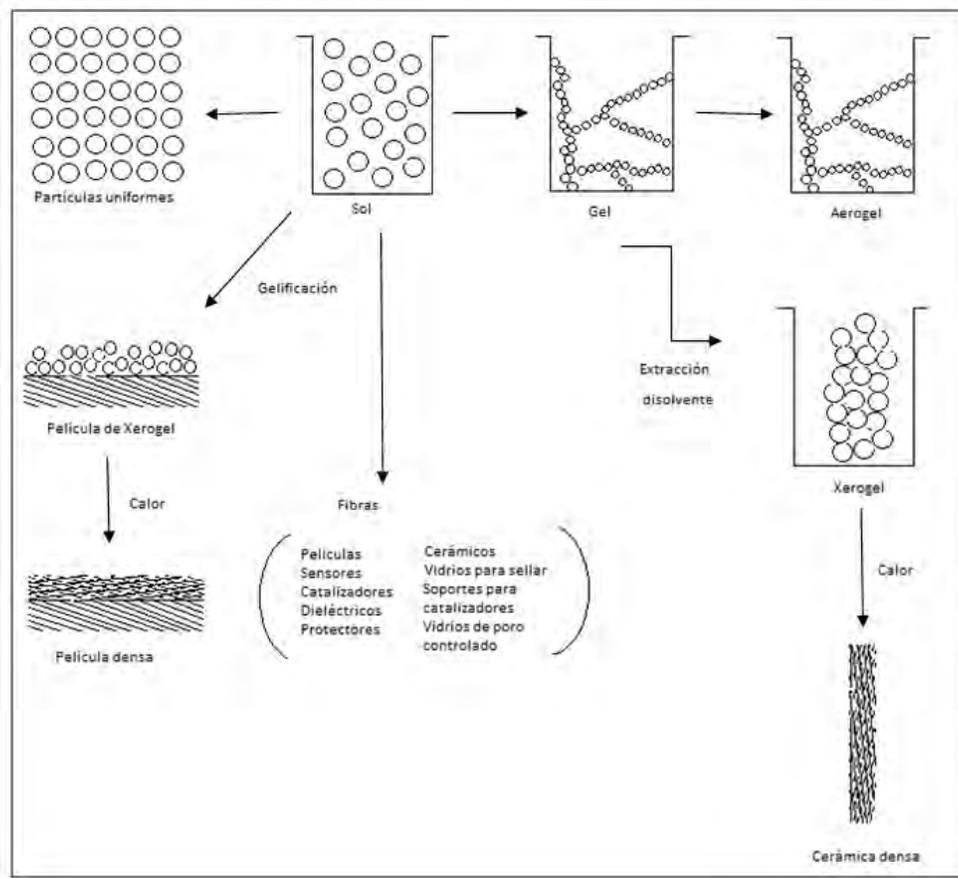


Imagen 3.7 Esquema de las rutas de los diferentes procesos de sol gel. [30]

El sol gel se puede depositar sobre un sustrato para formar una película (recubrimiento por inmersión o por rotación), o bien 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 sinterización 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.

3.11 Dip coating: deposición por inmersión

La deposición por inmersión, consiste, como su nombre lo indica en la inmersión de las placas o muestras en disoluciones o compuestos por un tiempo determinado. En este caso se utilizó un equipo Nandetech que controla velocidad de inmersión y de retirada.

Al variar la velocidad su pueden obtener diversos grosores de recubrimiento, la velocidad es proporcional al grosor del recubrimiento, es decir, entre más lento se retire la placa el recubrimiento será más delgado y con una alta velocidad aumenta el grosor del recubrimiento.

3.12 EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica [30]

La técnica de espectroscopia 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.

$$(1) E=IR$$

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

$$(2) E=IZ$$

En la ecuación (2) Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm (Ω). 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 (ϕ).
- 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 (ϕ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

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

$$(4) \tan\phi = Z'' / Z'$$

$$(5) Z' = |Z| \cos \phi$$

$$(6) Z'' = |Z| \sin \phi$$

Gráfica de Nyquist

También conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' como se muestra en la imagen 3.8, éste gráfico ayuda a interpretar los resultados obtenidos pues en los sistemas de corrosión de metales el componente Z'' tiene valores negativos. En el diagrama de Nyquist puede obtenerse la resistencia de la solución en el punto de intersección en el eje real a altas frecuencias; mientras que, a bajas frecuencias en la intersección con el eje real se obtiene la suma de las resistencias $R_s + R_p$, donde R_p corresponde al sistema de estudio.

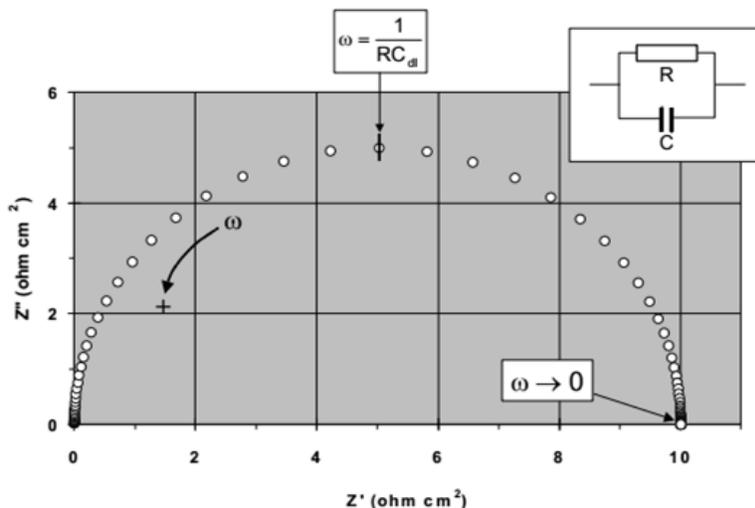


Imagen 3.8. Grafica de Nyquist, componentes reales (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo, resistencia (R), capacitancia (C) a diferentes frecuencias ($R=10$ ohm, $C=0.0001F\text{ cm}^{-2}$, f máxima= 10^5 Hz, f mínima= 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección 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 (ϕ) 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, imagen 3.9 y 3.10, estos gráficos ayudan en el cálculo de las capacitancias. Para ejemplificar los gráficos se consideró un circuito equivalente simple con resistencia de la solución (R_s) de 1 ohm, resistencia a la polarización (R_{ct}) de 10ohm y capacitancia de doble capa (C_{dl}) de 0.0001 F cm^{-2} . La capacitancia de doble capa se debe a la separación de carga cerca o sobre la superficie, presente en todos los sistemas de corrosión.

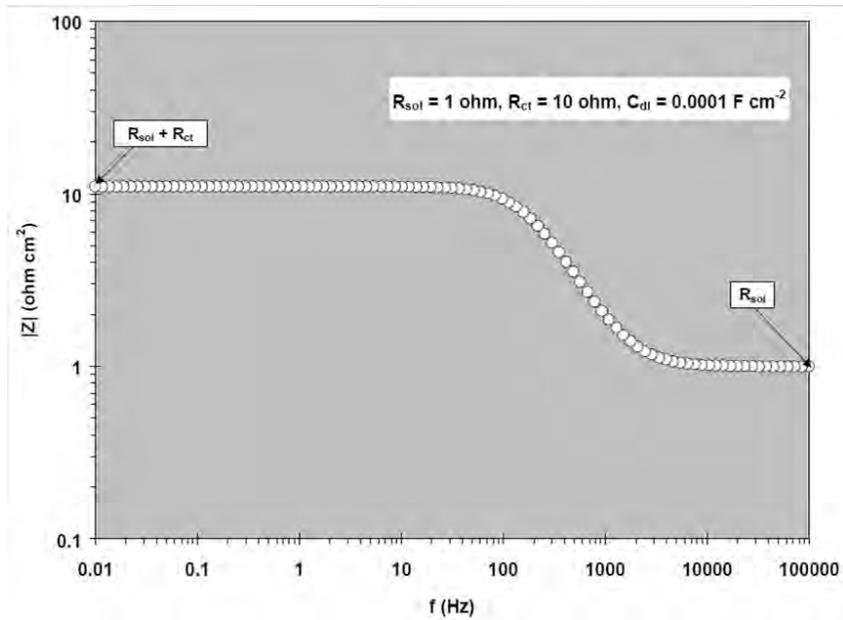


Imagen 3.9. Gráfico de Bode $|Z|$ vs. f , correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .

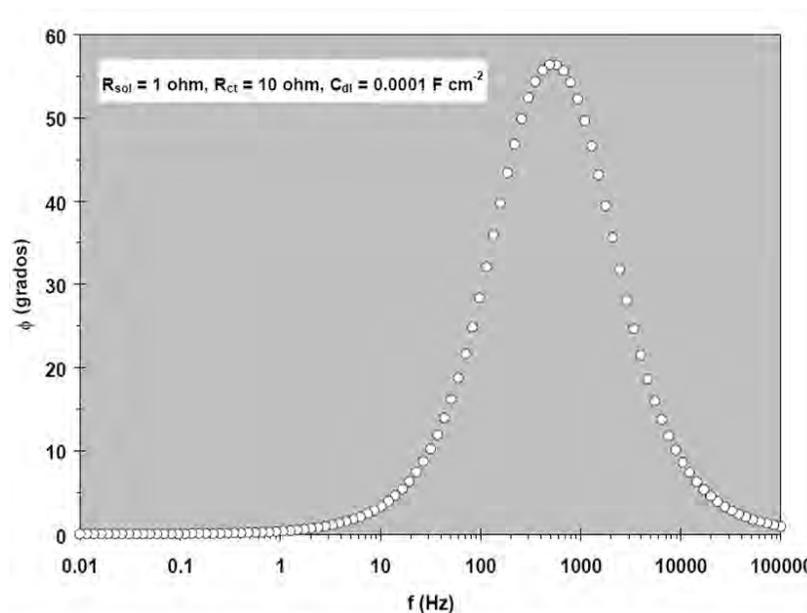


Imagen 3.10. Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs. f , correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .

Otras representaciones de Bode de utilidad corresponden a las mostradas en la imagen 3.11 y 3.12 las cuales muestran los componentes real e imaginario de la impedancia total del sistema, Z' y Z'' respectivamente, en función de la frecuencia (f).

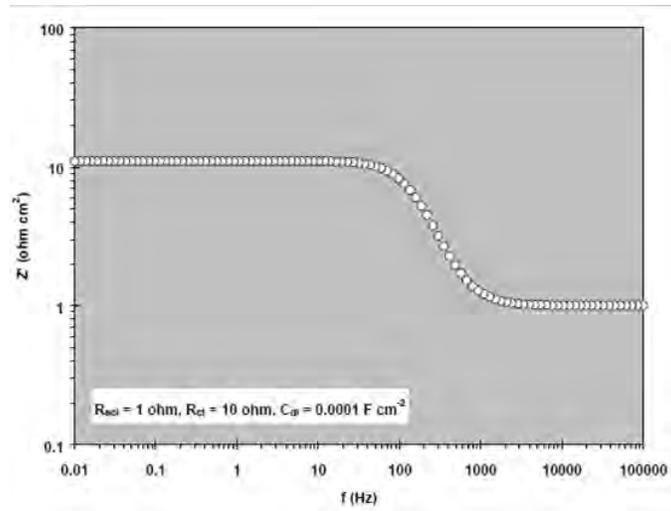


Imagen 3.11. Gráfico de Bode del componente real de la impedancia total (Z') contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie-paralelo que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .

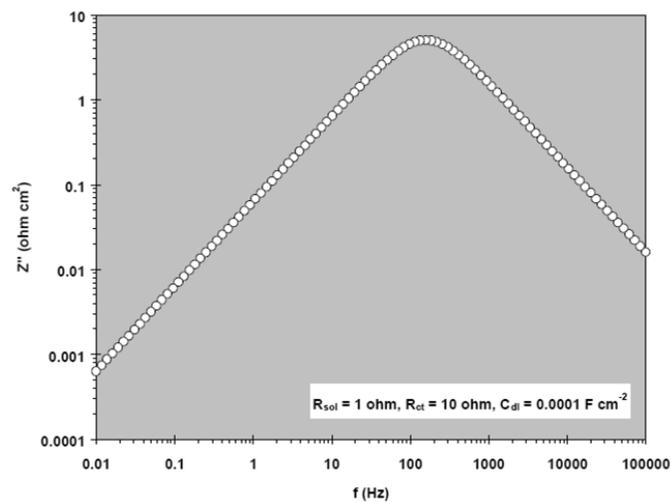


Imagen 3.12. Gráfico de Bode del componente imaginario de la impedancia total (Z'') contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie-paralelo que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .

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_{corr}).

3.13 Caracterización

3.13.1 MEB: microscopía electrónica de barrido [30,36,37]

El microscopio electrónico de barrido, MEB, o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), 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, (imagen 3.13).

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 elemental de la muestra.

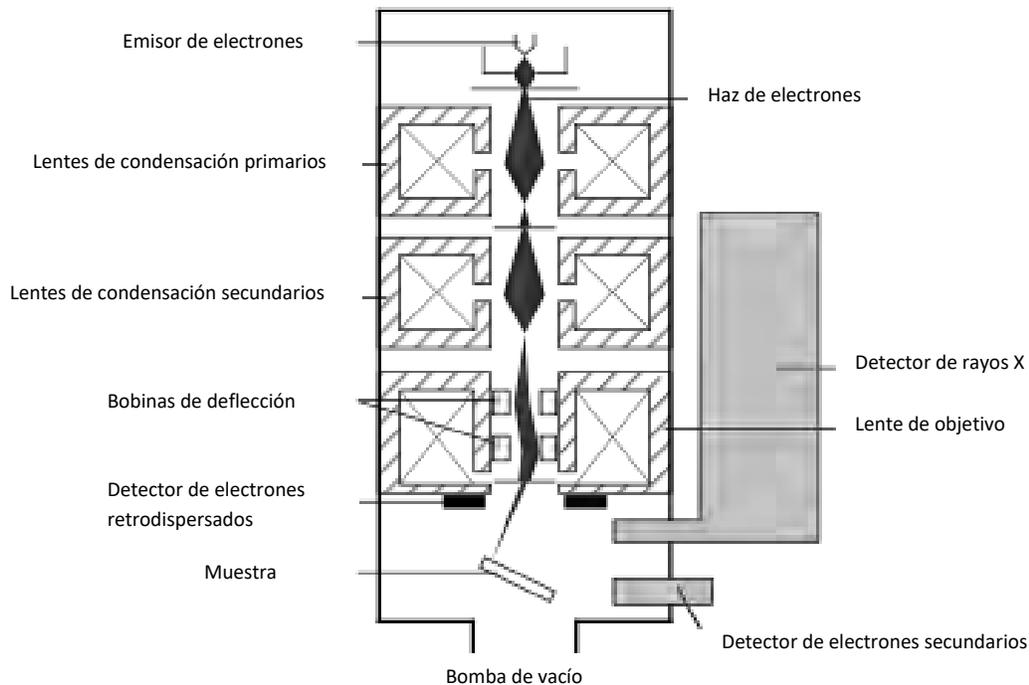


Imagen 3.13. Imagen de la composición de un microscopio electrónico de barrido.

3.13.2 AFM: microscopio de fuerza atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica sirve para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas, relativamente planas. Obtiene información morfológica en 3D, a partir de imágenes topográficas de las mismas, así como parámetros superficiales tales como valores en Z, rugosidad, tamaño y límites de grano, distribución (homogeneidad) de partículas en pinturas o películas delgadas, entre otras.

El microscopio de fuerza atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals. En la imagen 3.14 se muestra un diagrama del funcionamiento de un microscopio AFM. Los AFM contemporáneos cuentan con un sistema de deflexión de haz de láser con el que es posible medir flexiones de la micropalanca en el rango de 0.1\AA a unos pocos micrómetros. Esto corresponde a una sensibilidad de fuerza de 10^{-13}N a 10^{-5}N .

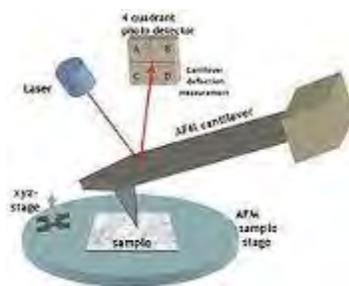


Imagen 3.14 Funcionamiento de cantiléver en AFM

3.13.3 DSC: calorimetría diferencial de barrido [30]

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, imagen 3.15. 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 muestras 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 ΔH es la entalpía de transición, K es la constante calorimétrica y A es el área bajo la curva.



Imagen 3.15. Imagen de un calorímetro diferencial de barrido

3.13.4 IR: espectroscopía de infrarrojo [30]

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 imagen 3.15.



Imagen 3.15. 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 en un compuesto se tendrán tantas vibraciones diferentes como uniones químicas vibrando a frecuencias diferentes. Todas las uniones químicas se encuentran vibrando en su nivel cuántico vibracional fundamental ($<_0$). 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 cm^{-1}) y en las ordenadas la absorbancia de las mismas. En la imagen 3.16 se muestra un ejemplo de espectro de infrarrojo de la molécula ciclohexanocarbaldehído.

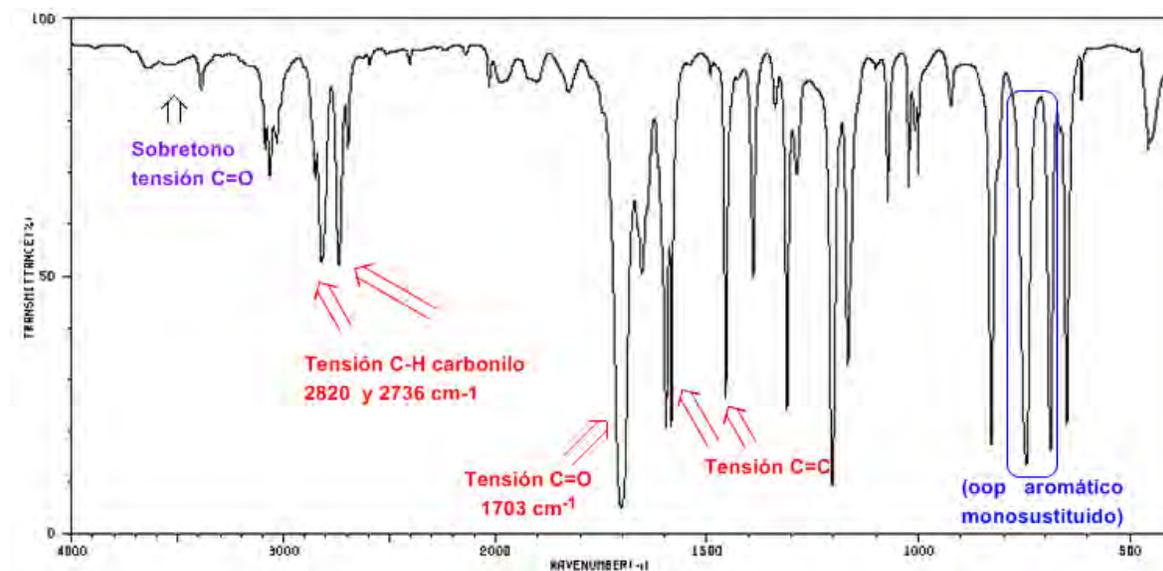


Imagen 3.16. Ejemplo de espectro de infrarrojo de ciclohexanocarbaldehído

4 Metodología experimental

A continuación, se presentan la metodología experimental utilizada en el presente trabajo; la optimización de los procesos se presenta en el **Anexo A**.

4.1. Obtención de grafeno por ruta electroquímica

La obtención de grafeno por vía electroquímica consiste en un arreglo sencillo de 3 electrodos: 1) electrodo de trabajo (WE) que consiste en una placa de grafito de alta pureza sometido a tratamiento térmico a 700°C por 2h para eliminar gases, impurezas y ayudar a la expansión de grafito para aumentar la exfoliación, imagen 4.1, 2) electrodo de referencia (REF) y 3) electrodo auxiliar (AUX), ambos de platino. El electrolito utilizado es un surfactante, dodecilsulfato de sodio (SDS), en una concentración 1M.

La celda se coloca a un potencial de 2V durante 12 horas para la oxidación del surfactante y potencial de -1V por 2 horas más para la reacción de oxidación del grafito a grafeno y reducción del surfactante para la estabilizar la suspensión (Imagen 4.2). Terminado el tiempo de reacción se obtiene una suspensión de grafeno.



Imagen.4.1. Placa de grafito con y sin tratamiento térmico



Imagen.4.2. Potenciostato utilizado y celda de reacción

La suspensión se mezcla con acetona en una proporción 1:1 y se centrifuga a 4,000 rpm por 20 minutos para desestabilizar la suspensión. El grafeno se lava con metanol.

4.2. Preparación de placas

Todas las placas utilizadas durante este proyecto de tesis son de la aleación de aluminio AA2024-T3 con un tamaño de 3x3cm. Las placas se limpian primero con una lija de grano 80 hasta eliminar todos los defectos superficiales más notables.

A continuación, se pasa a una lija de 220 hasta obtener una superficie homogénea, evitando tener más de 1 plano de lijado. Una vez limpias se guardaron hasta su uso. Previo a su uso, nuevamente se usa una lija de 220 para eliminar la superficie oxidada (alúmina), que se forma naturalmente, además de eliminar la grasa y residuos de la superficie con etanol en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Para evitar contaminar la superficie se deberán usar guantes durante todo el manejo y uso de las placas limpias.

4.3. Electrohilado de nanofibras de PVP

El polímero, polivinil pirrolidona, se disuelve en etanol con una concentración 50% w/w. El sistema de electrohilado se arma como se muestra en la Imagen 4.3. Las condiciones de electrohilado son las siguientes:

Temperatura: 16-20°C

Humedad: menor al 50%

Velocidad: 7µl/min

Potencial: 15kV

Tiempo: 2min

Las fibras obtenidas se recolectan en una placa de la aleación de aluminio AA2024-T3 colocada a 10cm de distancia punta-placa.



Imagen 4.3. Sistema de electrohilado para PVP, vista lateral

4.4. Recubrimiento sol-gel

La síntesis del sol-gel requiere de la preparación de dos disoluciones para generar el recubrimiento. A continuación, se detalla el procedimiento:

i. Preparación de disolución 1

En un vaso de precipitados de 25mL colocar una barra magnética con etilacetoacetato. Gota a gota añadir TPOZ, propóxido de zirconio IV al 70% en propanol. El vaso se cubre con parafilm y se somete a agitación magnética. Transcurrido el tiempo seleccionado se acopla la sonda sónica, se enciende el equipo con una amplitud al 20% y se agita sónicamente y magnéticamente por 30 minutos o más. Se añade gota a gota agua ácida, pH ~0.5 con ácido nítrico. Se agita la disolución magnética y sónicamente hasta homogeneizarla. Se recomienda utilizar un baño de agua fría o a temperatura ambiente para evitar que la disolución alcance temperaturas mayores a los 50°C, impidiendo así una polimerización descontrolada y repentina.

ii. Preparación de disolución 2

La segunda disolución se prepara durante el tiempo de agitación de la disolución 1. En un vaso de precipitados de 25mL se coloca una barra magnética con isopropanol; gota a gota se añade el GPTMS, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Se añade también agua ácida con pH ~0.5 y se agita magnéticamente cubriendo el vaso de precipitados con parafilm.

iii. Preparación de sol-gel

El sol-gel 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.

El sol-gel final se deposita por inmersión durante 100 segundos (imagen 4.4), se retira y se coloca en el horno para tratamiento térmico como se muestra en la imagen 4.5 que consistió en una rampa de calentamiento a 25°C por 5 min y se mantuvo por 25 min seguido de una segunda rampa de calentamiento a 110°C por 30 min y se mantuvo por 1h; al término del tratamiento térmico se permitió un enfriamiento lento a temperatura ambiente antes de retirar las placas del horno.



Imagen 4.4. Equipo utilizado para deposición por inmersión

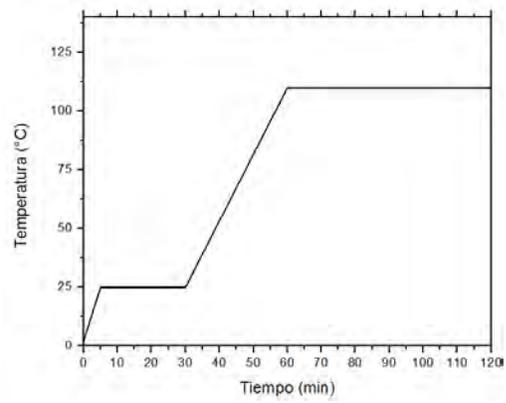


Imagen 4.5. Programa de tratamiento térmico.

4.5. Deposición de grafeno

Se utilizaron 2 métodos de deposición de grafeno en los diferentes sistemas los cuales consisten en:

4.5.1 Intercalación de grafeno en nanofibras de PVP

Se utilizaron las mismas condiciones de Electrohilado que en el sistema regular de PVP, reportado en el punto 4.2.

La variación importante consiste en la adición de grafeno en la disolución de PVP; la concentración se reporta en porcentaje % w/w.

Se preparó una disolución: PVP + grafeno+ agua.

4.5.2 Grafeno depositado por electrospray

Para aumentar la cantidad de grafeno en el recubrimiento se optó por depositar grafeno disuelto en metanol con el mismo sistema de electrohilado, dado que el grafeno se encuentra en suspensión de alcohol sin un polímero que lo conduzca el potencial aplicado funcionara como un facilitador de generación de spray éste método se ha utilizado en otras investigaciones con grafeno [40] y las condiciones para ionizar una disolución para generar spray ya ha sido estudiada por igual [41,42]. Se realizaron experimentos para encontrar las condiciones óptimas (Imagen 4.6 y Anexo A): potencial de 10K volts con una velocidad de 15 μ l/min con una distancia punta-placa de 3cm durante 10min.

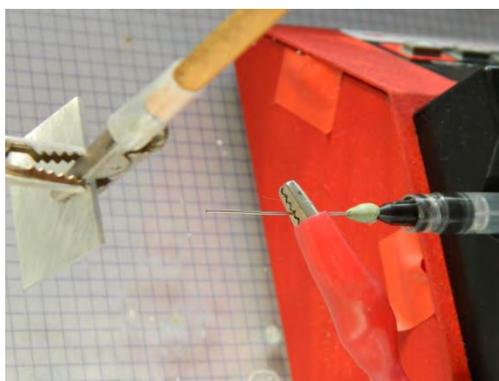


Imagen 4.6. Sistema de deposición de grafeno por electrospray

4.6. Adición de aminosilano, Chemguard® y LUDOX®

El aminosilano, el fluoropolímero Chemguard® y Ludox® fueron utilizados previamente por otros compañeros del mismo grupo de investigación, por lo que tienen condiciones previas que se han explorado [8,38]:

El aminosilano a utilizar es el 3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano que previamente fue reportado [8] como el aminosilano con mayor resistencia a la corrosión, como referencia se reduce el nombre a aminosilano 6020.

El Chemguard Fe-5000® y LUDOX® fueron reportados previamente [38] como compuestos con alta hidrofobicidad que pueden aportar una barrera química ante la corrosión.

Las disoluciones que se prepararon fueron las siguientes:

- a. Aminosilano 6020 con ácido
 - agua ácida
 - aminosilano 6020
 - agua destilada
 - agitación magnética
- b. Aminosilano 6020 sin ácido
 - aminosilano
 - agua destilada
 - agitación magnética
- c. Aminosilano : Chemguard®
 - agua ácida
 - aminosilano 6020
 - Chemguard®
 - agua destilada
 - agitación magnética
- d. LUDOX® se aplicó directamente, ya se encuentra disuelto al 40% (adquirido comercialmente)

4.6.1. Dip coating: deposición por inmersión

Se utilizó el mismo sistema de inmersión que para el sol-gel (Imagen 4.4) con la excepción de que el sistema permanece en inmersión más tiempo, esto es debido a la viscosidad de las disoluciones, al ser más viscosas tardan más tiempo en adherirse e interactuar con el metal.

Las disoluciones a usar y depositadas directamente sobre la aleación fueron las siguientes:

- i. Aminosilano 6020
- ii. Chemguard FE-5000®
- iii. Ludox®
- iv. Aminosilano 6020 con ácido
- v. Aminosilano 6020 sin ácido
- vi. Aminosilano : Chemguard® proporción 1:1

4.7. Pruebas de corrosión

Las diferentes placas que se desarrollaron a lo largo del proyecto, se prepararon para pruebas electroquímicas de la misma manera: las placas se colocan en la base de una celda de acrílico la cual tiene un anillo de goma para sellar el sistema, el electrolito se vierte en la celda se colocan los

electrodos de referencia (electrodo de sulfatos K_2SO_4 , marca Radiometer analytical), auxiliar (grafito laminar) y de trabajo (conexión directa a la placa).

Las pruebas electroquímicas se llevan a cabo en un medio salino de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , a una concentración 0.1M, las celdas se colocaron en una celda, de Faraday para disminuir la interferencia y señales parásitas (Imagen 4.7).



Imagen 4.7. 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} Hz
 - 61 lecturas por prueba
 - Amplitud: 10 mV/RMS
- ❖ Ruido electroquímico
 - Programa ACM sequencer 5.1.4
 - Lecturas: cada 0.5 segundos
 - Número de lecturas: 2048 por prueba
 - Frecuencia: 10 a 0.3 Hz
 - Medidas de potencial y corriente simultáneamente

4.8. Condiciones experimentales para DSC

Para el análisis térmico de DSC se utilizaron cápsulas de aluminio de alta pureza, las cápsulas están conformadas por una parte superior parecida a un sombrero y una inferior parecida a una cazuelilla en la que se colocan de 1 a 2 gotas del material a analizar. El material que se deposita en la cápsula se pesa y se sella con una prensa.

El equipo utiliza como blanco o referencia una capsula vacía del mismo material y sellada; ambas celdas se colocan en el lugar indicado del equipo a utilizar, se introducen las especificaciones de la muestra como peso, nombre de la muestra e intervalo de análisis. Se colocan las protecciones y sellos del equipo para iniciar el programa y se abren las llaves de gas nitrógeno. Debido a las limitaciones del equipo sólo se analizó el rango de temperatura de ambiente hasta los 350°C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, estos datos serán de utilidad para la integración en la determinación de entalpías (**anexo D**) utilizando el método de integración del área bajo la curva obtenida.

Al termino del análisis se permite que la celda llegue a temperatura ambiente de manera gradual antes de colocar la siguiente muestra.

El equipo utilizado es un 2010 DSC V4.4E con una constante K de la celda de 1.0000, el equipo se encuentra localizado en el instituto de ciencias nucleares, UNAM.

4.9. Preparación de muestras para microscopia electrónica de barrido

Las muestras de grafeno en suspensión se colocan directamente sobre el portamuestra y se espera la evaporación del alcohol. Las muestras sólidas se colocan sobre un porta-muestras con cinta doble cara.

Para la determinación y análisis de la interfaz metal-recubrimiento se recurrió a un encapsulado de la muestra en resina distribuida por Struers, Epofix Kit. Esta resina tiene bajas temperaturas de polimerización por lo que es óptima para el encapsulamiento de la muestra. La resina se compone de bisfenol-A-(epicloridina) con un peso molecular de 700g/mol y un endurecedor de trietilentetraamina en una proporción 15:2, se mezcla muy bien evitando que se generen burbujas que queden atrapadas en la resina.

Una vez endurecida la resina se procede a lijar la superficie con lijas de número 120, 220, 400, 600, 1000, 1200 y 4000; además del proceso de lijado, se pule la pieza metálica en paño utilizando alúmina con tamaño de partícula de 3µm para preparar homogéneamente la superficie para el análisis (Imagen 4.8).



Imagen 4.8 Placa de aluminio con recubrimiento embebida en resina

4.10. Medición de espesores

El equipo utilizado se calibra con la placa de aluminio y las micas proporcionadas por el mismo equipo. Las ventajas del medidor de espesores es que realiza análisis puntuales inmediatos. El equipo es Coating thickness tester marca Extech instruments modelo CG204 (Imagen 4.9).

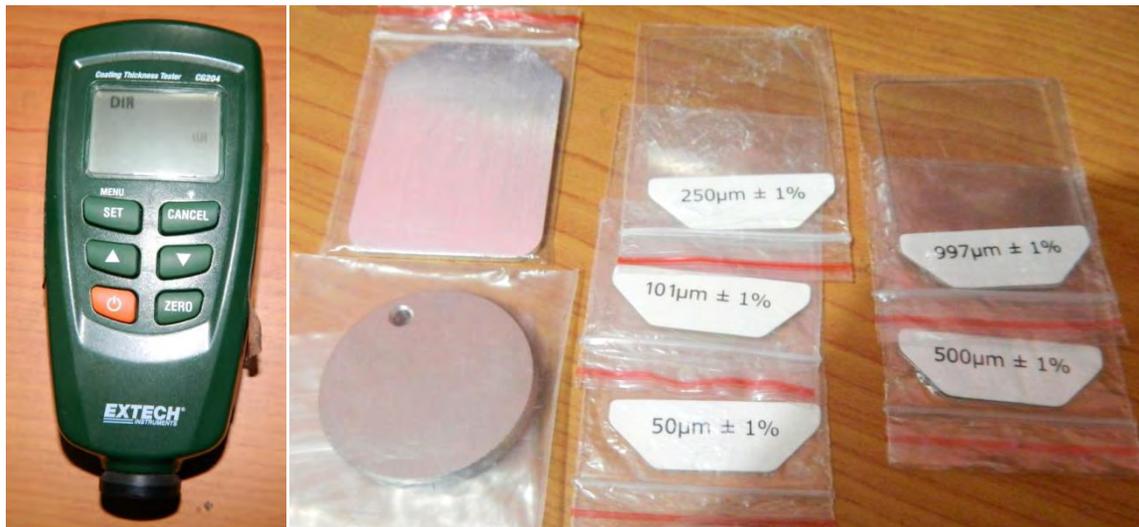


Imagen 4.9 Izquierda, medidor de espesores. Derecha, kit de calibración para materiales ferrosos y no ferrosos.

Para calibrar el equipo solo es necesario encender el equipo, acceder a menú y seleccionar calibración (linear, por espesor, a cero), el equipo indicará que mica de calibración colocar. Una vez calibrado el equipo sólo se coloca sobre el recubrimiento de manera perpendicular, el equipo emite un sonido e indica el grosor en micrómetros o milímetros según sea el caso.

Para la siguiente medida se levanta el equipo, se espera de 3 a 5 segundos mínimo para volver a colocar sobre otro o el mismo recubrimiento.

4.11 AFM: Microscopio de fuerza atómica

El análisis de rugosidad en el microscopio de fuerza atómica se realiza con la placa a analizar sobre un porta muestra con una cinta doble cara, al igual que en el MEB y se calibra el cantiléver con ayuda del programa del equipo; se introducen las medidas de análisis: 150x150 μm (22500 μm^2) y 80x80 μm (64000 μm^2).

Microscopio Raman Confocal y Fuerza Atómica

Marca: WITec

Operación en Modo Contacto

Características del Cantilever:

Constante de fuerza: 0.2N/m

Frecuencia de resonancia: 14kHz

El equipo utilizado se encuentra en el laboratorio LUCE (Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica) ubicado en las instalaciones del CCADET, UNAM.

4.12 Espectroscopía de infrarrojo, IR

Para el análisis de infrarrojo se utilizó el equipo Perkin Elmer precisely, Spectrum 100 FT-IR spectrometer ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN, UNAM).

En el caso de los sólidos se coloca la muestra sobre la ventana del espectrómetro y se ajusta el equipo para hacer contacto, para los líquidos se colocó una gota de la muestra sobre la ventanilla y se hacen las lecturas. El background de 16 barridos o línea base se determina con el disolvente utilizado en cada una de las muestras, por ejemplo: en el caso de grafeno suspendido en metanol primero se fija la línea base con el espectro del metanol para eliminar las contribuciones del disolvente y así obtener el espectro del grafeno en suspensión.

Al finalizar el análisis se exportaron los resultados a archivos TXT para ser analizados, en este caso se utilizó el programa Origin 8.0 con la herramienta de análisis de espectros.

4.13 Ángulo de contacto

El análisis de ángulo de contacto se realizó en el ICN (Instituto de Ciencias Nucleares) en equipo DSA100, drop shape analyzer DSA (analizador de forma de gota) de la compañía Krüss. El ángulo de contacto se mide utilizando la imagen de una gota sésil en los puntos de intersección entre el contorno de la gota y la proyección de la superficie.

Se colocó la placa limpia en el equipo y se dejó caer una gota de agua destilada sobre su superficie. El equipo cuenta con una cámara y software adecuado para el análisis de ángulo de contacto, se establece la línea base y los puntos de intersección del contorno de la gota para realizar el cálculo. Se realizaron análisis DSA al momento de contacto y pasados cinco minutos para observar cambios.

5 Resultados y discusión

5.1 Preparación de las placas

A lo largo de este apartado se describen a detalle los métodos de preparación y las observaciones pertinentes de los diferentes recubrimientos generados. Debido a la cantidad de dichos recubrimientos, se usará como criterio de eliminación las pruebas de impedancia electroquímica donde sea pertinente. Esto quiere decir que en base a la impedancia obtenida se eliminaron aquellos sistemas con bajas resistencias de recubrimiento ($< 100 \text{ oh-cm}^2$).

Para facilitar el análisis de los resultados, se presentan los recubrimientos separados en tres tipos de matrices: 5.1.1 los recubrimientos sin grafeno, 5.1.2 los recubrimientos que contienen grafeno y 5.1.3 los recubrimientos con grafeno depositado por electrospray.

A continuación, se abreviaban las nomenclaturas de la siguiente manera:

Al	Aluminio AA2024-T3
PVP	nanofibras de polivinilpirrolidona
A	[3-(2-aminoetilamino) propil] trimetoxisilano
Ch	Chemguard®
SG	Sol-gel híbrido
L	LUDOX®
Gf	Grafeno

5.1.1 Recubrimientos generados sin grafeno

Los siguientes recubrimientos fueron generados para observar la adhesión de las nanofibras y su interacción con aminosilano 6020 y el Chemguard®. Los recubrimientos referencia han sido previamente caracterizados y analizados [8, 30,38].

5.1.1.1 Al/PVP

El primer recubrimiento consistió en electrohilar el polímero PVP sobre el metal utilizando las condiciones mencionadas en el capítulo anterior en la sección **4.3**.

Las nanofibras depositadas en la placa metálica recubrieron por completo el sustrato, dejando una superficie homogénea de color blanquecino (Imagen 5.1). Sin embargo, la adhesión no fue óptima, ya que las nanofibras se desprendían fácilmente de la superficie dejando el metal expuesto. Debido a la débil adherencia directa al metal, esta placa no fue sometida a pruebas electroquímicas.



Imagen 5.1. Aleación aluminio AA2024-T3 con recubrimiento de PVP electrohilado.

5.1.1.2 Al/PVP/SG

El siguiente recubrimiento se preparó de la misma manera que el anterior, con la diferencia de que se adicionó un depósito por inmersión del recubrimiento sol gel al final.

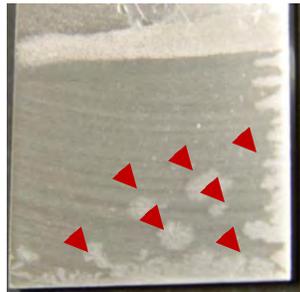


Imagen 5.2. Aleación aluminio AA2024-T3 con recubrimiento de PVP electrohilado y sol-gel.

Tampoco fue posible realizar pruebas electroquímicas. En cuanto se armó la celda electroquímica se formaron ampollas y posteriormente, estas se desprendieron. Debido a que el polímero evitó una adecuada adhesión del sol-gel. Además, se puede observar en la **imagen 5.2.**, grandes defectos superficiales que favorecieron el desprendimiento del recubrimiento (Flechas rojas). El sol-gel sólo logró adhesión en algunas zonas de la placa.

5.1.1.3 Al/A:Ch/PVP

El recubrimiento se preparó por inmersión en una disolución 1:1 de Aminosilano 6020: Chemguard® por 100 segundos. Se dejó secar el recubrimiento a temperatura ambiente, se pudo observar un ligero cambio de coloración blanquecino y al tacto tuvo una sensación jabonosa. Al adicionar el PVP, se observó que los hilos de PVP cambiaron de color y se hicieron transparentes, dejando un recubrimiento viscoso, con consistencia pegajosa que al ser sumergido en el electrolito se desprendió por lo que no se sometió a prueba electroquímica.



Imagen 5.3. Aleación aluminio AA2024-T3 con recubrimiento de aminosilano 6020: Chemguard® 1:1 y PVP electrohilado.

5.1.1.4 Al/A:Ch/PVP/sol gel

El sol-gel, parecía proporcionar un sellado al recubrimiento. Se sabe que el sol-gel tiene una porosidad innata, sin embargo, los depósitos previos sobre la superficie estaban adheridos y el aluminio presentó buena resistencia a la corrosión.

Se pudo observar que el polímero absorbió humedad y se optó por preparar un nuevo recubrimiento: **Al/A:Ch/PVPh/sol gel**, donde la **h** adicional en el **PVP** representa la hidratación del polímero previo al sol-gel, con el propósito de analizar su comportamiento. Como resultado, se observó la homogeneidad y la falta de defectos en ambos recubrimientos.



Imagen 5.4. Aleación aluminio AA2024-T3 con recubrimiento de aminosilano 6020: Chemguard® 1:1, PVP electrohilado y sol-gel (izq.), mismo recubrimiento con PVP hidratado intencionalmente (der).

5.1.1.5 Al/LUDOX®

El compuesto LUDOX®, consistió en una suspensión de sílice (SiO₂) al 40% en peso en agua. Se adicionó dicho compuesto por tener una estructura similar a la del recubrimiento sol-gel, con el propósito de adherir mejor el recubrimiento al metal y con ello, mejorar la barrera físico-química del recubrimiento. Al igual que los recubrimientos pasados, se probó con el metal expuesto, después con PVP y al final con PVP y sol-gel híbrido. En los tres casos el LUDOX® fue incompatible, ya que al secarse formó cristales en forma de agujas, que además de dañar la superficie metálica, generaron imperfecciones en las superficies del PVP y el sol-gel, formando una superficie quebradiza (Imagen 5.5). Por estas razones, se decidió no explorar en recubrimientos usando LUDOX® directamente. Es probable que alguna reacción química, por ejemplo, la formación y precipitación de cristales de óxido de silicio, genere los cristales observados.



Imagen 5.5. De izquierda a derecha: 1) aluminio AA2024-T3 con LUDOX®, 2) aluminio AA2024-T3 con LUDOX®

5.1.2 Recubrimientos generados con grafeno

5.1.2.1 Al/PVP Gf 3%

Para generar el recubrimiento se modificó la disolución de PVP en metanol. Se adicionó grafeno en el metanol. La variación en la concentración del polímero no afectó las condiciones de electrohilado, por lo que se procedió a electrohilar la nueva disolución sobre una placa limpia de la aleación AA2024-T3.

El resultado fue un cambio de coloración en las fibras de PVP de color blanco a un color grisáceo. Se mantuvieron las propiedades del PVP analizadas con anterioridad, es decir, el sistema no se adhirió adecuadamente a la superficie metálica. Éstos resultados sugieren que las hojuelas de grafeno que se dispersaron de manera homogénea en las fibras, una vez electrohiladas las fibras no se disolvieron nuevamente, pero se hidrataron con gran facilidad y se adhirieron mejor a la superficie al hidratarse.

Para la hidratación de las fibras se colocaron las placas electrohiladas en la periferia de un vaso de precipitados con agua destilada hirviendo durante 5 segundos. En caso de mantener la placa durante un periodo de tiempo mayor o demasiado cerca a la fuente de calor las fibras se queman, contraen y se desprenden por completo de la placa de aluminio.

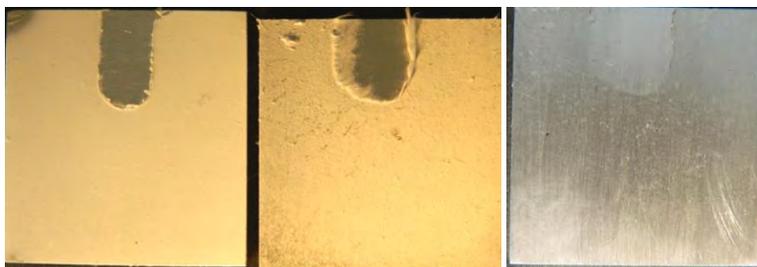


Imagen 5.6 De izquierda a derecha: 1) aluminio AA2024-T3 con PVP, 2) aluminio AA2024-T3 con PVP y grafeno 3%, 3) aluminio AA2024-T3 con PVP y grafeno 3%, hidratado.

5.1.2.2 Al/PVP Gf 3%/SG

Al depositar el sol-gel sobre la capa de PVP electrohilado éste se hidrató, dejando un recubrimiento transparente. Se obtuvo una superficie homogénea y sin imperfecciones visibles. Este recubrimiento se sometió a pruebas electroquímicas y se analizará más adelante al ser comparado con otros recubrimientos.



Imagen 5.7. Aluminio AA2024-T3 con PVP, grafeno 3% y sol gel híbrido.

5.1.2.3 Al/A sin ácido/PVP Gf 3%/SG

El aminosilano 6020, fue utilizado en otro proyecto de investigación [8] siendo la inmersión directa de la placa seguida de una inmersión en sol-gel y tratamiento térmico como el mejor resultado en esa línea de investigación. Fue comprobado, que la mínima inmersión directa del aminosilano funcionalizado con ácido, corroyó la superficie del metal. Una vez iniciado el proceso de picadura, la corrosión podría extenderse en el material con relativa facilidad, a menos que el recubrimiento sol-gel (anclado por los silanos) hubiera sellado de manera hermética la superficie. Por tal motivo, se tomó la decisión de probar los recubrimientos finales con y sin ácido en el aminosilano. Teniendo como objetivo, poder observar si la mínima concentración de ácido alteraba positiva o negativamente la corrosión de la aleación.

Se inició con un recubrimiento de aminosilano sin ácido, de la misma manera en que se ha aplicado en los recubrimientos pasados. Esto quiere decir, que se depositaron fibras de PVP dopado con grafeno y sellado con sol-gel (Imagen 5.8). La placa parecía ser lo suficientemente estable para ser sometida a prueba electroquímica, pero al contacto con el electrolito se formaron ampollas y se desprende de la superficie por lo que no es posible realizar EIS.

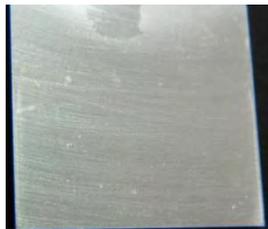


Imagen 5.8. AA2024-T3 con aminosilano sin ácido, PVP, grafeno 3% y sol gel híbrido

5.1.2.4 Al/A con ácido/PVP Gf 3%/SG

El siguiente recubrimiento se preparó con la disolución de aminosilano 6020 con ácido presentado en el apartado 4.6 inciso a del capítulo de metodología experimental. El electrohilado y deposición de sol-gel se mantuvieron con la misma metodología. Ambas placas se observaron bastante similares entre sí y fueron sometidas a pruebas electroquímicas para analizar el efecto del ácido en el aminosilano (imagen 5.9).



Imagen 5.9. AA2024-T3 con aminosilano con ácido, PVP, grafeno 3% y sol gel híbrido.

5.1.2.5 Al/A sin ácido/PVP Gf 3% h in/SG

La placa se sumerge en aminosilano sin ácido para después electrohilar PVP con 3% de grafeno que se hidrata inmediatamente; como último paso se deposita el sol-gel y se somete a su respectivo tratamiento térmico.

Adicionalmente al efecto de la concentración del ácido en el aminosilano, se confirmó que la hidratación de las fibras de PVP favoreció la adhesión del recubrimiento y, por tanto, propició una mayor resistencia a la corrosión. Se prepararon los recubrimientos 5.1.2.3 y 5.1.2.4, hidratando intencionalmente las fibras de PVP dopadas con grafeno. La hidratación de las fibras se realizó con agua bidestilada de la misma manera que se especificó en el punto 5.1.2.1. El recubrimiento será comparado más adelante con otros recubrimientos en pruebas de impedancia electroquímica.

5.1.2.6 Al/A con ácido/PVP Gf 3% h in/SG

Se prosiguió con un recubrimiento de inmersión en aminosilano 6020 con ácido, electrohilado de PVP dopado al 3% con grafeno e hidratado inmediatamente, de manera intencional, después del electrohilado para finalizar con una capa de sol-gel híbrido. El recubrimiento se sumergió en electrolito para realizar la respectiva prueba electroquímica, pero se ampolla y desprende de la superficie por lo que se elimina de las pruebas de EIS.

5.1.2.7 Al/A sin ácido /PVP Gf 3% h 24/SG y Al/A con ac/PVP Gf 3% h 24/SG/ Ch

Con la intención de conocer la importancia de hidratar las fibras de PVP y aumentar su adherencia, se generaron también dos recubrimientos más. Estos recubrimientos se dejaron reposar por 24hrs en un desecador, con el fin de evitar que absorbieran humedad del ambiente. Fueron rehidratados con vapor de agua como se mencionó en el punto 5.1.2.5. Se comprobó que este procedimiento no fue favorable, ya que ambos recubrimientos se desprendieron en hojuelas y no aportaron adhesión alguna (Imagen 5.10).

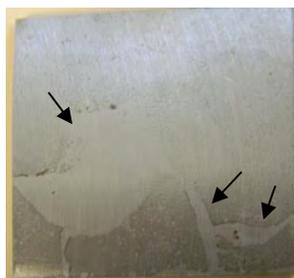


Imagen 5.10. Placa Al/A sin ácido /PVP Gf 3% h 24/SG con hidratación después de 24hrs. Las flechas negras indican desprendimiento de hojuelas de PVP.

El resultado anterior indica que el PVP, recién electrohilado, tiene propiedades diferentes al PVP que se deja reposar durante 24hrs antes de hidratarlo. Este fenómeno se explica de la siguiente manera: el polímero recién electrohilado contenía en su estructura moléculas del disolvente metanol y al hidratar estas fibras, el metanol debió ser desplazado por moléculas de agua. Las interacciones químicas cambian de un grupo hidroxilo a moléculas de agua, aún y cuando ambas moléculas son polares, una pequeña diferencia de polaridad puede tener un afecto importante en el polímero como se demostró con este recubrimiento. La placa se colocó en un desecador, las moléculas de metanol restantes salieron de la estructura de la placa, dejando un polímero más rígido que al intentar rehidratar se desprendió en hojuelas. Evidentemente estos recubrimientos fueron descartados.

5.1.2.8 Al/A sin ácido /PVP Gf 3% h in/SG/ Ch

Con el fin de observar el efecto del orden de los factores se generó el siguiente recubrimiento, preparado exactamente de la misma manera que el recubrimiento 5.1.2.6. Con la única diferencia que al final se realizó una deposición de Chemguard® por inmersión a una velocidad de 100mm/min por un tiempo de 100 segundos en el compuesto. El recubrimiento será comparado más adelante con otros recubrimientos en pruebas de impedancia electroquímica.

5.1.2.9 Al/Ch/PVP Gf 3% /SG

Los siguientes recubrimientos intercambian el orden de los factores, siendo ahora el Chemguard® el primer compuesto en depositarse en la superficie metálica, seguido del electrohilado de las fibras de PVP con grafeno y por último, una capa de sol-gel híbrido. Los resultados de impedancia serán comparados más adelante.

El Chemguard® a diferencia del aminosilano, dejó residuos blanquecinos fácilmente visibles y una superficie viscosa. Se debe señalar que esta consistencia ayudó a fijar las fibras de PVP sin hidratarlas.

5.1.2.10 Al/Ch/A sin ácido /PVP Gf 3% /SG y Al/ A con ácido / Ch /PVP Gf 3% /SG

Una vez que se conocieron los efectos individuales del Chemguard® y del aminosilano en la superficie metálica se intentó combinar las propiedades y beneficios de ambos, cambiando la

disolución 1:1 Chemguard®:aminosilano por una deposición por pasos, comenzando con Chemguard®. Haciendo evidente la incompatibilidad de los compuestos anteriores. Ya que aún en pequeñas cantidades se repelen. Debido a que al entrar en contacto el Chemguard® y el aminosilano, se formó una nata viscosa que se escurrió en la placa.

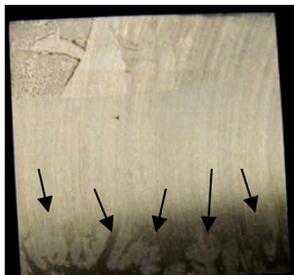


Imagen 5.11. Recubrimiento Al/Ch/A con ac/PVP Gf 3% /SG, las flechas denotan escurrimientos y huecos en el recubrimiento.

Para verificar que la repulsión de los compuestos ocurría de otras formas se repitieron las disoluciones 1:1 Chemguard®:aminosilano y se observó por 3 días.

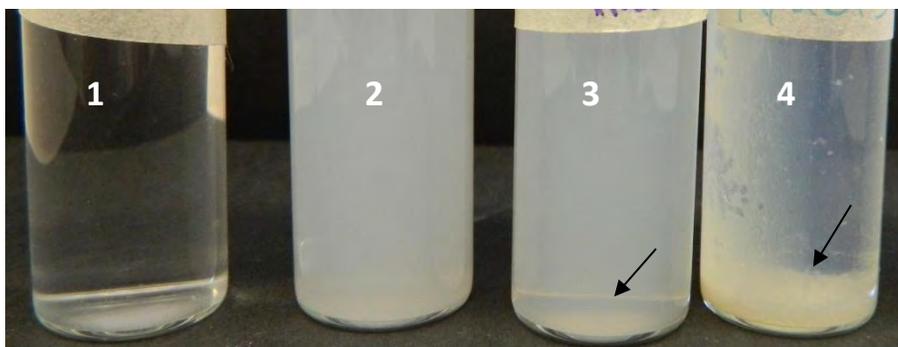


Imagen 5.12. De izquierda a derecha 1) aminosilano sin ácido, 2) disolución Chemguard®, 3) 1:1 aminosilano: Chemguard® sin ácido, 4) 1:1 aminosilano: Chemguard® con ácido

Con los resultados obtenidos se puede concluir que el ácido acelera de manera drástica la polimerización del aminosilano, aún y cuando es una reacción necesaria para anclar el silano a la superficie metálica y posteriormente, a cualquier otro compuesto. Es una reacción que afecta al Chemguard®. Estructuralmente el Chemguard® es un fluoro surfactante ácido, que al contacto con el aminosilano inicia una reacción acelerada y de precipitación, como se observa en el vial no. 4. Inclusive sin la adición de ácido a la disolución, se observa que el Chemguard® reaccionó con el aminosilano depositándose en el fondo del vial no. 3.

5.1.2.11 Al/ A:Ch sin ácido / PVP Gf 3% /SG

Considerando los resultados anteriores, las disoluciones de aminosilano con Chemguard® se prepararon al momento y sin ácido. Esta metodología derivada de observaciones previas, permitió una mejor adhesión entre el polímero PVP con el metal, evitando que se desprendiera, pero aún se observan defectos en la superficie (Imagen 5.13). No hubo hidratación del PVP.

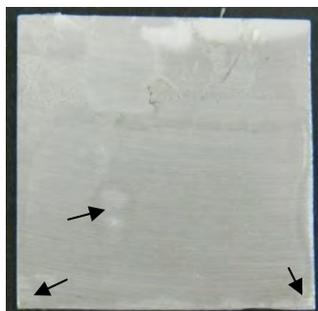


Imagen 5.13. Placa con recubrimiento Al/ A:Ch sin ac/ PVP Gf 3% /SG con pocos defectos.

Sin la hidratación de las fibras el polímero presentó algunas imperfecciones superficiales, se formaron huecos. Sin embargo, estos defectos fueron significativamente menores que las placas previamente presentadas, exhibiendo preferenciales en los bordes de la placa. Estos defectos en los bordes se explican por la contracción del recubrimiento de PVP al ser sumergido en el sol-gel.

5.1.2.12 Al/ A:Ch sin ácido / PVP Gf 3% h 24/SG

De nuevo se esperó durante 24hrs la rehidratación con la disolución de 1:1 aminosilano: Chemguard® sin ácido y a diferencia de la placa **5.1.2.7** el polímero no se cayó en hojuelas ni se contrajo drásticamente. Fue posible colocar una capa de sol-gel, con algunos defectos en superficie en los bordes de las placas como se observa en la Imagen 5.14.

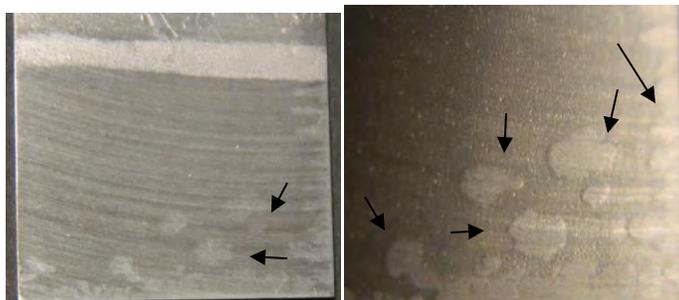


Imagen 5.14. Izq. Aluminio con disolución 1:1 aminosilano: Chemguard® sin ácido, PVP grafeno 3% y sol-gel. Der. Ampliación de los defectos superficiales.

5.1.2.13 Al/ A:Ch sin ácido / PVP Gf 3%h in /SG

Este recubrimiento se preparó de la misma manera que el recubrimiento **5.1.2.12** y se hidrató inmediatamente el PVP. Se obtuvo siguiente resultado: (imagen 5.14)



Imagen 5.15. Aluminio con disolución 1:1 aminosilano: Chemguard® sin ácido, PVP grafeno 3% hidratado inmediatamente y sol-gel

El recubrimiento se observó homogéneo y sin porosidades en las orillas de la placa; al cambiar la adición, la disolución de aminosilano:Chemguard® se logró una deposición exitosa por dip coating sin la precipitación del aminosilano. El aminosilano promovió la adhesión, el Chemguard® ayudó a repeler las disoluciones acuosas y el PVP junto con el grafeno funcionó como barrera físico-química. El recubrimiento será comparado más adelante con otros recubrimientos en pruebas de impedancia electroquímica.

5.1.2.14 Al/ A:Ch sin ácido / PVP Gf 3%h p /SG

En el siguiente recubrimiento, se sometió el polímero PVP dopado con grafeno a una hidratación prolongada. Después de un día de reposo en el desecador, inclusive con una temperatura menor a 80°C del baño de agua, el polímero se contrajo drásticamente y cambió de coloración de grisáceo a negro. El cambio de coloración fue propiciado por la acumulación de grafeno en la contracción del polímero.

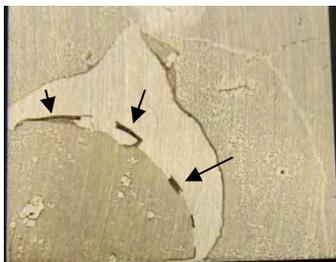


Imagen 5.16. Aluminio con disolución 1:1 aminosilano: Chemguard® sin ácido, PVP grafeno 3% con hidratación prolongada y sol-gel, flechas indican acumulación de grafeno.

5.1.3 Recubrimientos generados con grafeno depositado por electrospray

En el apartado 5.1.2, se utilizó una matriz de polímero PVP para contener las hojuelas de grafeno. Con la intención de aumentar la concentración de grafeno, se realizaron dos disoluciones más de PVP con grafeno con una concentración de 6% y 8% pero la viscosidad aumentó considerablemente, lo que evitó integrar el polímero de manera exitosa pues a mayor densidad el potencial a utilizar aumenta y se corre el riesgo de descargas eléctricas.

Se han reportado suspensiones de grafeno en artículos [23,30] en diferentes disoluciones y proporciones. Estas suspensiones de grafeno son conductoras, por sí mismas, por contener grandes cantidades de hojuelas de grafeno. Incluso, estas hojuelas son contenidas por un disolvente no

electrolítico como es el metanol. Las propiedades conductoras del grafeno permitieron aumentar la cantidad de éste en el recubrimiento ya que se depositó la suspensión de grafeno directamente sobre la placa de aluminio, utilizando el recubrimiento de electrohilado. La optimización del proceso de deposición por electro spray con potencial se presenta en el apartado **AA.3** del **Anexo A**.

5.1.3.1 Al/Gf

Los primeros resultados obtenidos, consisten en la comparación que se hizo de las placas de la aleación de aluminio con y sin grafeno depositado por electro spray (Imagen 5.17).



Imagen 5.17. A) Aleación AA2024-T3 y B) Aleación AA2024-T3 con Grafeno depositado por electro spray por 40min.

Se observa un cambio de coloración notable en la placa con grafeno. El grafeno depositado se adhirió a toda la superficie y no se desprendió fácilmente al tacto. Una vez que se comprobó la capacidad de depositar directamente el grafeno a las placas, se procedió a generar una matriz de recubrimientos por este método; no se realizó análisis electroquímico de ésta placa, los enlaces con el aluminio son de carácter débil, es necesario un factor secundario que ancle el grafeno a la superficie o lo encapsule en el recubrimiento.

5.1.3.2 Al/Gf/SG

El grafeno al ser una capa monoatómica de carbono y carente de grupos funcionales, puede interactuar con el metal debido a sus propiedades similares al enlace metálico. Pero estas propiedades produjeron repulsión con la interacción del sol-gel, ya que se observaron grandes imperfecciones superficiales (Imagen 5.18).

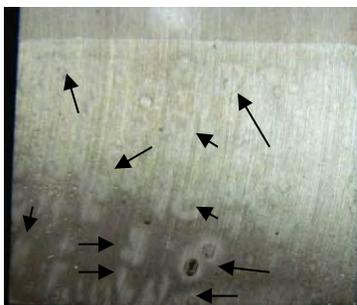


Imagen 5.18 AA2024-T3 con grafeno depositado por electro spray y sol-gel, flechas indican defectos.

5.1.3.3 Al/Gf/PVPh/SG

El polímero PVP ha demostrado ser compatible con el grafeno. Después de depositar el grafeno por electro spray se utilizó el electrohilado de PVP y posteriormente, fue hidratado para una mejor adhesión. También se realizó una deposición de sol-gel.



Imagen 5.19 AA2024-T3 con grafeno depositado por electro spray, PVP hidratado y sol-gel.

El recubrimiento no mostró defectos superficiales importantes las manchas parecen indicar lo contrario, pero sólo resultó en un efecto de color. Si se observa con atención se podrá notar que la placa parece que se escurrió un poco, esto se debió seguramente al exceso del grafeno en el polímero. Aun así, el grafeno no se desprendió por completo de la superficie metálica logrando un recubrimiento homogéneo pero cuando se sumergió en el electrolito se desprendió.

5.1.3.4 Al/PVPh/Gf/SG

Alterando el orden de los factores, se realizó una deposición de grafeno directamente sobre el polímero electrohilado. El cambio de coloración no fue tan evidente como en el recubrimiento **5.1.3.1** y las fibras absorbieron positivamente las hojuelas de grafeno y, a diferencia de los recubrimientos del apartado **5.1.2**, al hidratarse el polímero no perdió la coloración grisácea. El recubrimiento se sometió a pruebas electroquímicas.



Imagen 5.20 AA2024-T3 con PVP hidratado, grafeno depositado por electro-spray y sol-gel.

5.1.3.5 Al/A/Gf/SG

El recubrimiento generado con aminosilano, como promotor de la adhesión, no afectó de manera considerable la adhesión entre el grafeno y la placa de aluminio. Además de que la superficie no presentó defectos superficiales visibles (Imagen 5.21). Se sometió éste recubrimiento a pruebas electroquímicas.

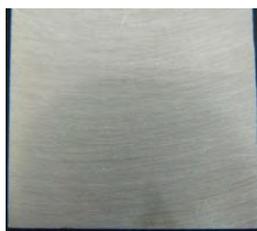


Imagen 5.21 AA2024-T3 con aminosilano, grafeno depositado por electro-spray y sol-gel.

5.1.3.6 Al/A/Gf/PVPh/SG

Fue modificado el orden de los factores para observar su efecto en la generación del recubrimiento. El polímero fue electrohilado después de la deposición del grafeno con el aminosilano. El polímero se tornó un poco opaco, pero el recubrimiento no presentó defectos superficiales a la vista. Posteriormente, esta placa se sometió a pruebas electroquímicas.



Imagen 5.22 AA2024-T3 con aminosilano, grafeno depositado por electro-spray, PVP hidratado y sol-gel.

5.1.3.7 Al/A/PVPh/Gf/SG

Utilizando el aminosilano como promotor de adhesión, se electrohiló el polímero PVP y se hidrató con vapor de agua para promover mayor adhesión. El grafeno se depositó sobre el polímero y al final se colocó el sol-gel.



Imagen 5.23 AA2024-T3 con aminosilano, PVP hidratado, grafeno depositado por electrospray y sol-gel.

5.1.3.8 Al/Gf/A/PVPh/SG

Este recubrimiento se generó con grafeno **depositado por electrospray** y posteriormente se hizo un depósito de aminosilano por dip coating, pero el grafeno se escurrió sobre la placa. El grafeno no se desprendió por completo lo que indicó su alta afinidad con el metal. El PVP se depositó por electrohilado y finalmente, se hidrató con una capa del sol-gel.



Imagen 5.24 AA2024-T3 grafeno depositado por electrospray, aminosilano, PVP hidratado y sol-gel.

5.1.3.9 Al/Gf/A/SG

Este último recubrimiento, fue una variación del recubrimiento **5.1.3.5.** y se preparó de la siguiente manera: grafeno y aminosilano. Se observó la falta de variaciones importantes superficiales en el recubrimiento, por lo que se procedió a las pruebas electroquímicas de impedancia para la separación de placas.



Imagen 5.25 AA2024-T3 grafeno depositado por electro-spray, aminosilano y sol-gel.

Para facilitar el estudio de los métodos empleados, se resume en la siguiente tabla los efectos de la inmersión en electrolito, defectos superficiales importantes y se indican los sistemas sometidos a pruebas electroquímicas (EIS), **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1. Resumen de los sistemas generados

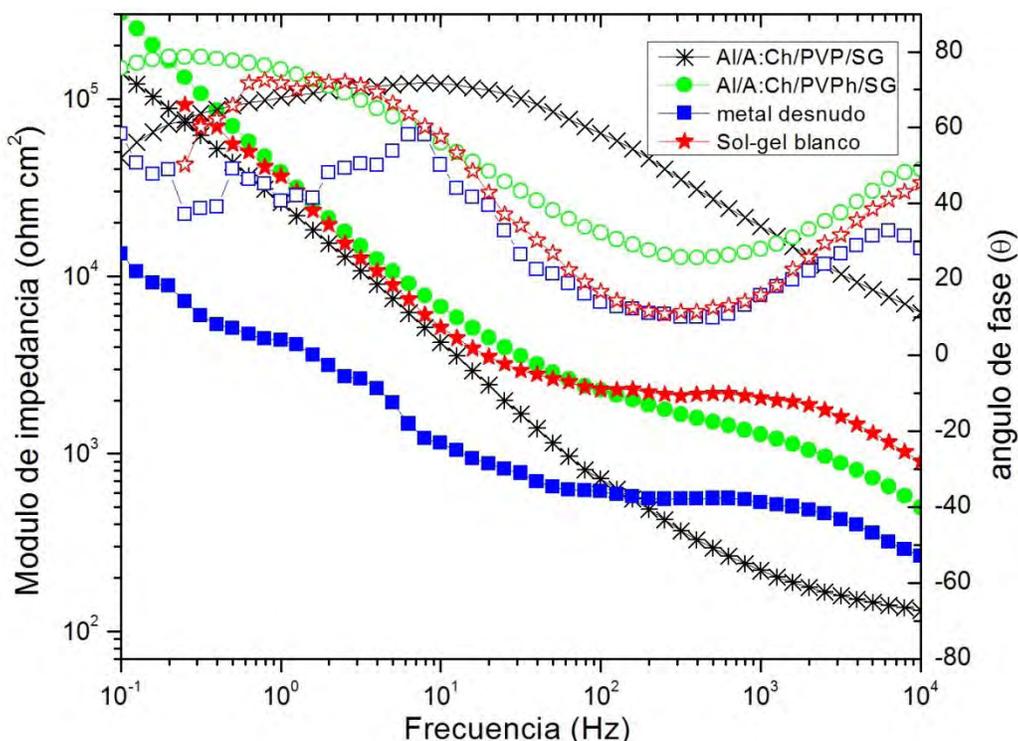
5.1.1 Recubrimientos generados sin grafeno	
5.1.1.1 Al/PVP	↓ Poca adherencia
5.1.1.2 Al/PVP/SG	↓ Defectos superficiales importantes
5.1.1.3 Al/A:Ch/PVP	↓ Se desprende al sumergirse en electrolito
5.1.1.4 Al/A:Ch/PVP/sol gel	↑ EIS
5.1.1.5 Al/LUDOX®	↓ Forma cristales en la superficie
5.1.2 Recubrimientos generados con grafeno	
5.1.2.1 Al/PVP Gf 3%	↓ Se desprende al sumergirse en electrolito
5.1.2.2 Al/PVP Gf 3%/SG	↑ EIS
5.1.2.3 Al/A sin ácido/PVP Gf 3%/SG	↓ Se desprende al sumergirse en electrolito
5.1.2.4 Al/A con ácido/PVP Gf 3%/SG	↑ EIS
5.1.2.5 Al/A sin ácido/PVP Gf 3% h in/SG	↓ Se desprende al sumergirse en electrolito
5.1.2.6 Al/A con ácido/PVP Gf 3% h in/SG	↓ Se desprende al sumergirse en electrolito
5.1.2.7 Al/A sin ácido /PVP Gf 3% h 24/SG y Al/A con ac/PVP Gf 3% h 24/SG/ Ch	↓ El recubrimiento se fractura y desprende
5.1.2.8 Al/A sin ácido /PVP Gf 3% h in/SG/ Ch	↓ Se desprende al sumergirse en electrolito
5.1.2.9 Al/Ch/PVP Gf 3% /SG	EIS
5.1.2.10 Al/Ch/A sin ácido /PVP Gf 3% /SG y Al/ A con ácido / Ch /PVP Gf 3% /SG	↓ Incompatibilidad Chemguard: aminosilano
5.1.2.11 Al/ A:Ch sin ácido / PVP Gf 3% /SG	↓ Defectos superficiales, contracción de recubrimiento

5.1.2.12 Al/ A:Ch sin ácido / PVP Gf 3% h 24/SG	↓ Defectos superficiales importantes
5.1.2.13 Al/ A:Ch sin ácido / PVP Gf 3%h in /SG	↑ EIS
5.1.2.14 Al/ A:Ch sin ácido / PVP Gf 3%h p /SG	↓ Defectos superficiales, contracción de recubrimiento
5.1.3 Recubrimientos generados con grafeno depositado por electrospray	
5.1.3.1 Al/Gf	↓ Se desprende al sumergirse por 5min en el electrolito
5.1.3.2 Al/Gf/SG	↓ Defectos superficiales importantes
5.1.3.3 Al/Gf/PVPh/SG	↓ Se desprende al sumergirse en electrolito
5.1.3.4 Al/PVPh/Gf/SG	↑ EIS
5.1.3.5 Al/A/Gf/SG	↑ EIS
5.1.3.6 Al/A/Gf/PVPh/SG	↑ EIS
5.1.3.7 Al/A/PVPh/Gf/SG	↑ EIS
5.1.3.8 Al/Gf/A/PVPh/SG	↑ EIS
5.1.3.9 Al/Gf/A/SG	↑ EIS
↓ Sistema descartado	
↑ Sistema resistente y evaluado por espectroscopía de impedancia electroquímica	

5.2 Pruebas de impedancia

De los recubrimientos generados en el punto anterior **5.1.3**, los recubrimientos con pocos o nulos defectos superficiales importantes fueron sometidos a pruebas de impedancia electroquímica. Seleccionando los mejores recubrimientos de protección anticorrosiva. Las impedancias presentadas en este apartado corresponden a 0hrs. Es decir, se realizó la medida electroquímica dentro de los siguientes 30min a armarse el método. Los resultados generales de tiempo de cada recubrimiento se presentan en el **Anexo B**.

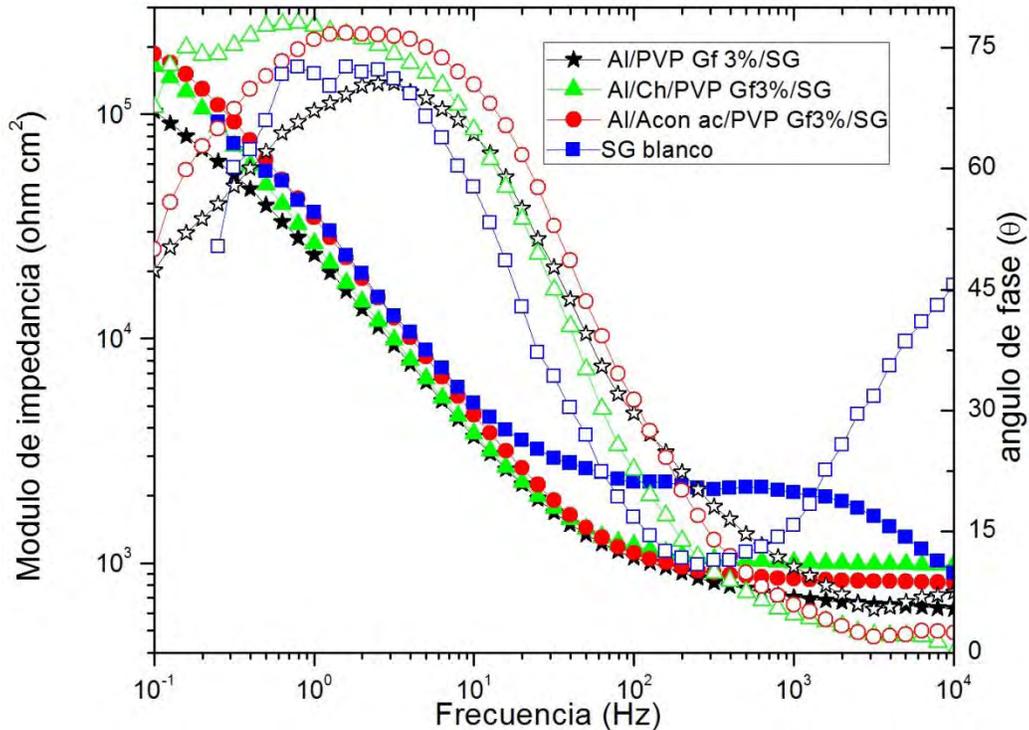
Los recubrimientos se muestran en comparación con el blanco, que consiste en la aleación AA2020-T3 con sol-gel híbrido. Las condiciones de medición se especifican en el capítulo de “*Metodología experimental*”, en el apartado **4.7** en las pruebas de corrosión.



Gráfica 5.1. Recubrimientos sin grafeno. Diagrama de Bode: módulo de impedancia (íconos sólidos) y ángulo de fase (íconos vacíos).

En la **Gráfica 5.1**, se comparan los recubrimientos sin grafeno. Se observa en la gráfica, el metal expuesto tiene bajos módulos de impedancia tanto a altas como a bajas frecuencias. El recubrimiento de Sol-gel blanco híbrido, mejora significativamente la resistencia del metal a la corrosión. El recubrimiento **5.1.1.4 (Al/A:Ch/PVP/sol gel)**, se generó dos veces: con y sin hidratar el polímero PVP, antes de depositar el sol-gel. Ambas placas tienen una apariencia homogénea pero la impedancia hace evidentes las diferencias entre estos recubrimientos. El recubrimiento sin hidratar tiene un bajo módulo de impedancia a altas frecuencias, pero aumenta a bajas frecuencias lo cual sugiere que el depósito de aminosilano: Chemguard®, tiene los efectos protectores que se esperaban. La contraparte de este recubrimiento es la baja adherencia del polímero PVP sin hidratar con el sol-gel lo cual provocó el desprendimiento del recubrimiento. Dando como resultado, módulos de impedancia mejores que las referencias de metal expuesto y SG blanco.

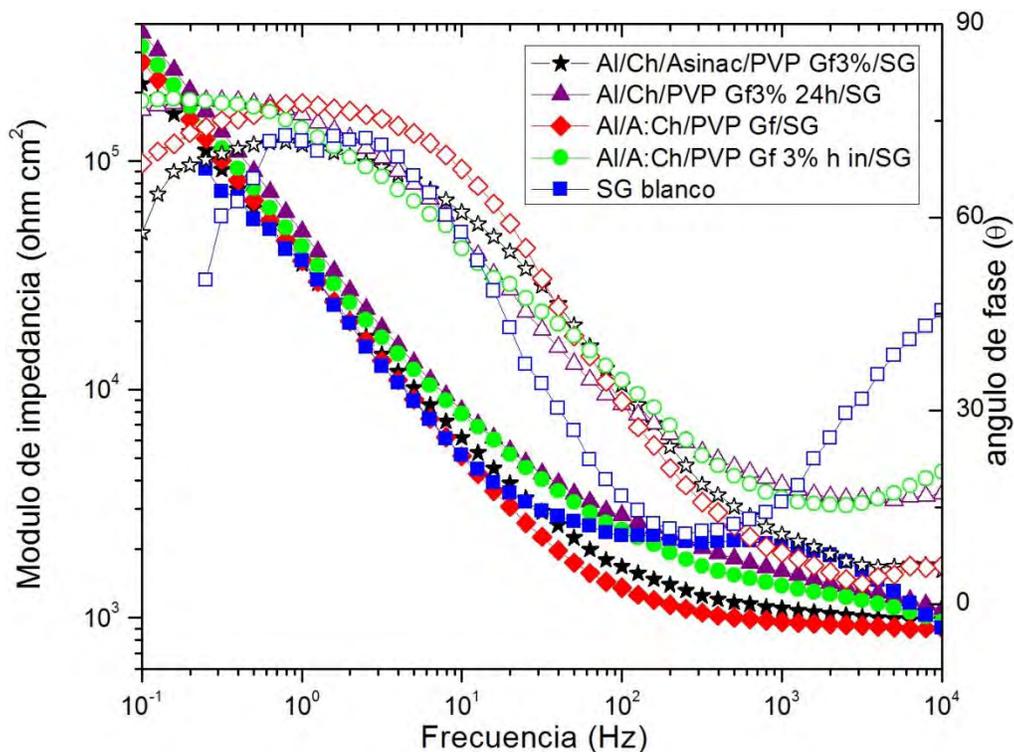
El segundo recubrimiento fue hidratado antes de someterlo a la deposición de sol-gel híbrido. Después de haberse observado que el polímero absorbe con facilidad la humedad ambiental. Para el recubrimiento se repitió el procedimiento con una hidratación intencional con vapor de agua. La diferencia en los módulos de impedancia es evidente. Al hidratar el polímero se aumenta la adhesión con el sol-gel incrementando su módulo de impedancia. Aunque no tanto, como la referencia sol-gel blanco, pero considerablemente mayor que el metal expuesto (casi una década de diferencia). A partir de una frecuencia de 10^2 Hz hasta 10^{-1} Hz, el módulo de impedancia del recubrimiento es mayor a la referencia de sol-gel blanco. Esto indica los efectos protectores de la disolución aminosilano:Chemguard®.



Gráfica 5.2. Recubrimientos con grafeno en PVP. Diagrama de Bode: módulo de impedancia (íconos sólidos) y ángulo de fase (íconos vacíos).

La **Gráfica 5.2**, contiene las impedancias comparativas de tres de los recubrimientos generados con el polímero PVP dopado con grafeno al 3%. En primera instancia, se debe mencionar que ninguno de estos tres recubrimientos (**5.1.2.2**, **5.1.2.4** y **5.1.2.9**), tienen módulos de impedancia mayores a los observados en el blanco de sol-gel en el intervalo de 10^0 hasta 10^4 Hz. Donde se puede medir la respuesta del recubrimiento. El único intervalo donde la impedancia de estos recubrimientos es mayor a la del sol-gel blanco, es en frecuencias de 10^{-1} a 10^0 Hz. Lo que indica que tanto el aminosilano (círculo rojo) y el Chemguard® (triángulo verde), siendo las primeras barreras químicas del recubrimiento, cumplen con la función de repeler al electrolito. Hay que tomar en cuenta la poca cantidad de aminosilano y Chemguard®, incorporada en la superficie en una concentración en ambos de 0.15mL en 15mL y que sólo estuvo en inmersión durante 100s.

Otro aspecto a considerar en estas muestras es que el polímero dopado no se hidrató después de depositarse. Esto explica los bajos módulos de impedancia y los ángulos de fase bajos obtenidos a altas frecuencias. Dado que ninguno de estos tres recubrimientos pudo superar la protección generada por el blanco sol-gel, se procede a descartar estos recubrimientos.

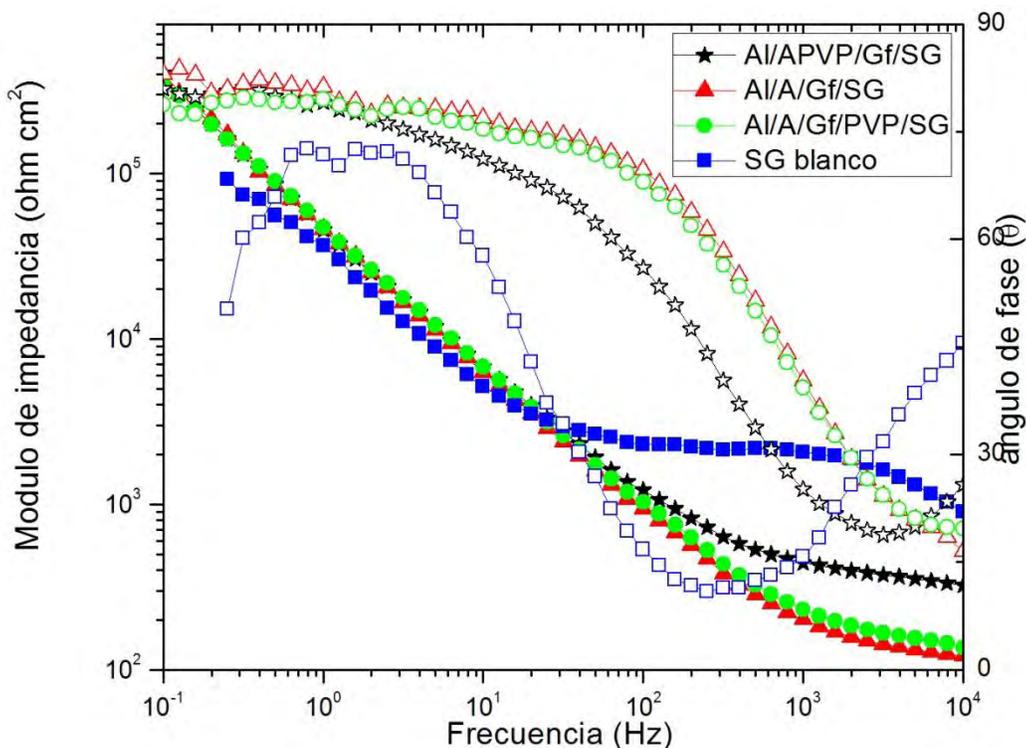


Gráfica 5.3. Recubrimientos con grafeno en PVP. Diagrama de Bode: módulo de impedancia (íconos sólidos) y ángulo de fase (íconos vacíos)

En la **Gráfica 5.3.**, se encuentran el resto de los recubrimientos con grafeno en PVP. Localizados en dos gráficas para facilitar su análisis. Se examinan los recubrimientos: **5.1.2.9, 5.1.2.10 (con y sin ácido), 5.1.2.11 y 5.1.2.13.**

Es importante mencionar que la placa **5.1.2.10 con ácido**, no se presenta en el análisis debido al contacto con el electrolito. En dicho electrolito se generaron ampollas que derivaron en el desprendimiento del recubrimiento antes de poder hacer alguna medida. Lo cual confirma la hipótesis de que el ácido añadido al aminosilano propicia las reacciones de corrosión y acelera el deterioro del recubrimiento.

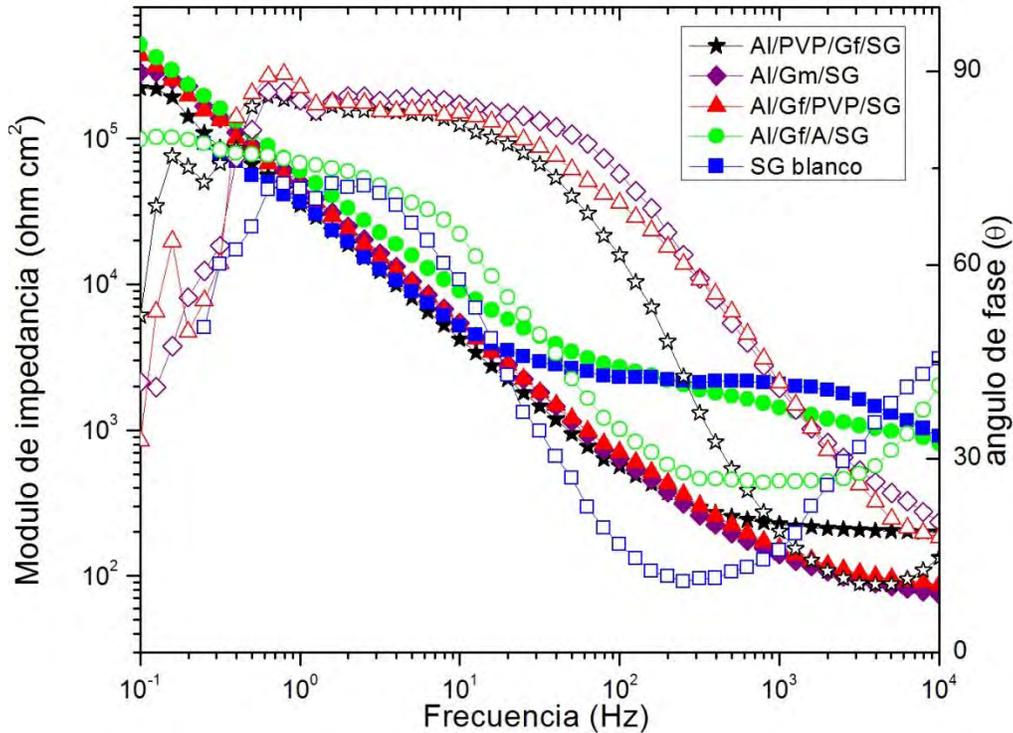
De la **gráfica 5.3.**, se observan los cuatro recubrimientos superando la referencia SG blanco en el intervalo de 10^{-1} a 10^1 Hz. Lo que indica que el “efecto barrera” del sistema total brinda protección a la corrosión del sustrato, sin importar el orden en el que se apliquen. Al comparar los recubrimientos con hidratación (morado y verde), contra aquellos que no fueron hidratados (negro y rojo) en el intervalo de 10^2 a 10^4 Hz. Correspondientes a las zonas más superficiales del recubrimiento. Se observa un claro aumento de módulo de impedancia y ángulo de fase, lo que corrobora el efecto de la hidratación en las fibras de PVP. Este aumento es ligeramente superior al blanco.



Gráfica 5.4. Recubrimientos con grafeno depositado por electrospray. Diagrama de Bode: módulo de impedancia (íconos sólidos) y ángulo de fase (íconos vacíos).

En la **Gráfica 5.4.**, se muestran los recubrimientos **5.1.3.5** al **5.1.3.7**. Se observa que los 3 recubrimientos con aminosilano, superan el módulo de impedancia del recubrimiento blanco en el intervalo de 10^{-1} a 10^1 Hz, pero no en el transcurso de 10^2 a 10^4 Hz. El aminosilano funciona como barrera química, pero no se ha logrado ligar el PVP y grafeno en una sola matriz para obtener un recubrimiento compacto que tenga altos módulos de impedancia en todo el intervalo de prueba. De los tres recubrimientos presentados, se observa que el recubrimiento **5.1.3.7 (Al/A/PVP/Gf/SG)** es el que supera a los otros 2 recubrimientos. Sin embargo, no compite con el recubrimiento blanco.

La **Gráfica 5.5.**, contiene los resultados de impedancia de las muestras: **5.1.3.4**, **5.1.3.5**, **5.1.3.8** y **5.1.3.9**, agrupando los recubrimientos con grafeno depositado por electrospray como primera capa protectora. Nuevamente ningún recubrimiento supera en todo el intervalo el módulo de impedancia del recubrimiento blanco. Aunque el recubrimiento **5.1.3.9 (Al/Gf/A/SG - verde)**, parece ser el único recubrimiento con la capacidad de competir con las impedancias del recubrimiento blanco en un intervalo mayor a los demás. En términos generales, éste recubrimiento presenta las mayores resistencias tanto a altas como a bajas frecuencias.



Gráfica 5.5. Recubrimientos con grafeno depositado por electrospray. Diagrama de Bode: módulo de impedancia (íconos sólidos) y ángulo de fase (íconos vacíos).

Considerando el conjunto de impedancias anteriores se puede concluir lo siguiente:

- En todos los recubrimientos con PVP se obtuvo una mayor cantidad de defectos superficiales, al permitir que la fibra se secase por completo. Las mejores superficies se obtuvieron con la hidratación inmediata del polímero.
- Aún y cuando los recubrimientos con PVP dopado con grafeno al 3%, aumentan los módulos de impedancia y disminuyen los ángulos de fase, los mejores resultados se obtienen de los recubrimientos generados con grafeno depositado por electrospray. Indicando el efecto positivo del grafeno en la disminución de los procesos corrosivos.
- La diferencia es mínima entre los sistemas con Chemguard® y aminosilano 6020, siendo el aminosilano el que ofrece una mayor repulsión del electrolito. Ambos compuestos ofrecen protección anticorrosiva y es posible, que la concentración de los compuestos tenga una influencia directa en la velocidad de corrosión. Además de que el ácido añadido en la generación de sus disoluciones tiene efectos negativos provocando la polimerización acelerada de los compuestos, se observó que se favorece y aceleran los procesos corrosivos.
- Los mejores recubrimientos generados son: **5.1.3.9 (Al/Gf/A/SG)**, **5.1.3.7 (Al/A/PVP/Gf/SG)** y **5.1.1.4 (Al/A60:Ch/PVPh/SG)**. Es importante destacar que los mejores tres recubrimientos contienen aminosilano. Dos de ellos tienen grafeno depositado por electrospray y las placas con PVP se encontraban hidratadas.

5.3 Adición de Chemguard® y aminosilano a electrohilado

Tomando en consideración las observaciones realizadas en el apartado anterior, se decidió optar por otros métodos de adición de Chemguard® y aminosilano 6020, eliminando la adición de ácido y la dilución de los compuestos. Realizando 4 disoluciones más en PVP, con la intención de incorporar los compuestos la matriz del recubrimiento y aumentar su concentración.

Las disoluciones a analizar son:

- A. PVP + 0.15mL de aminosilano 6020 y metanol.
- B. PVP + 0.075mL de aminosilano 6020 y metanol.
- C. PVP + 0.15mL de Chemguard® y metanol.
- D. PVP + 0.075mL de Chemguard® y metanol.

Se mantiene la cantidad de aminosilano 6020 y Chemguard® usado para el dip coating en las disoluciones "A" y "C", para las disoluciones "B" y "D" la concentración fue disminuida hasta la mitad. Considerando las densidades del aminosilano 6020 (1.028g/ml), Chemguard® (1.2g/ml) y metanol (0.79g/ml). Las concentraciones en peso de las disoluciones son de: A) 7.71%, B) 3.85%, C) 9% y C) 4.5%.

Las disoluciones "C" y "D" con Chemguard®, se separan instantáneamente y el precipitado se adhiere al agitador magnético. Incluso con la adición de calor hasta 60°C, no se incorpora el Chemguard® a la disolución. Se probó con la centrifugación de la disolución, separando las fases y usarlas en el electrohilado. Sin embargo, la exposición de la disolución al aire, al trasvasar del vial de vidrio al vial de la centrifuga, aceleró la polimerización. La disolución se hace muy viscosa, imposible de usar en el electrohilado.

Dada la estructura molecular del aminosilano y del sol-gel (apartados 3.4. y 3.10.), su compatibilidad química es exitosa pero la disolución "B", se gelifica al momento de disolverse. Probablemente se haya llegado a una concentración crítica que favorece y acelera la polimerización de las moléculas. En la **imagen 5.26.**, presentada a continuación, se muestra el vial de la disolución boca abajo, (la fotografía fue tomada 5min después de la disolución del aminosilano).



Imagen 5.26. Izquierda: vial de aminosilano 3.85% en PVP mostrado boca abajo, derecha: gel obtenido de la disolución

La disolución A con una concentración de aminosilano del 7.71% se mantiene líquida, pero aumenta la viscosidad. Una vez preparada la disolución se coloca en la jeringa para electrohilar el polímero. Se utilizaron las mismas condiciones de electrohilado que para el polímero PVP puro y PVP Gf 3% (apartado 4.3).

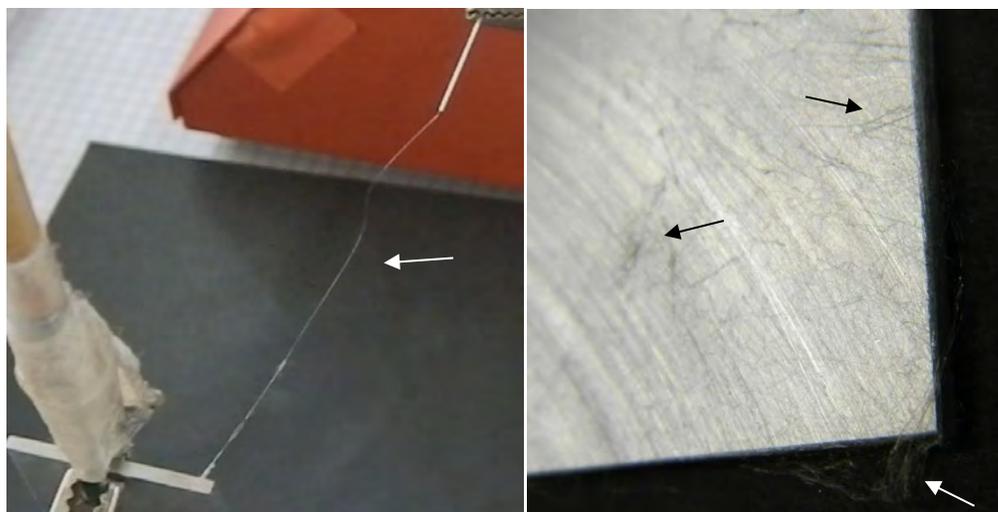


Imagen 5.27 Izq. Electrohilado disolución A, der. Fibras obtenidas PVP/Aminosilano.

Como se muestra en la **imagen 5.27** los hilos obtenidos son muy gruesos, fácilmente observables; el electrohilado es intermitente y en ocasiones la acumulación de material en la punta provoca la proyección de gotas a la superficie metálica, las flechas señalan los hilos obtenidos y el contacto de la punta del electrohilado a la placa.

El resultado es una deposición de hilos muy gruesos, no homogéneo que inclusive aumentando el potencial de 15kV a 18kV no se logran obtener las condiciones adecuadas de electrohilado.

Se prepararon las siguientes disoluciones con la intención de obtener un recubrimiento con PVP y aminosilano incorporado:

- A. PVP 40% + 0.150mL de aminosilano en metanol a 2g.
- B. PVP 40% + 0.075mL de aminosilano en metanol a 2g
- C. PVP 40% + 0.030mL de aminosilano en metanol a 2g
- D. PVP 30% + 0.150mL de aminosilano en metanol a 2g.
- E. PVP 30% + 0.075mL de aminosilano en metanol a 2g
- F. PVP 30% + 0.030mL de aminosilano en metanol a 2g

Lamentablemente todas las disoluciones se gelificaron después de la solubilidad total del aminosilano. Las observaciones importantes a mencionar son las siguientes: a) al disminuir la cantidad de PVP aumenta la velocidad de gelificación, b) las disoluciones con mayor velocidad de gelificación (5min hasta gel denso) son aquellas con una concentración de 0.075mL de aminosilano y baja concentración de PVP (B y E) y C) ninguna de las disoluciones es suficientemente líquida para realizar un depósito por electrohilado.

Con las observaciones realizadas es lógico inferir que el metanol está afectando en la gelificación del polímero, esto es considerando que las disoluciones con concentraciones bajas de PVP tienen más metanol; la concentración crítica de aminosilano resultó ser la de 0.075mL. Dado que el aminosilano tiene una baja basicidad con la que el metanol puede desprenderse del protón para generar un radical metóxido que acelera las reacciones de polimerización, es por ello que a menor cantidad de PVP existe una mayor cantidad de radiales metóxido.

No se abundará más sobre la adición de aminosilano o Chemguard® a la matriz polimérica ya que es un tema de investigación por sí mismo en el área de polímeros y cinética de reacciones. Para los fines de este trabajo es suficiente demostrar que la adición de Chemguard® no es posible y que el aminosilano 6020 acelera las reacciones de polimerización, afectando directamente a la viscosidad y por ende al electrohilado.

5.4 Recubrimientos optimizados

Teniendo en cuenta que los recubrimientos con mejores resultados fueron: **5.1.3.9 (Al/Gf/A/SG)**, **5.1.3.7 (Al/A/PVP/Gf/SG)** y **5.1.1.4 (Al/A:Ch/PVPh/SG)** se procedió a reproducirlos cambiando la concentración del aminosilano y el Chemguard®. En vez de diluir los compuestos se decidió aplicarlos directamente sobre la placa de aluminio y observar su comportamiento, es importante mencionar que esta es la manera en que ciertos compuestos fluoroados pueden ser aplicados.

El primer recubrimiento que se reprodujo fue el **5.1.1.4 (Al/A:Ch/PVPh/SG)**. Debido al cambio de concentración drástica se generan tres nuevos recubrimientos diferentes: 1) Al/A:Ch/PVPh/SG, 2) Al/Ch/A/PVPh/SG y 3) Al/A:Ch/PVPh/SG todos estos sin diluir los reactivos.

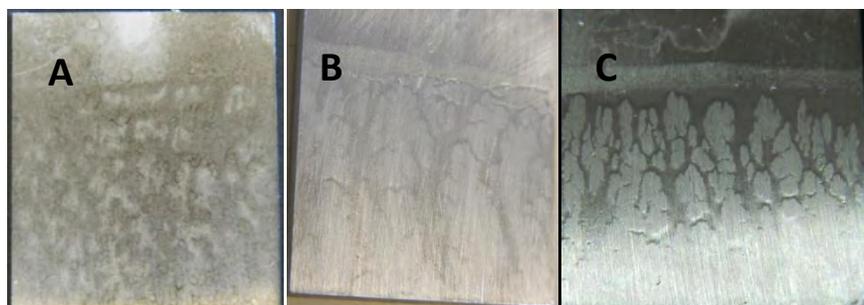


Imagen 5.28. Recubrimientos: A) Al/A/Ch/PVPh/SG, B) Al/Ch/A/PVPh/SG y C) Al/A:Ch/PVPh/SG

En los tres recubrimientos se observa un rechazo hacia el sol gel después de depositar la disolución 1:1 de aminosilano: Chemguard® sin diluir en agua. Los defectos superficiales son grandes y los espesores de los recubrimientos pasan de $1.8\mu\text{m}$ hasta $19.3\mu\text{m}$ en algunas zonas hasta $117\mu\text{m}$ (Mediciones de espesores en **ANEXO C**). El Chemguard® cumple con la función de repeler disoluciones acuosas por medio de la repulsión de carga, los disolventes utilizados en el sol-gel son polares por lo que también son repelidos de la superficie. Los tres recubrimientos fueron descartados de futuros análisis ya que como se reportó a lo largo del apartado **5.1** los sistemas generados con Chemguard® ya presentaban repulsión hacia el sol-gel como es el caso de las placas **5.1.2.11 y 5.1.2.12**.

Para el recubrimiento **5.1.3.7 (Al/A/PVPh/Gf/SG)** también se generó un sistema más: **Al/PVPh/A/Gf/SG**. Con este nuevo sistema se analizó el efecto del orden de los factores con la nueva concentración de aminosilano en la superficie metálica.

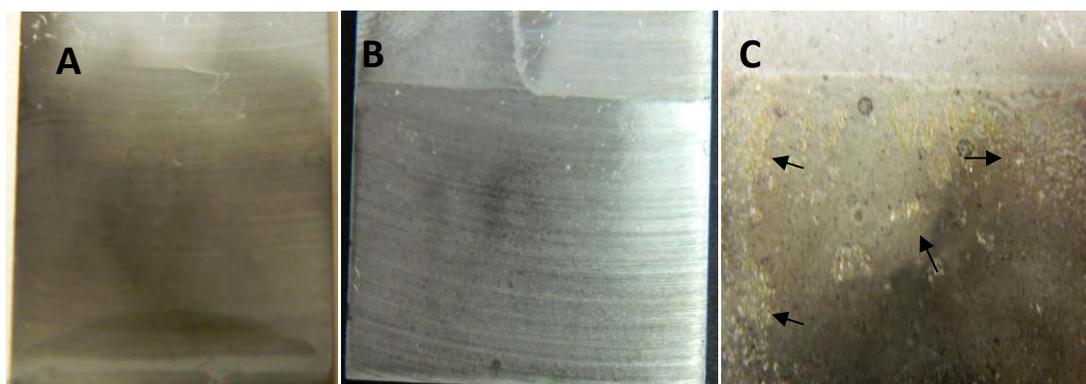


Imagen 5.29. Recubrimientos: A) Al/A/PVPh/Gf/SG, B) Al/PVPh/A/Gf/SG y C) Al/A/PVPh/Gf/SG deposición prolongada de sol-gel.

Los recubrimientos no presentan defectos superficiales y se encuentran en condiciones aptas para pruebas electroquímicas de impedancia. La placa **C** de la **imagen 5.29** corresponde a la reproducción de la placa **A** con exposición prolongada al sol-gel, 360s de inmersión. Se observó que el recubrimiento se deterioró más rápido a diferencia de los otros dos. Incorporando a los recubrimientos el Chemguard® la exposición prolongada generó un recubrimiento quebradizo y pareció picar el metal. Al contacto con el electrolito el recubrimiento se desprendió de la superficie

dejando solo el color pardo del grafeno depositado por electrospray. Los recubrimientos obtenidos se sometieron a pruebas electroquímicas al igual que la reproducción de la placa 5.1.3.9 (Al/Gf/A/SG).

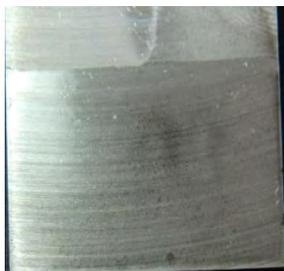
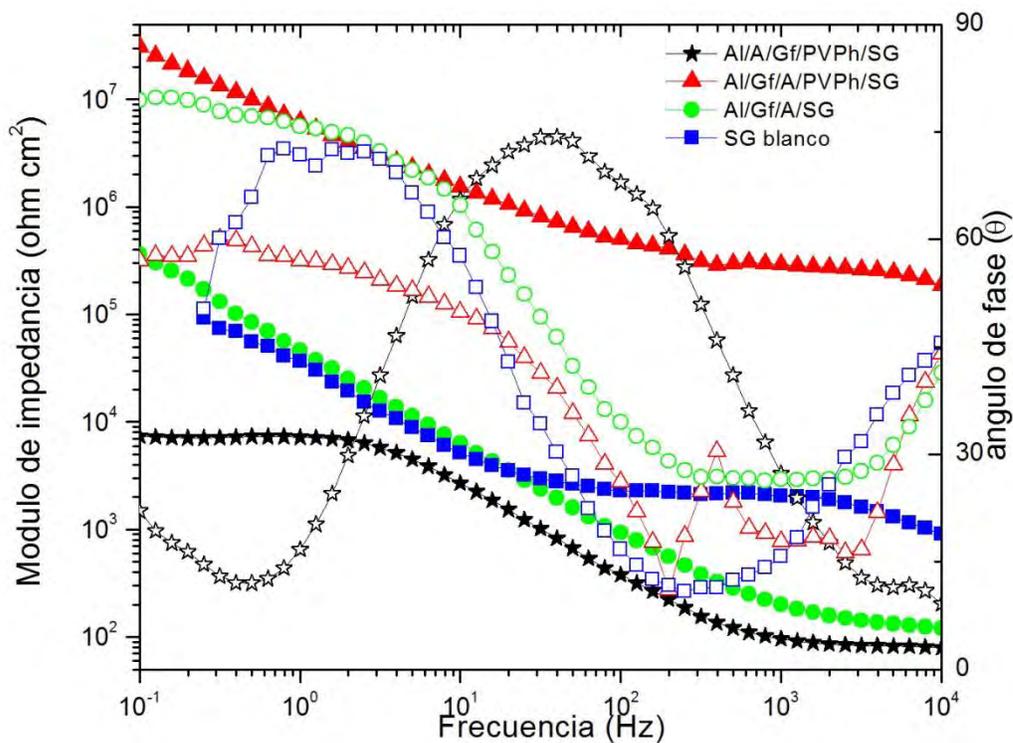


Imagen 5.30 Recubrimiento Al/Gf/A/SG

Los resultados de impedancia electroquímica se representan a continuación (Gráfica 5.6):



Gráfica 5.6 Diagrama de Bode: módulo de impedancia (íconos sólidos) y ángulo de fase (íconos vacíos) de recubrimientos optimizados.

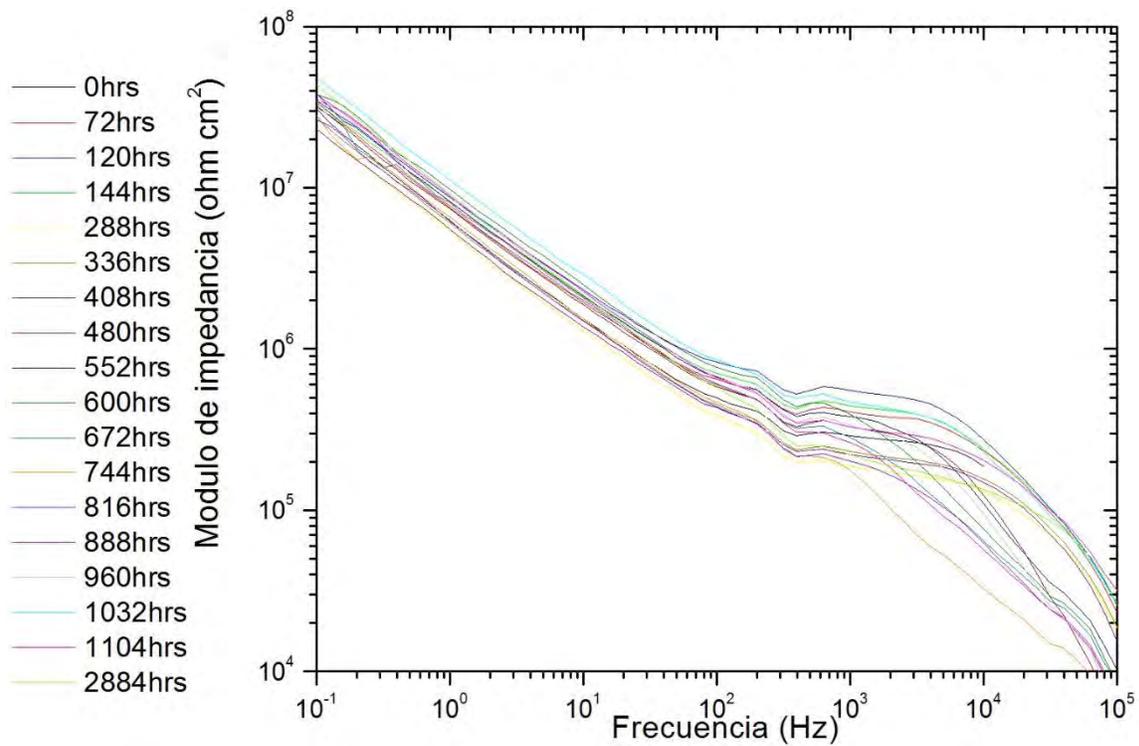
Comenzando por el recubrimiento con el menor módulo de impedancia se tiene el sistema **Al/A/Gf/PVPh/SG**. Aún y cuando se obtuvo un recubrimiento homogéneo y con la misma preparación que el sistema homólogo **Al/Gf/A/PVPh/SG**, se observó que el valor de impedancia disminuyó un orden de magnitud siendo mucho menos protector que el sistema de referencia de sol-gel blanco.

La reproducción del recubrimiento **Al/Gf/A/SG** no presentó variación con los resultados obtenidos previamente, ya que se obtuvo una impedancia mayor sólo en la mitad inferior de las frecuencias utilizadas y un ángulo de fase menor a la referencia. Sin embargo, el recubrimiento **Al/A/PVPh/Gf/SG** si presentó cambios drásticos en su impedancia y ángulos de fase. Se obtuvo un aumento en su módulo de impedancia de casi $10^{2.5}$ veces. Este cambio drástico en su módulo de impedancia indica que la concentración del aminosilano tuvo un efecto positivo sobre la resistencia a la corrosión con ángulos de fase similares con los obtenidos por el sol-gel blanco pero éstos ensanchados tanto a altas como a bajas frecuencias. Este comportamiento indica la sinergia conjunta de los elementos del sistema depositados en el sustrato en el que se leen varios procesos a la vez.

Dado que el módulo de impedancia es mayor en todo el intervalo de prueba se puede inferir, que la interacción del aminosilano puro con el sol-gel es apropiada con una inmersión de 100s, pero dañina a 360s (**Imagen 5.26**) lo cual sugiere que las reacciones que ocurren en la interfaz, son controladas de alguna manera por los disolventes presentes en el sol-gel y que al disminuir el tiempo de exposición y después pasar al tratamiento térmico se detienen cuando se evaporan, adhiriendo mejor el recubrimiento al sustrato metálico.

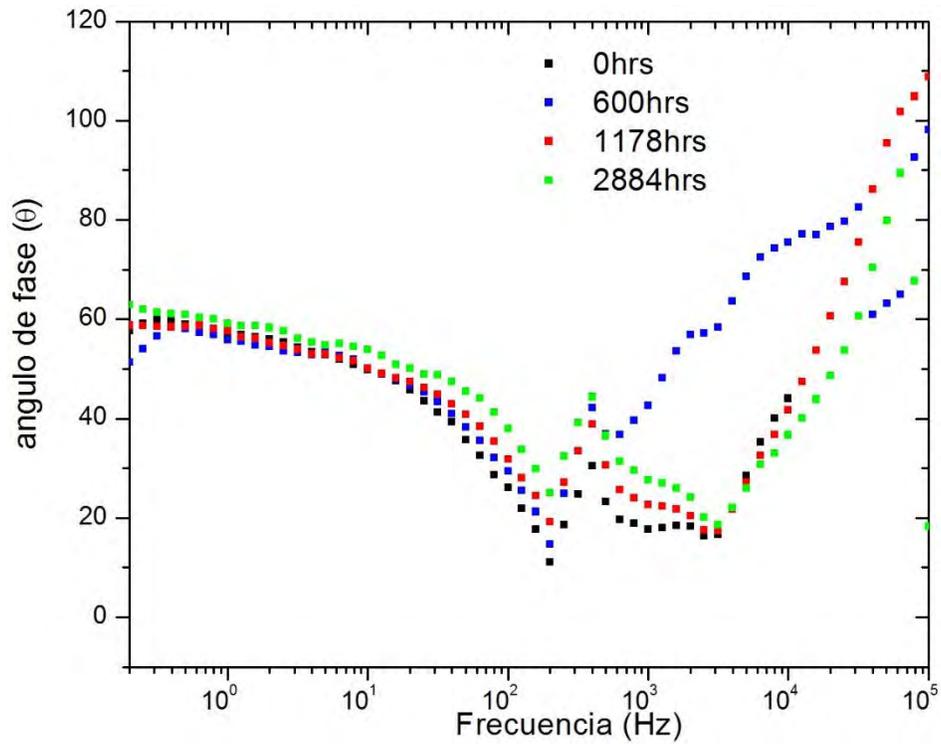
5.5 Placa Al/Gf/A100/PVPh/SG en el tiempo

La placa Al/Gf/A100/PVPh/SG, que corresponde al apartado **5.1.3.8** es el recubrimiento con los más altos módulos de impedancia. Éste fue monitoreado por más tiempo, que los demás recubrimientos que tuvieron un tiempo promedio de ensayo de 120hrs, con excepción de aquellas que se deterioraron con rapidez. Las impedancias de los demás sistemas generados durante esta investigación, se presentan en el **Anexo B**.

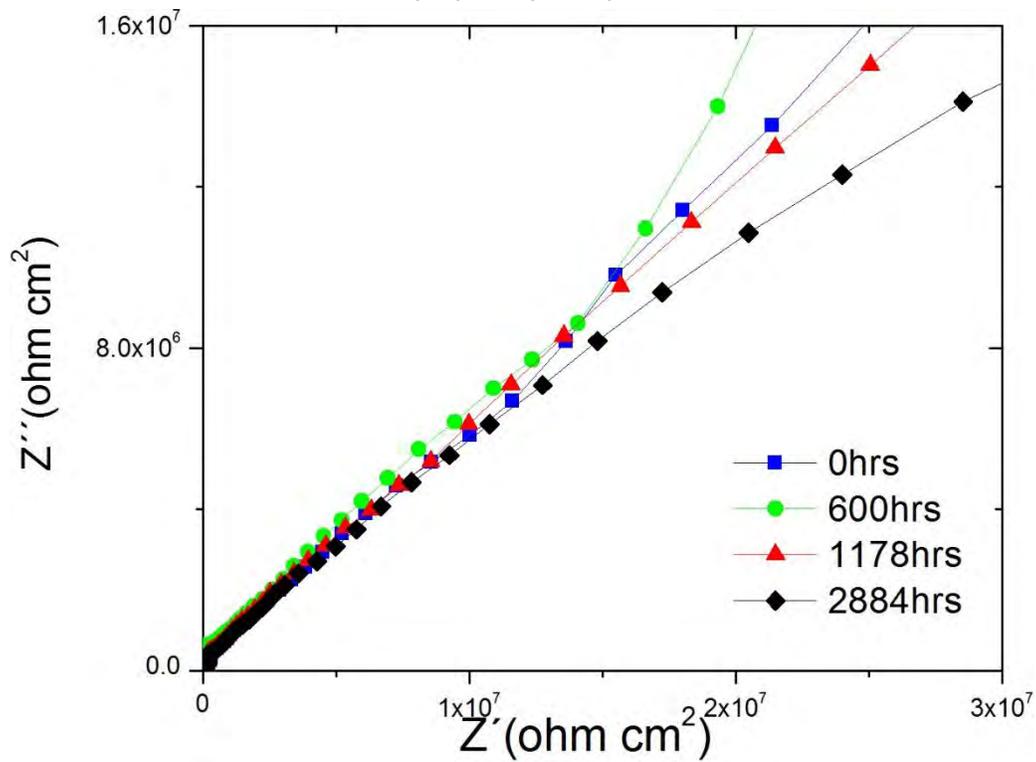


Gráfica 5.7 Diagrama de Bode, módulo de impedancia. Comparativo de 0hrs a 2884hrs de la placa Al/Gf/A100/PVPh/SG

De la **gráfica 5.7** se observa que los módulos de impedancia se mantienen relativamente iguales en el intervalo de 10^{-1} a 10^3 cambiando únicamente a altas frecuencias que corresponden a la respuesta del recubrimiento. Es preciso notar que este sistema prácticamente no cambió durante 2884 horas que corresponden a 120 días de ensayo (4 meses).



Gráfica 5.8 Diagrama de Bode, ángulo de fase. Comparativo de 0hrs a 2884hrs de la placa Al/Gf/A100/PVPh/SG



Gráfica 5.9 Diagrama de Nyquist, ángulo de fase. Comparativo de 0hrs a 2884hrs de la placa Al/Gf/A100/PVPh/SG

El ligero cambio de los módulos de impedancia a altas frecuencias indica que el recubrimiento se deterioró ligeramente con el paso del tiempo, pero las capas internas se mantuvieron prácticamente intactas con módulos de impedancia finales muy altos. En el siguiente apartado se presentan los resultados de la caracterización adicional del recubrimiento.

En la **gráfica 5.8** se observa un comportamiento muy parecido a los módulos de impedancia, es decir muy poco cambio. Se observa una ligera variación a lo largo del tiempo a altas frecuencias, que indica que la constante de tiempo del recubrimiento muestra un comportamiento capacitivo alto. Mientras que en la **gráfica 5.9** se graficaron los resultados de las pruebas electroquímicas en el diagrama de Nyquist, que ofrece información del valor de la reactancia resistiva del sistema. Estos resultados indican un comportamiento lineal prolongado a muy bajas frecuencias, que es característico de un sistema protector.

Con el fin de conocer el espesor y caracterizar adecuadamente el recubrimiento, la placa fue cortada con asistencia de una cortadora con un disco de diamante marca Presi modelo Mecatome T180, sin refrigeración a intervalos cortos para no contaminar ni dañar el recubrimiento con calor o con el refrigerante que normalmente se utiliza. Se obtuvieron 6 muestras de 6x6mm que fueron utilizadas para la caracterización.



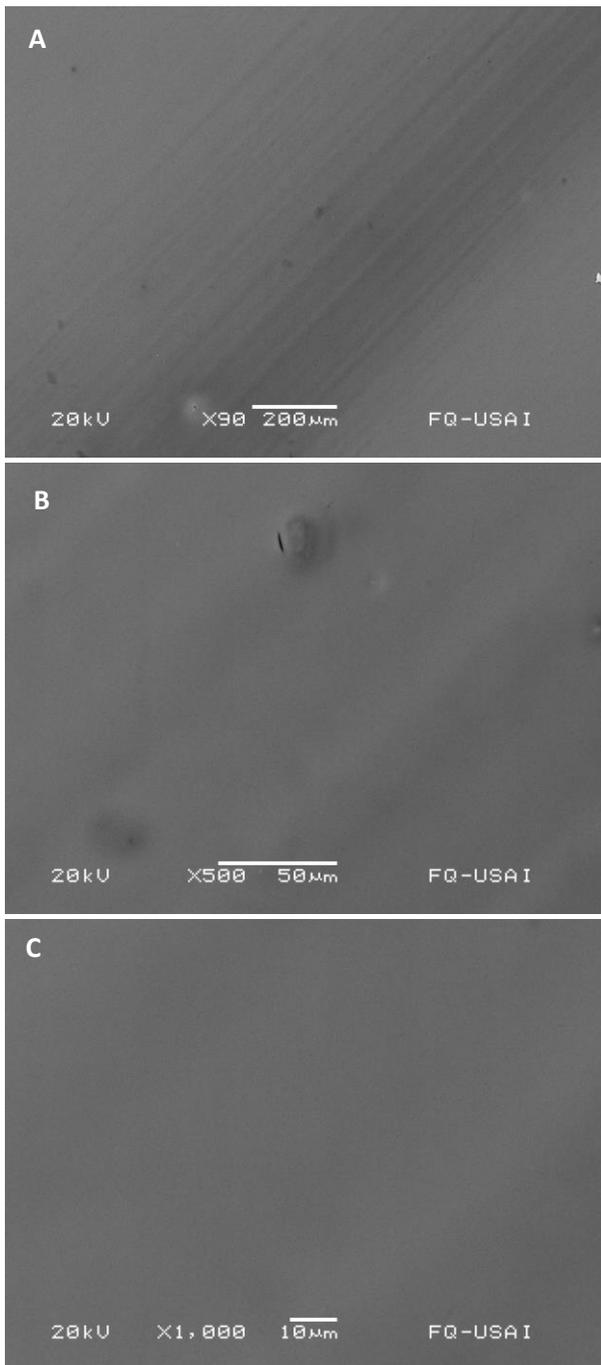
Imagen 5.31 Cortadora utilizada para la obtención de muestras de la placa **Al/Gf/A100/PVPh/SG**

5.6 Caracterización Químico - Morfológico

De las 6 muestras que se obtuvieron al cortar la placa **Al/Gf/A100/PVPh/SG**, una de ellas fue encapsulada para análisis transversal al microscopio electrónico de barrido como se mencionó en el apartado **4.9**, además de otra muestra que fue analizada superficialmente.

La tercera placa fue utilizada para análisis de AFM en el CCADET, análisis no destructivo, con área de 150x150 μm y 80x80 μm .

La cuarta placa fue utilizada en análisis de infrarrojo, análisis no destructivo y ángulo de contacto. Para el análisis de calorimetría diferencial de barrido, se hacen muestreos individuales de los componentes del recubrimiento para analizar el efecto individual y en conjunto del recubrimiento. Los análisis superficiales del recubrimiento con AFM y MEB se presentan en conjunto ya que contienen información complementaria.



En la **imagen 5.32** se muestran los resultados del recubrimiento con aumentos a: x90, x500 y x1000.

Es importante mencionar que los análisis no pueden durar más que algunos minutos ya que aún y cuando es sustrato es metálico el recubrimiento es aislante y el haz de electrones carga la superficie dando como resultado análisis elementales falsos, ya que se necesita aumentar el voltaje utilizado para obtener una lecturas correctas (equipo acoplado con sonda EDX) .

En la imagen **5.32.A** se puede notar una superficie homogénea, las líneas que se aparecen corresponden a las líneas de mecanizado del metal previo al depósito del recubrimiento de la lija 220.

La Imagen **5.32.B** y **C** con más aumentos muestran algunos pequeños defectos que pueden corresponder con hojuelas de grafeno. No se observa claramente la presencia de defectos como porosidad o grietas superficiales. Lamentablemente el análisis elemental no fue posible debido a que el voltaje necesario para realizar el análisis quema el recubrimiento, lo cual se hace evidente en la imagen **C** donde al aumentar 1000 veces se pierde la resolución de la imagen.

En general se observa una superficie depositada homogéneamente.

Imagen 5.32 Estudio superficial del recubrimiento AA2024-T3 en MEB con aumentos de A) x90, B) x500 y C) x1000

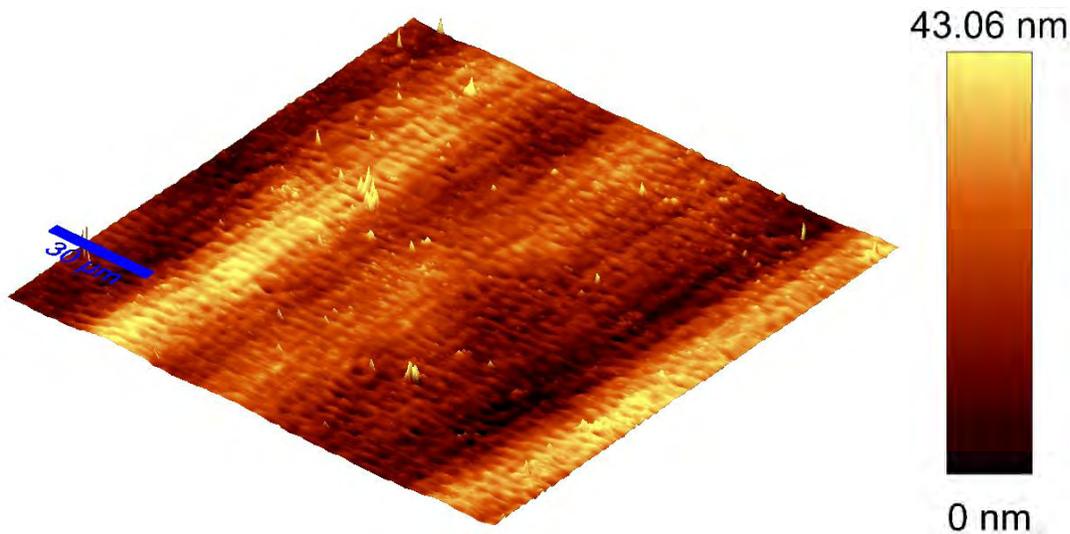


Imagen 5.33 Micrografía de AFM 3D en un área de 150µm x 150µm

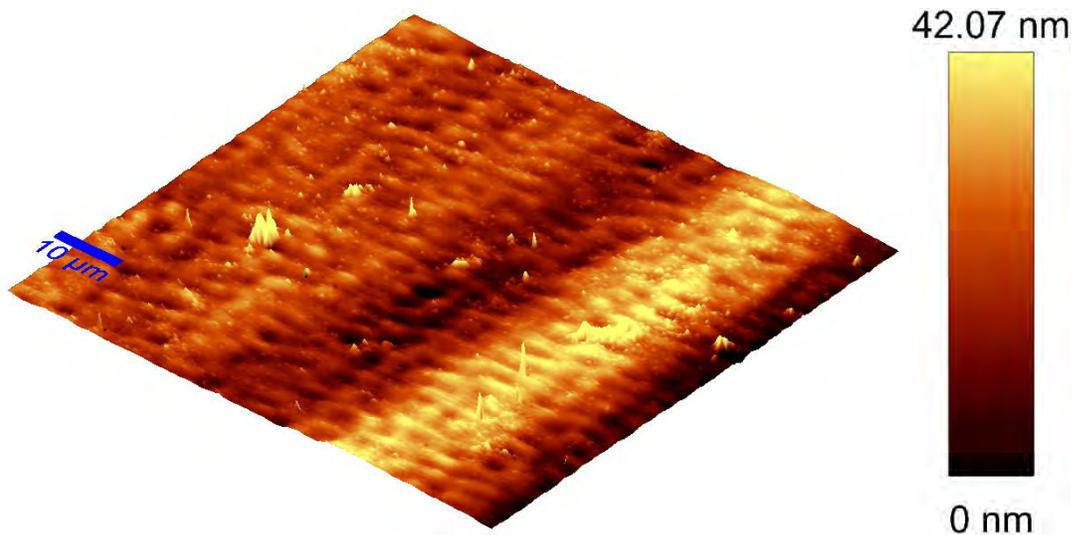


Imagen 5.34 Micrografía de AFM 3D en un área de 80µm x 80µm

Las imágenes **5.33** y **5.34** correspondientes a los análisis de AFM en conjunto con los resultados de MEB, confirma que la superficie tiene baja rugosidad. Las líneas de mecanizado que se observan en la imagen **5.29.A** se distinguen también en las imágenes de AFM. Las imágenes indican que el recubrimiento tuvo una rugosidad homogénea en toda la superficie, ya que los valores máximos obtenidos tienen poca frecuencia y por la dirección en la que se encuentran se hace evidente que están asociada al mecanizado de la placa de aluminio, al limpiarse previamente a la deposición del recubrimiento. Posiblemente los pocos y pequeños picos en zonas con alta rugosidad podrían coincidir con las partículas de grafeno que se observaron en la **imagen 5.32.B**. La **imagen 5.33** proporciona un panorama más extenso de la superficie en la que se observa una superficie prácticamente plana.

El promedio de rugosidad (R_a) para la imagen de $150 \times 150 \mu\text{m}$ es de 347.201nm y de 135.244nm para la imagen de $80 \times 80 \mu\text{m}$. El parámetro **Ssk**, conocido como skewness es una medida de la asimetría de la función de distribución de amplitud (ADF) y dependiendo de su signo puede indicar si la superficie tiene cavidades ($Ssk < 0$) o picos ($Ssk > 0$); si el valor es mayor que 1 indican gran cantidad de cavidades o huecos o picos [43, 44]. Considerando esta información el reporte de AFM indica que los valores de Ssk fueron de 0.387497 para $150 \times 150 \mu\text{m}$ y de 0.555163 para $80 \times 80 \mu\text{m}$ lo cual nos indica la predominancia de picos pequeños a medianos en superficie mientras que para un recubrimiento sol-gel se tiene un R_a de 14.4998nm y Ssk de 5.67508 para un área de $80 \times 80 \mu\text{m}$; esta información nos señala cantidad de huecos en el recubrimiento compósito que en el sol-gel pero en contraste el sol-gel tiene defectos importantes de picos lo cual aumenta la probabilidad de ataques electroquímicos por el efecto de celda de aireación diferencial (microceldas) y por tanto disminuye sus propiedades anticorrosivas mientras que el recubrimiento compósito tiene mayor rugosidad pero de muy poca profundidad o bien pocos picos o huecos que favorecen el comportamiento anticorrosivo del compósito.

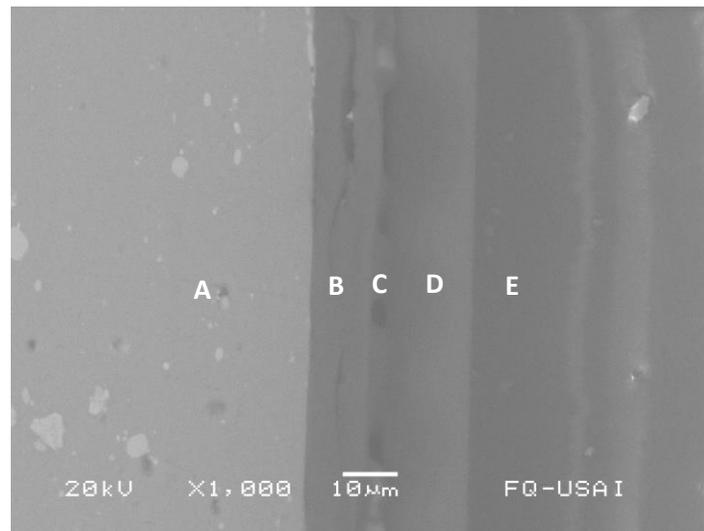
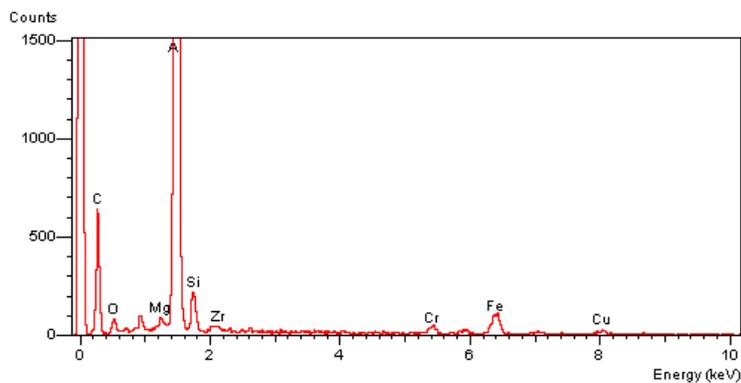


Imagen 5.35 Imagen transversal del recubrimiento en MEB.



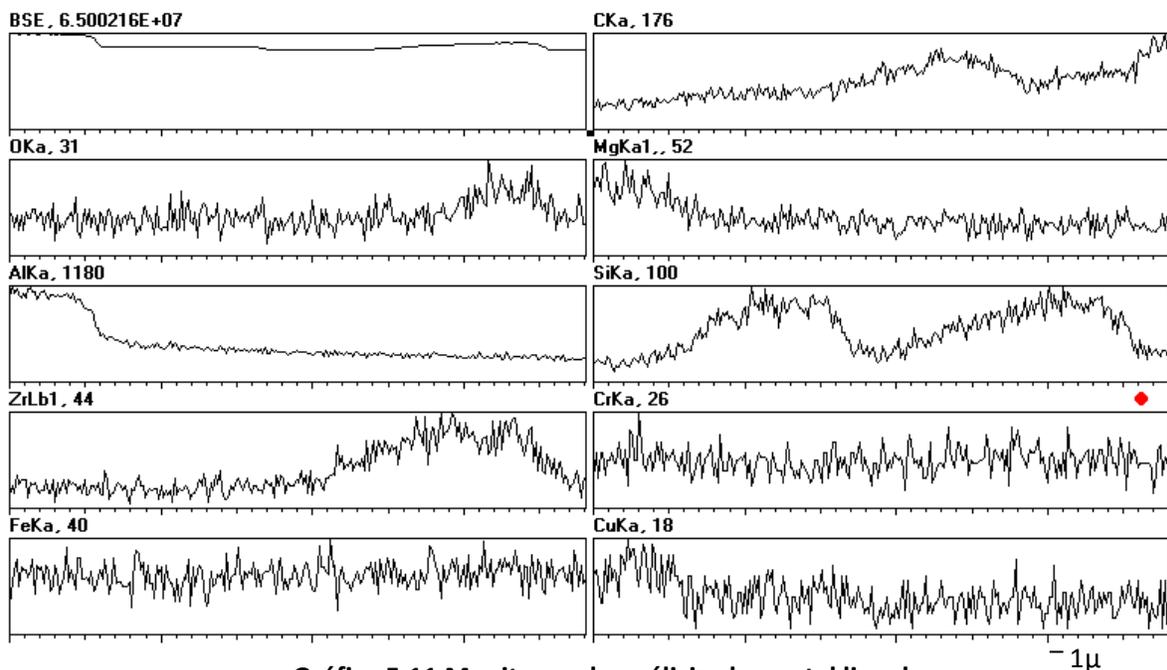
Gráfica 5.10 Resultados del análisis de EDX acoplado a SEM

En la **imagen 5.35** se dividen 5 secciones diferentes: la sección **A** corresponde a la aleación AA2024-T3 donde se observan fácilmente los aleantes añadidos al aluminio para mejorar sus propiedades, la sección **B** corresponde a la deposición de aminosilano, sección **C** al PVP electrohilado e hidratado que al observarlo a detalle parece contener algunos huecos que corresponden a los espacios en la red del PVP, la sección **D** corresponde a la deposición de sol-gel y la sección **E** a la resina en la que está embebida la muestra.

El análisis de EDX acoplado al MEB se realizó en el área en la que se tomó la **Imagen 5.35**, el número de cuentas reveló la presencia de carbono, oxígeno, magnesio, aluminio, silicio, zirconio, cromo, hierro y cobre; los elementos cobre, hierro, cromo y magnesio corresponden a los aleantes presentes en el aluminio mientras que el carbono, oxígeno, silicio y zirconio corresponden al aminosilano, PVP y sol-gel. Este análisis provee información general de la abundancia de elementos en el corte transversal pero no proporciona información específica de las secciones mencionadas por lo que se recurre a un análisis lineal de monitoreo de los elementos.



Imagen 5.36 Sección transversal para análisis lineal de abundancia de elementos



Gráfica 5.11 Monitoreo de análisis elemental lineal

En el análisis elemental lineal se monitoreó la línea que se traza a en la **imagen 5.36**. Este análisis consiste en la medición de EDX en cada punto de línea; la abundancia elemental se refleja como picos de cuentas y en la parte superior del monitoreo de cada señal se reportan las cuentas máximas ya que es un análisis cualitativo.

La línea base de monitoreo es la señal BSE (esquina superior izquierda). El monitoreo de la señal de carbono (CKa) indica un aumento en la señal muy pequeña cerca de los 5 μm , que corresponde a la localización aproximada de la interfaz metal-grafeno, pero que pudo ser enmascarada por el contenido del carbono en el aminosilano 6020. El contenido de carbono aumenta hasta llegar a un máximo cerca 23 μm que se atribuyó a la señal del PVP, para después disminuir un poco y manteniéndose constante en la zona correspondiente al sol-gel, para aumentar nuevamente en la zona de la resina.

El monitoreo de la señal de oxígeno se ve aumentada entre 32 μm y 35 μm que corresponde a la interfaz del sol-gel, hasta la encapsulación de la muestra, lo cual indica que el oxígeno se presenta mayoritariamente en el recubrimiento. El magnesio y aluminio como se esperaba tiene sus máximos en la zona del metal, mientras que el silicio tiene 2 máximos; el primero cerca de 10 μm y otro cerca de 25 μm que corresponde al aminosilano 6020 y al sol-gel. El zirconio tiene su máximo cerca de 27 μm , la zona del sol-gel por el TPOZ (propóxido de zirconio IV).

El cobre tiene su máximo en la zona del metal ya que es un aleante del aluminio AA2024-T3. El hierro y el cromo se encuentran distribuidos homogéneamente sobre toda la superficie, lo cual indica una contaminación por parte del cromo, muy probablemente durante el proceso de pulido, mientras que el hierro contamina toda la superficie debido a que el soporte que sostiene a la placa derecha en la resina está hecho de hierro, que al ser lijado y pulido se dispersa en toda la superficie.

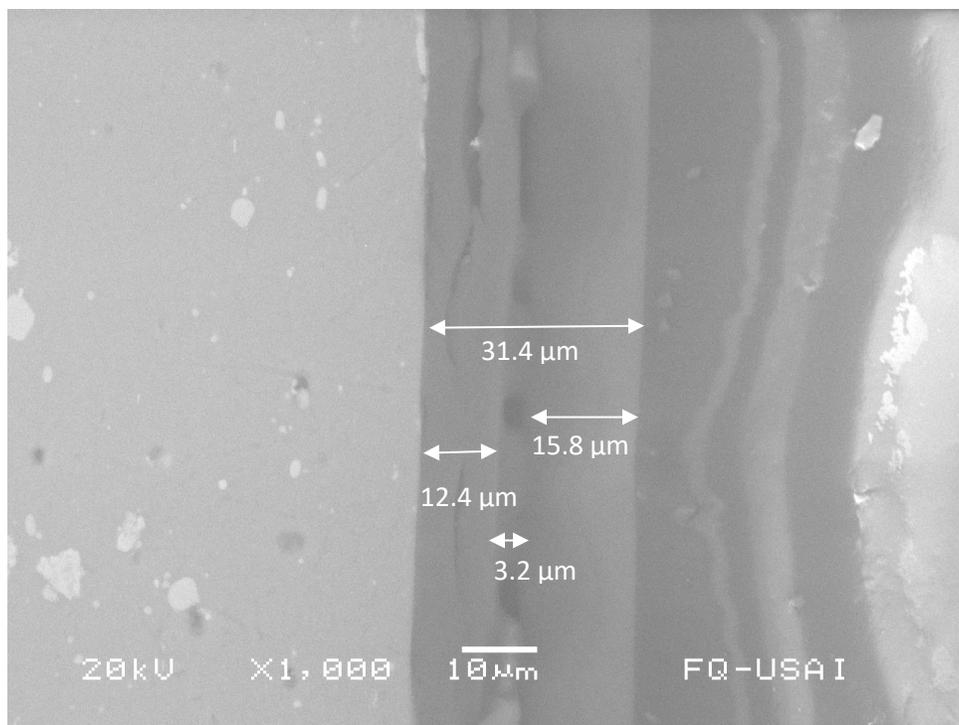


Imagen 5.37 Sección transversal y medición del espesor del recubrimiento

La sección de grafeno no es fácilmente distinguible, y el análisis elemental se ve afectado por la presencia de carbono en el aminosilano, pero se sabe por la previa caracterización del grafeno, que sí se encuentra en la disolución de metanol y el cambio de coloración en la placa después del potencial aplicado indica la deposición del grafeno en su superficie; lamentablemente el medidor de espesores tampoco fue capaz de detectar el grosor de la capa de grafeno depositado.

Se estimó la deposición de grafeno considerando que había 0.8764g de grafeno en 15ml de metanol, la velocidad de deposición fue de 15μl/min por 40min y que el área superficial teórica del grafeno es de 2630m²/g:

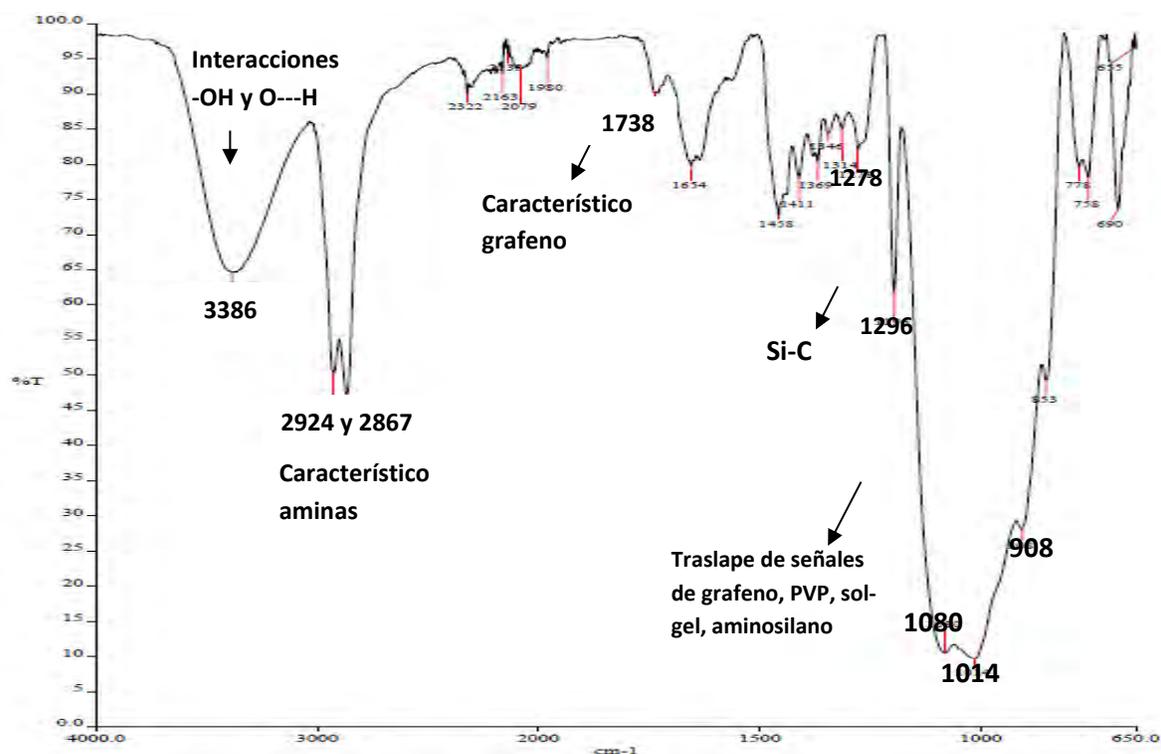
$$40min \left(\frac{15\mu l}{1min} \right) \left(\frac{0.001ml}{1\mu l} \right) \left(\frac{0.0876g}{15ml} \right) \left(\frac{2630m^2}{1g} \right) = 9.215m^2$$

En teoría se depositaron 9.215m² de grafeno en la placa de aluminio (0.6ml de suspensión de grafeno en metanol) y por ello el cambio de coloración de la placa después de depositar el grafeno fue importante. Hay que considerar que el grafeno depositado por electro spray el proceso es como un spray que como un hilo, por lo tanto, no todo el grafeno que fue depositado terminó sobre la placa de aluminio, un porcentaje de éste se esparció en el resto de la cabina de electrohilado.

El grosor promedio del recubrimiento medido por MEB fue de **31.4μm** que en comparación con el espesor medido con el equipo del laboratorio que fue de 29.7 μm (tabla de espesores **Anexo C**), indica mayor precisión. Aun así, el equipo portátil de medidor de espesores tiene un alto grado de confiabilidad.

La **Imagen 5.37** muestra además que el polímero (PVP) deja algunos huecos en la interfaz pero se adhiere con fuerza al aminosilano y al sol-gel. Aún y con estas características se aprecia un sistema continuo, homogéneo depositado sobre el aluminio.

Por otro lado, la **gráfica 5.12**, muestra los resultados del análisis de Espectroscopía infrarroja, para interpretación de los resultados se utilizaron el compendio de espectros infrarrojo y tablas del manual de espectroscopía aplicada que se proporciona en la Facultad de Química de la UNAM [54, 55]. En esta gráficas se observan los picos característicos de enlaces -OH e interacciones O-H alrededor de 3386cm^{-1} provenientes del recubrimiento sol-gel. Las interacciones de los silanos también son visibles en el intervalo de 800 a 1100cm^{-1} . Los espectros de infrarrojo de los compuestos y combinaciones de los sistemas para formar el compuesto se reportan en el **ANEXO E**.



Gráfica 5.12. Espectro de infrarrojo de placa Al/Gf/A100/PVPPh/SG

La forma de la señal en 3386cm^{-1} corresponde a las vibraciones y movimiento del grupo hidroxilo y a las interacciones tipo puente de hidrógeno. Los picos en 2924cm^{-1} y 2867cm^{-1} corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos de las aminas, probablemente el pico característico del grafeno se traslapa con la señal de las aminas. Las señales en 2322cm^{-1} a 1980cm^{-1} son un traslape de las señales del polímero y el aminosilano. El pico característico del grafeno en 1738cm^{-1} se mantiene tanto en el espectro individual como en el espectro del recubrimiento compuesto. La señal en 1654cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C=O . La señal en 1196cm^{-1} es característica del enlace Si-C, mientras que la señal en 778cm^{-1} y 758cm^{-1} corresponden al estiramiento del enlace Si-

O. La señal ancha e intensa alrededor de 1000cm^{-1} corresponde al traslape de las señales de grafeno, las cadenas alquílicas del polímero PVP, sol-gel y el aminosilano.

Las señales en el espectro (gráfico 5.13) se ven disminuidas en intensidad en el intervalo de 4000cm^{-1} a 2000cm^{-1} , esto es debido a la evaporación de disolventes que disminuyen las interacciones de puente de hidrógeno lo cual también indica una compactación del recubrimiento. Las interacciones de puente de hidrógeno se hacen más fuertes lo cual atenúa las señales en el espectro. El tratamiento térmico favorece la formación de nuevos enlaces y propicia interacción del tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, dipolo- dipolo inducido, etc. Todas estas interacciones hacen que los enlaces en el recubrimiento disminuyan su movilidad lo que en consecuencia disminuye la intensidad de las señales; aun así, las señales de interacción de los enlaces Si-C, Si-O, C-N, grafeno, sol-gel y las aminos permanecen [53].

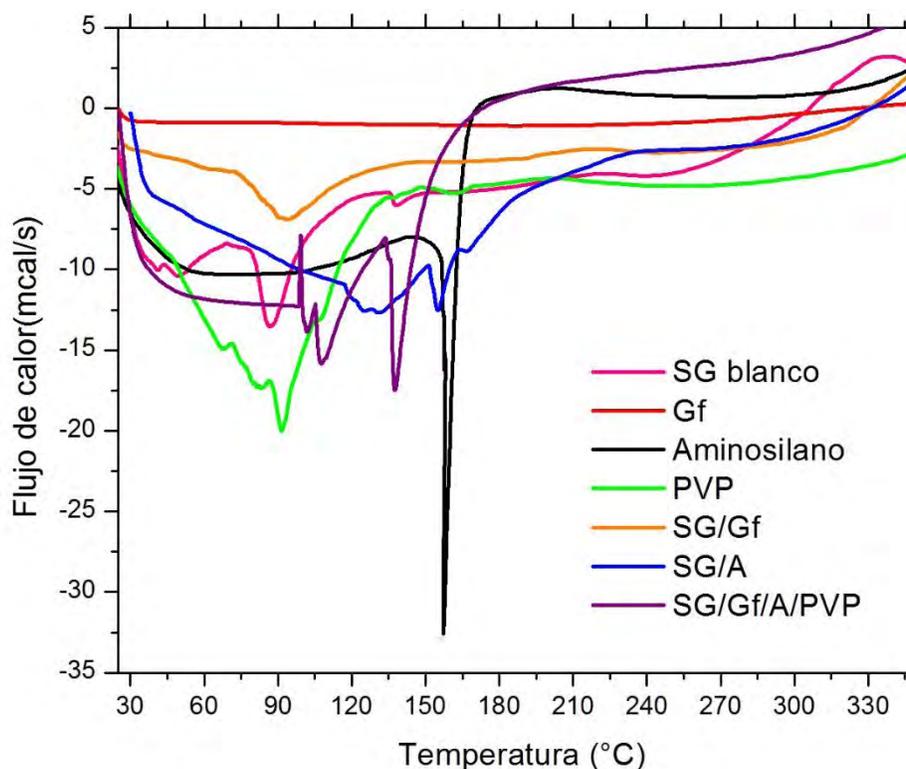


Gráfico 5.13 Resultados de DSC de las muestras individuales y en conjunto de sol-gel, grafeno, PVP y aminosilano.

En los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido se observaron en su mayoría picos endotérmicos. Comenzando los análisis: el grafeno tiene una línea recta, sin grandes cambios en la pendiente en todo el intervalo de temperaturas. Se esperaba un pequeño pico endotérmico correspondiente a la formación de enlaces covalentes al formar nuevamente grafito, la muestra de grafeno fue pequeña y se encontraba en suspensión con metanol por lo que la señal pudo verse disminuida y presenta una entalpía de -11.41J para 0.0231g de suspensión (**Anexo D**. Datos de integración de DSC).

Los resultados del sol-gel presentan un pico endotérmico cerca de 90°C que se asocia a la evaporación de disolventes y agua. Hay un pequeño pico alrededor de 140°C que se asocia a la descomposición y/o recristalización de las cadenas o grupos orgánicos de la matriz polimérica.

El aminosilano presenta un solo pico endotérmico muy intenso en 158°C que se asocia con el punto de autoignición con una entalpía de -1.73J para una muestra de 0.0135g, alrededor de los 138°C el aminosilano puede generar mezclas explosivas, la energía necesaria se acumula y se libera bruscamente a los 158°C [45], es importante resaltar que este pico endotérmico se desplaza y disminuye su entalpía a -6.14J lo cual indica una asociación con alguno de los componentes del compósito, es decir, aumentan las interacciones disminuyendo la temperatura a la que reacciona el aminosilano pero estas mismas interacciones requieren de mayor energía para llevarse a cabo indicando una posible formación de nuevos enlaces covalentes en vez de la ruptura de enlaces de la autoignición.

En el caso del PVP los picos endotérmicos comienzan en 60°C y terminan en 135°C que corresponden a la evaporación del metanol, la ruptura del enlace vinílico y la formación del enlace C-C en la polimerización final con una entalpía de -28.5J para una muestra de 0.0140g.

La atenuación de los picos endotérmicos en la mezcla de grafeno con sol-gel indica que hay una fuerte interacción del grafeno con la red cerámica que se forma en el sol-gel. Mientras que el aminosilano con sol-gel recorre los picos endotérmicos hacia temperaturas más altas señalando interacciones muy fuertes entre ellos debido a la similitud estructural.

Por último, la calorimetría diferencial de barrido del recubrimiento final con Gf/A/PVP/SG muestra un pico exotérmico en 95°C con una entalpía de -26.57J para la muestra de 0.0219g que no se había presentado en ninguno de los otros resultados, por lo que se asocia a liberación de calor por la ruptura del enlace vinílico. Los picos endotérmicos que se presentan después, se deben a la formación de enlaces C-C, el pico endotérmico en 140°C corresponde a la señal del aminosilano con -2.49J.

La **imagen 5.38** muestra las fotografías de las gotas de agua sobre el recubrimiento para la medición del ángulo de contacto. Los resultados muestran ángulos en un rango de $76.1^\circ \pm 0.11$ a $79.4^\circ \pm 1.10$, el metal desnudo se moja por completo, es decir, su ángulo de contacto es menor a 10° .

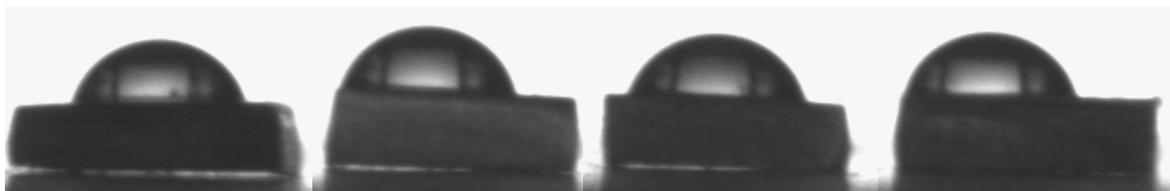


Imagen 5.38 Fotografías de gotas de agua sobre recubrimiento para medición de ángulos de contacto.

Muestra	ángulo izquierdo (θ)	ángulo derecho (θ)	Promedio \pm desviación
1	77.1	77.3	77.2 \pm 0.11
2	77.8	78.7	78.2 \pm 0.48
3	75.7	76.5	76.1 \pm 0.42
4	80.5	78.3	79.4 \pm 1.10

Tabla 5.1 Resultados de ángulos de contacto

El ángulo de contacto indica hidrofobicidad por parte del recubrimiento obtenido. Esto confirma los resultados obtenidos por las pruebas electroquímicas, el recubrimiento, aunque se encuentra sumergido en el electrolito la repulsión es evidente, es por ello que la impedancia tiene valores altos y logra mantenerse por más tiempo. Inclusive aumenta en 10° los ángulos obtenidos que usando únicamente Chemguard®.

5.7 Análisis de datos de EIS, circuitos equivalentes [46, 47]

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (por ejemplo: resistencias, capacitores, inductores y varias formas de impedancias distribuidas) que arrojan la misma respuesta a todas las frecuencias que la celda de corrosión de estudio. Estas simulaciones permiten obtener datos precisos de los valores de los componentes eléctricos que actúan en los procesos del sistema.

Existe un número casi infinito de posibles combinaciones de circuitos equivalentes; para analizar los circuitos equivalentes en este sistema en específico. Hay que considerar el orden de los factores que compone al recubrimiento final: grafeno en la superficie del aluminio, aminosilano, PVP hidratado y una capa de sol-gel, por tanto, el circuito objetivo se modelará como un conjunto de 4 resistencias y capacitancias en paralelo acoplado en serie con la resistencia del electrolito (R_s).

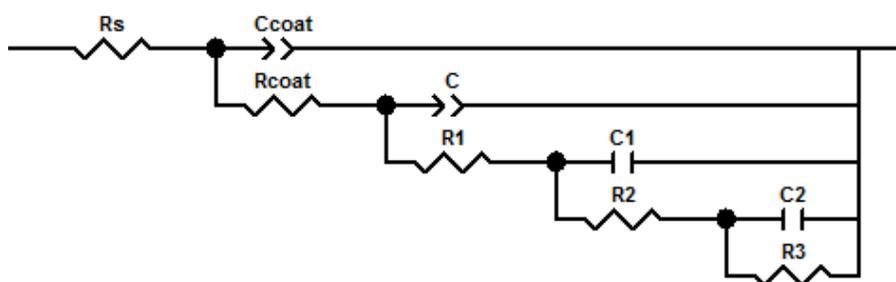


Imagen 5.39 Diagrama de conjunto de resistencias y capacitores acoplados propuestos para la simulación del sistema de estudio Al/Gf/A100/PVPh/SG

En la Imagen 5.39 se presenta un diagrama con el conjunto de resistencias y capacitancias utilizadas para simular los resultados de obtenidos de la espectroscopía de impedancia electroquímica, los datos y simulaciones se realizaron en el programa **Zview 2** para Windows de *Scribner Associates* para la modelación de circuitos equivalentes.

Siguiendo la notación del software, la resistencia **Rs** de este circuito equivalente representa la resistencia del electrolito; el capacitor **Ccoat** se asocia con la capacitancia del recubrimiento y **Rcoat** se asocia con la resistencia de los poros superficiales, es decir, a la capa de sol-gel híbrido en superficie. La nomenclatura de **C** y **R1** se asocia con la resistencia dieléctrica y capacitancia de la capa de PVP electrohilado e hidratado. El término **C1** y **R2** se asocia con la resistencia dieléctrica y capacitancia de la capa de aminosilano depositado por inmersión mientras que **R3** y **C2** se asocia con la resistencia dieléctrica y capacitancia de la capa de grafeno depositada por electro spray sobre la superficie del metal.

Con el circuito propuesto, se realizaron simulaciones de los 30 conjuntos de datos obtenidos para el sistema **Al/Gf/A100/PVPh/SG** durante un tiempo de exposición de 0hrs a 2884hrs (120días), debido a la cantidad de datos obtenidos se adjuntan gráficas de los resultados y los datos se presentan en el **Anexo F** para consulta.

Debido a que los resultados muestran una tendencia clara a mantener la misma resistencia y capacitancia con el paso del tiempo, no se presentan las 90 gráficas resultantes (consultar **imagen 5.7** para módulo de impedancia) de este análisis sino un ejemplo comparativo de la simulación y los datos reales en la **imagen 5.40**.

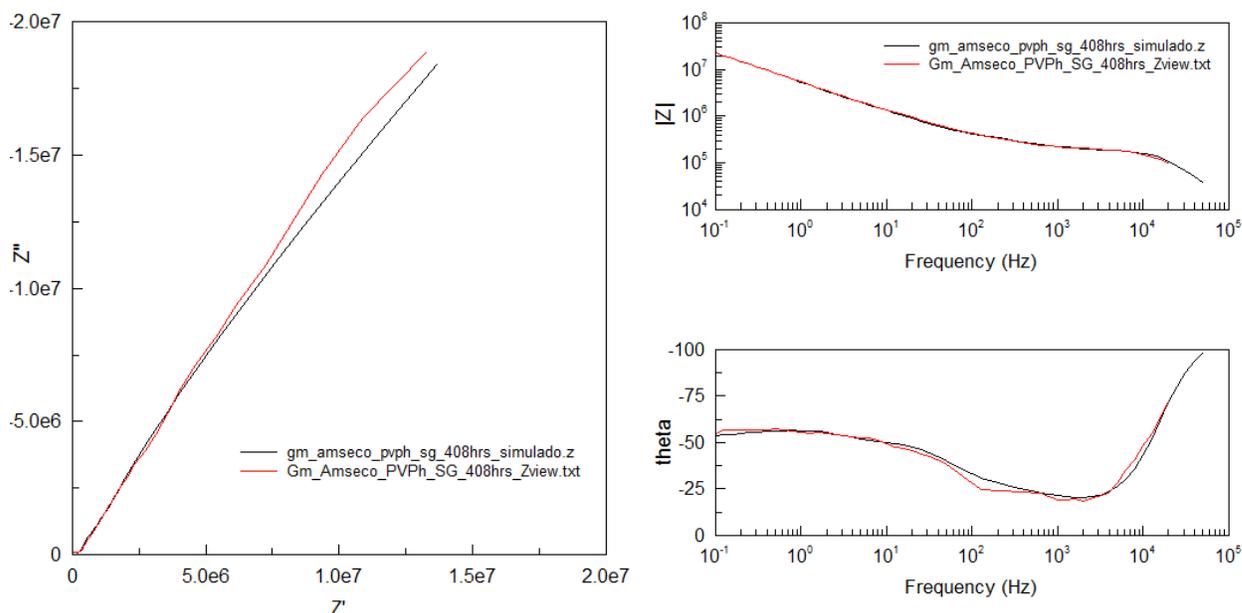


Gráfico 5.14. Gráficas comparativas del sistema Al/Gf/A100/PVPh/SG a 408hrs, correspondientes a los datos reales (rojo) y correspondientes a simulación en software Zview (negro)

La resistencia de la disolución se promedió en 0.12226Ω con 4.26% de error lo cual da muestra una alta confiabilidad. En la **imagen 5.41** se aprecia la resistencia y capacitancia de la capa más superficial del recubrimiento **Rcoat** y **Ccoat**, es decir, el sol-gel que como se había mencionado en el análisis por AFM tiene mucha porosidad pero de pequeña profundidad lo cual es coherente con los resultados de altas resistencias del orden de $2.84 \times 10^5 \Omega \text{cm}^{-2} \pm 3.68\%$ ya que la corta profundidad

de los poros disminuye de manera significativa los procesos corrosivos, al dificultar la absorción y acumulación de los iones en el recubrimiento (los valores mencionados en este punto de resistividad y capacitancia así como sus errores se encuentran desglosados en el **Anexo F**). El valor promedio de la capacitancia fue del orden de $1.7 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$, que representa un sistema con poca adsorción de electrolito en el recubrimiento.

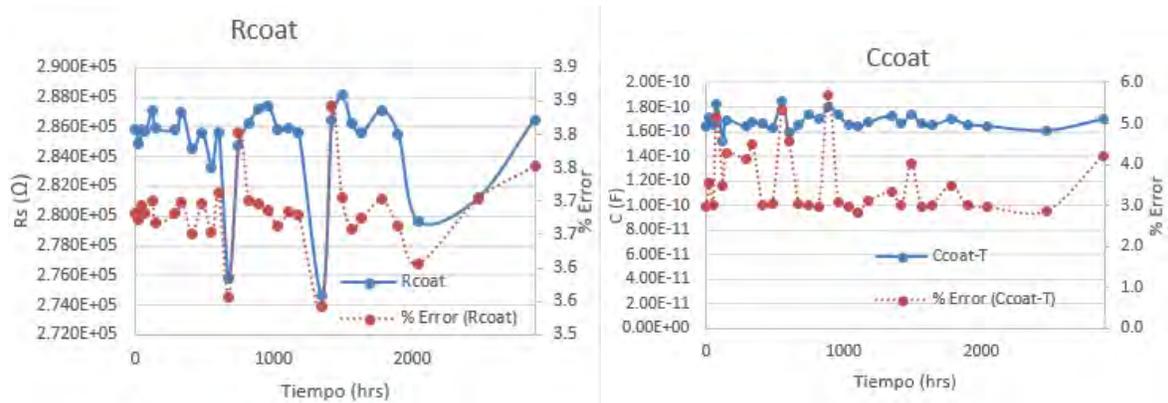


Gráfico 5.15. Gráfico de Rcoat y Ccoat con %error asociado del sistema Al/Gf/A100/PVPh/SG a lo largo del tiempo.

En los resultados de la **R1** y **C-P** que corresponden a la sección de PVP electrohilado e hidratado se calculó una resistencia promedio de $1.95 \times 10^6 \Omega \text{cm}^{-2} \pm 5.8\%$, es decir que aumenta en un orden de magnitud comparado con el sol-gel, lo cual nos habla de la contribución benéfica de este sistema para aumentar la resistividad del compuesto final. Si se consideran los resultados del DSC, IR y las observaciones de esta combinación de materiales, podría inferirse que la interacción del PVP hidratado deja una superficie viscosa con pocos poros que al unirse al sol-gel híbrido y someterlos un tratamiento térmico para formar el cerámico se promovió la corta profundidad y cantidad de poros y se aumentó la adhesión del cerámico al metal

En el gráfico 5.16 se presentan los resultados de la **R2** y **C1** que representan la sección simulada correspondiente al aminosilano, la cual tuvo una resistencia de $6.893 \times 10^6 \Omega \text{cm}^{-2} \pm 5.84\%$, que indica un aumento a la resistencia del compuesto en un 71%; el incremento en la resistencia es de $1.95 \times 10^6 \Omega \text{cm}^{-2}$ a $6.893 \times 10^6 \Omega \text{cm}^{-2}$ para la interfaz PVP/aminosilano. En comparación con el aumento de la resistencia en la interfaz sol-gel/PVP que alcanza hasta un 84%, de $2.84 \times 10^5 \Omega \text{cm}^{-2}$ a $1.95 \times 10^6 \Omega \text{cm}^{-2}$, el aumento en la resistencia podría parecer mínimo, sin embargo, hay que considerar que los sistemas sin aminosilano tienen poca adhesión al metal cuando se involucra el grafeno, de ahí la importancia de la incorporación del aminosilano al compuesto.

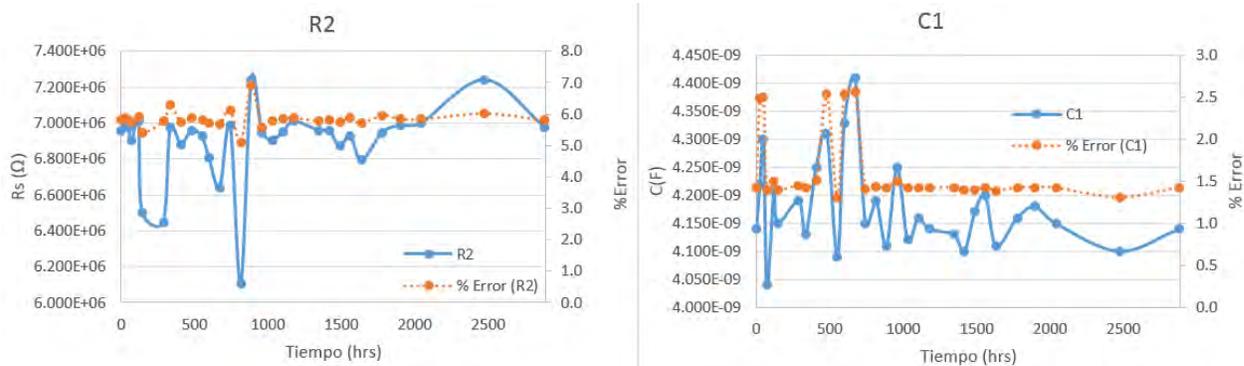


Gráfico 5.16. Gráfico de R2 y C1 con %error asociado del sistema Al/Gf/A100/PVPh/SG a lo largo del tiempo.

Por último, en el gráfico 5.17 se presentan los resultados de la simulación del circuito propuesto en la última sección, es decir, el grafeno depositado por electrospray sobre la superficie del metal. La resistencia **R3** tiene un valor promedio de $9.41 \times 10^8 \Omega \text{cm}^{-2} \pm 1.25\%$ que en comparación con la capa de aminosilano aumenta en dos órdenes de magnitud, es decir, de $6.893 \times 10^6 \Omega \text{cm}^{-2}$ a $9.41 \times 10^8 \Omega \text{cm}^{-2}$ y de $2.84 \times 10^5 \Omega \text{cm}^{-2}$ a $9.41 \times 10^8 \Omega \text{cm}^{-2}$ en comparación con la capa más externa del recubrimiento, es decir, el sol-gel, hay un aumento de tres órdenes de magnitud en comparación con la capa más interna del recubrimiento, el grafeno.

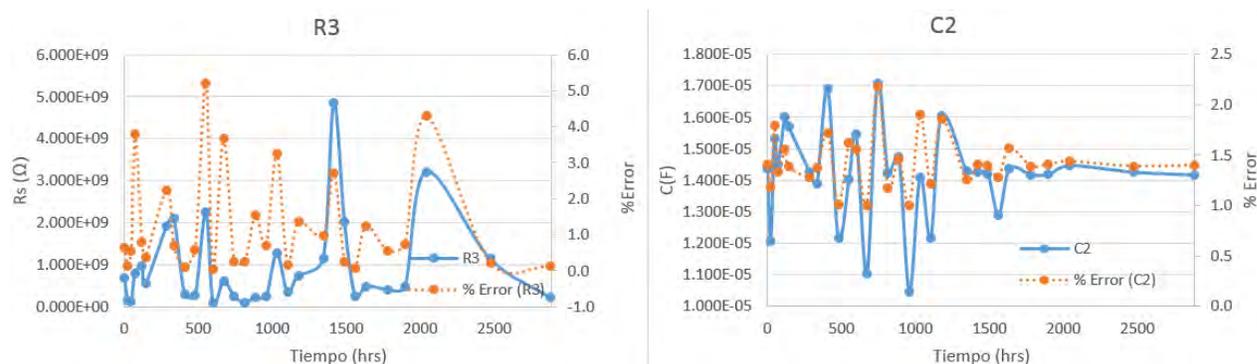


Gráfico 5.17. Gráfico de R3 y C2 con %error asociado del sistema Al/Gf/A100/PVPh/SG a lo largo del tiempo.

Es importante mencionar que los valores de impedancias a bajas frecuencias son usados por lo general, para predecir el desempeño de los recubrimientos sometidos a altas temperaturas a largo plazo [48, 49, 50, 51]. En los análisis de los valores de impedancias se suelen analizar aquellos en frecuencias de 0.01Hz a 0.02Hz.

El estudio y comparación de varios recubrimientos anticorrosivos orgánicos e inorgánicos, indica que un buen recubrimiento tiene resistencias que oscilan en valores altos de $10^8 \Omega \text{cm}^{-2}$ [48-52].

El recubrimiento compuesto tuvo una resistencia de $9.41 \times 10^8 \Omega \text{cm}^{-2} \pm 1.25\%$ a una frecuencia de 0.01Hz, con un máximo de $4.86 \times 10^9 \Omega \text{cm}^{-2}$ a 1428hrs (59 días) y un mínimo de $9.43 \times 10^7 \Omega \text{cm}^{-2}$ a

816hrs (34 días), lo que indica valores alrededor de un orden de $10^8 \Omega\text{cm}^{-2}$ lo cual clasifica al recubrimiento como un buen sistema anticorrosivo para alta temperatura y con largo periodo de vida útil. La razón de que los valores de resistencia fluctúen de tal manera de 34 a 59 días puede deberse al taponamiento de los poros [53], que aumenta de manera significativa la transferencia de carga del sustrato y disminuye al romper el taponamiento de los mismos poros. El taponamiento de los poros apoya la teoría de la disminución de tamaños de poros deducidos por AFM y la resistencia **Rcoat** presentados previamente.

Resumen Final

Considerando todos los resultados obtenidos durante la investigación se propone una interacción fuerte entre los materiales que propició la formación de un recubrimiento con alta resistencia a la corrosión y con un periodo de vida útil largo. Es muy probable que el grafeno generado por la vía electroquímica [23] contenga algunos grupos funcionales que favorecieron a anclarse al metal y al aminosilano, permitiendo una fuerte adhesión, además de que el grafeno permite el apantallamiento de los procesos corrosivos debido al transporte de huecos y iones. El grafeno también se ha probado en recubrimientos de poliuretano [66] y demostró tener un efecto positivo en la resistencia del recubrimiento a condiciones climáticas, como los rayos ultravioletas y atrasa los procesos corrosivos.

El aminosilano en sí, no tiene la capacidad de adherirse adecuadamente a la superficie del metal, es la interacción del grafeno lo cual lo ancla a la superficie del metal. El aminosilano a su vez, tiene una fuerte interacción con el polímero polivinilpirrolidona, lo cual se demuestra con los resultados de DSC, que al mezclarse se observa una disminución en la entalpía. La adición del polímero electrohilado e hidratado favoreció una alta porosidad; haciendo un símil, el polímero fue tejido sobre la superficie del metal y cerró los intersticios, además de aumentar la adhesión del sol-gel. El sol-gel selló la superficie del recubrimiento y el tratamiento térmico permitió que las interacciones que ya se sospechaban entre los componentes del recubrimiento evolucionaron posiblemente a enlaces covalentes, consolidando la adhesión del recubrimiento, aumentando la resistencia y creando un excelente recubrimiento anticorrosivo, que tiene la capacidad de soportar por un largo periodo de tiempo la acción de un electrolito, que por lo general deteriora un recubrimiento en un período 120h en el mejor de los casos.

Es importante mencionar que buenos recubrimientos para intercambiadores de calor [48,49], tienen una resistencia a la corrosión en el orden de $10^8 \Omega\text{cm}^{-2}$ y se degradan en un orden de magnitud a las 52h de someterse a condiciones similares a las usadas en esta línea de investigación.

6 Conclusiones

- El Ludox® no es compatible con los depósitos y aplicaciones directas sobre el metal desnudo. Es posible que se necesite cambiar la reactividad del compuesto por medio de ácido, bases o catalizadores que permitan la incorporación a la matriz del recubrimiento.
- El Chemguard® es un compuesto hidrófobo que funciona como una barrera química que repele las disoluciones acuosas. Se observó que éste tiene un ligero efecto positivo en la matriz del recubrimiento, pero es complicado de incorporarlo al igual que el Ludox® por métodos convencionales de deposición.
- El aminosilano puede incorporarse directamente y en disolución, las disoluciones sin embargo no deberán contener ácidos, por mínima que sea la concentración se promueven los procesos corrosivos.
- Se encontraron las condiciones óptimas de temperatura (menor a 19°C), humedad (entre 50% y 60%), distancia (10cm), velocidad (7 µl/min) y potencial de electrohilado (15kV) de PVP. Además, se logró dopar y electrohilar el polímero con grafeno. El polímero deberá ser hidratado después de la deposición para aumentar la adhesión al sustrato y la siguiente capa del recubrimiento.
- La suspensión de grafeno puede depositarse con ayuda de un alto potencial sobre una placa de la aleación AA2024-T3. Este proceso también fue optimizado con los siguientes parámetros de trabajo: distancia de deposición de 3cm, velocidad de inyección de 15µl/min y potencial de trabajo de 10kV.
- El recubrimiento con los valores de impedancia más altos y bajos ángulos de fase corresponden al formado por: 1) grafeno depositado por electrospray, 2) aminosilano 6020, 3) PVP y por último 4) SG blanco.
- Las pruebas de caracterización indican la ruptura del enlace vinílico del PVP y fuertes interacciones entre el aminosilano 6020 con el sol-gel que a su vez tiene interacciones con el grafeno. Además, se obtuvo que el recubrimiento con mayores propiedades de resistencia tiene un alto valor de ángulo de contacto lo que indica propiedades hidrofóbicas de consideración.
- Cada uno de los compuestos utilizados aportan una pequeña resistencia a la corrosión y en conjunto sus propiedades se fusionan para generar el recubrimiento óptimo, por lo que la sinergia de todos los componentes que conforman el sistema, hizo posible una alta resistencia a la corrosión del aluminio.
- El recubrimiento final **Al/Gf/A100/PVPh/SG** ofreció una muy buena protección anticorrosiva constante por un periodo de 4 meses con pocas variaciones en su módulo de impedancia ($9.41 \times 10^8 \Omega \text{cm}^{-2} \pm 1.25\%$) y ángulo de fase, lo que significa un recubrimiento estable, altamente protector apto para intercambiadores de calor con un tiempo largo de vida útil.

Referencias

- [1] Davis, J.R. *Corrosion: understanding the basics*. ASM International®. Publicación no. 06691G. Capítulos 1-19 (2000)
- [2] Smith W. F., Hashemi J., *Foundations of materials science and engineering*, 4ta edición, McGraw Hill, ISBN 0-07-295358-6, 2006
- [3] Perez, Nestor. *Electrochemistry and corrosión science*. Kluwer Academic Publishers. 2004.
- [4] Jones, Denny A. *Principles and preventions of corrosión*. 2da edición. Editorial Prentice Hall, 1996.
- [5] Koch H. Gerhardus; Brongers, Michiel P.H.; Thompson, Neil G.; Virmani Y. Paul. *Corrosion costs and preventive strategies in the united states*. NACE® international. Publicación número FHWA-RD-01-156, 2009
- [6] Enlace: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA2024T3>
- [7] Schweitzer, Philip A. *Metallic materials: Physical, mechanical and corrosion properties*. Library of congress, cataloging-in-publication data. 2008
- [8] Sánchez Arreola, Omar. *Estudio de las propiedades protectoras de nylon mediante la técnica de electrohilado con aplicación a recubrimientos híbridos sol-gel*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2014
- [9] Chen, H., Wang, J., Huo, Q., *Self- assembled monolayer of 3-aminopropyltrimethoxysilane for improved adhesión between aluminum alloy substrate and polyurethane coating*. Thin solids films 515, 7181-7189, 2007
- [10] A guide to silanes solutions. Dow Corning. Revista en línea. 2009
<https://www.xiameter.com/en/ExploreSilicones/Documents/Silane%20Chem>
- [11] Arkles, B. *Silane coupling agents: connecting across boundaries*. Gelest Inc. Revista en línea, 2006. <http://www.gelest.com/goods/pdf/couplingagents.pdf>
- [12] Información sobre Chemguard®
<http://www.chemguard.com/specialty-chemicals/catalog/Fluoropolymers%20for%20Repellency/>
- [13] Ramos Campos, Inti Ehecatl. *Desarrollo y caracterización de recubrimientos para intercambiadores de calor empleados en instalaciones geotérmicas*. Tesis de maestría, UNAM, 2015
- [14] Hernandez, M., Ramos, Inti O., Gudalupe-Bañuelos, Bucio, E., Covelo, Alba. *Correlation of high hydrophobic sol-gel coatings with electrochemical and mechanical measurements deposite*

don AA2024. 16th European Conference on applications of surface and interface analysis. 2015

- [15] Usos de sílice: <http://www.crystallinesilica.eu/13-what-are-main-uses-silica>
- [16] Miyake, N. et al. *Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell applications*. Journal of the electrochemical society, 148(8), A905-A909.
- [17] Walcarius, A. *Analytical Applications of Silica-Modified Electrodes—A Comprehensive Review*. Electroanalysis, 10(18), 1217-1235.1998
- [18] Miyake, N., Wainright, J. S., & Savinell, R. F. *Evaluation of a sol-gel derived nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications: I. Proton conductivity and water content*. Journal of the Electrochemical Society, 148(8), A898-A904. 2001
- [19] Zou, H., Wu, S., & Shen, J. *Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications*. Chem. Rev, 108(9), 3893-3957.2008
- [20] 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)
- [21] 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)
- [22] 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)
- [23] 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)
- [24] 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)
- [25] Derechos de autor de fig.1. http://e-materials.ensiacet.fr/domains/d02/doc01/struct_graphic.html Cristalografía, documentos, carbon graphite.
- [26] Derechos de autor: <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=34184.php>
- [27] Chae, S. J., Gunes, F., Kim, K. K., Kim, E. S., Han, G. H., Kim, S. M., ... & Lee, Y. H. *Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation*. Adv. Mater, 21(22), 2328-2333. (2009).

- [28] Wang, H., Maiyalagan, T., & Wang, X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications. *Acs Catalysis*, 2(5), 781-794. (2012).
- [29] Kaniyoor, A., Baby, T. T., & Ramaprabhu, S. (2010). Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 20(39), 8467-8469.
- [30] Ramos Cortes, C., *Preparación de nanocompuestos de grafeno y su incorporación a recubrimientos híbridos sol-gel*. Facultad de Química, UNAM, 20013
- [31] Sánchez, L. M. D., Rodríguez, L., & López, M.. Electrospinning: la era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(1), 10-27. 2013
- [32] Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, 63(15), 2223-2253.
- [33] Hsu, P. C., Wu, H., Carney, T. J., McDowell, M. T., Yang, Y., Garnett, E. C., ... & Cui, Y. (2012). Passivation coating on electrospun copper nanofibers for stable transparent electrodes. *Acs Nano*, 6(6), 5150-5156.
- [34] Han, D. F., Shan, C. S., Guo, L. P., Niu, L., & Han, D. X. (2010). Electro-oxidation of ascorbic acid on PVP-stabilized graphene electrode. *Chem. Res. Chin. Univ*, 26, 287-290.
- [35] Karavas, E., Georgarakis, E., & Bikiaris, D. (2006). Application of PVP/HPMC miscible blends with enhanced mucoadhesive properties for adjusting drug release in predictable pulsatile chronotherapeutics. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 64(1), 115-126.
- [36] *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)
- [37] McMullan D. *Scanning electron microscopy 1928-1965*. Scanning, volume 17, issue 3, pages 175-185.(1995)
- [38] Covelo, A., Genescá, J., Barba, A., Menchaca, C., Uruchurtu, J., & Hernández, M. Corrosion Behavior of Hybrid Sol-Gel Films Reinforced with Electrospun Nanofibers. In *Solid State Phenomena* (Vol. 227, pp. 119-122) (2015, March).
- [39] Trisancho R., José L., Almeraya C., Facundo, Chacón N., José. *Estudio de la corrosión por sales fundidas en el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, depositado por plasma spray*. *Scientia et Technica*, año XVI, no. 44 (2010, pp. 61-65)
- [40] Mustafa, M., Awais, M. N., Pooniah, G., Choi, K. H., Ko, J., & Doh, Y. H. *Electrospray deposition of a graphene-oxide thin film, its characterization and investigation of its resistive switching performance*. *Journal of the Korean Physical Society*, 61(3), 470-475. (2012).

- [41] Yamashita, M., & Fenn, J. B. *Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme.* The Journal of Physical Chemistry, 88(20), 4451-4459. (1984).
- [42] Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., & Whitehouse, C. M. *Electrospray ionization—principles and practice.* Mass Spectrometry Reviews, 9(1), 37-70. (1990).
- [43] Reporte de muestras del equipo AFM, laboratorio LUCE, CCADET
- [44] Talati, Jigar. *Surface Roughness-Significance and symbol interpretation in drawing.* Hexagon Design Centre, Vadodara. hexagon@iqara.net Página web:
http://www.hexagondesign.net/images/pdf/surface_roughness_jigar_talati.pdf
- [45] <https://www.fishersci.ca/viewmsds.do?catNo=AC216530050>
- [46] Cottis, Robert, Turgoose, Stephen. *Electrochemical impedance and noise.* Corrosion testing made easy, Barry C. Syrett, series del editor. NACE International. (1999)
- [47] Barranco, V., Jiménez-Morales, A., Hickman, G. J., Galván, J. C., & Perry, C. C. Triethylphosphite as a network forming agent enhances in vitro biocompatibility and corrosion protection of hybrid organic–inorganic sol–gel coatings for Ti6Al4V alloys. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(45), 7955-7963. (2014).
- [48] Al-Janabi, Y. T., Al-Ramis, A. M., Al-Mutairi, H. M., Al-Rasheed, A. H., & Al-Jabran, A. A. (2000, January). Life Prediction of High Temperature Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In CORROSION 2000. NACE International.
- [49] Scully, J. R. (1989). Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration. *Journal of the Electrochemical Society*, 136(4), 979-990.
- [50] Murray, J. N. (1998). Long-term electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical evaluations of five distinct types of navy coatings.
- [51] Carbonini, P., Monetta, T., Nicodemo, L., Mastronardi, P., Scatteia, B., & Bellucci, F. (1996). Electrochemical characterisation of multilayer organic coatings. *Progress in organic coatings*, 29(1), 13-20.
- [52] Bacon, R. C., Smith, J. J., & Rugg, F. M. (1948). Electrolytic resistance in evaluating protective merit of coatings on metals. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(1), 161-167.
- [53] Rowlands, J. C., & Chuter, D. J. (1983). AC impedance measurements on marine paint systems. *Corrosion Science*, 23(4), 331-340.
- [54] http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_32520.pdf
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Tabla_de_IR_20785.pdf

- [55] Nakanishi, Koji, Solomon, Philippa. *Infrared absorption spectroscopy*. Holden-Day editors, Universidad de Michigan, 1962.
- [56] Jaramillo, O.A. *Intercambiadores de calor*. Centro de investigaciones en energía, UNAM, 2007
<http://www.cie.unam.mx/~ojs/pub/HeatExchanger/Intercambiadores.pdf>
- [57] <https://ftransp.files.wordpress.com/2013/07/intercambiadores-de-calor-tipos-generales-y-aplicaciones.pdf>
- [58] *Corrosion*. Delta T Heat Exchangers. Industrial Heat Exchangers. 1674 Hyde Park Rd., Suite 206, London, ON, Canada N6H 5L7
<http://deltathx.com/uploadsdocs/corrosion.pdf>
- [59] Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., ... & Higgins, T. (2014). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*, 13(6), 624-630.
- [60] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., ... & Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *nature*, 442(7100), 282-286.
- [61] Gu, Z., Zhang, L., & Li, C. (2009). Preparation of highly conductive polypyrrole/graphite oxide composites via in situ polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 48(6), 1093-1102.
- [62] Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., ... & Nguyen, S. T. (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature nanotechnology*, 3(6), 327-331.
- [63] Lee, H. B., Raghu, A. V., Yoon, K. S., & Jeong, H. M. (2010). Preparation and characterization of poly (ethylene oxide)/graphene nanocomposites from an aqueous medium. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 49(4), 802-809.
- [64] Layek, R. K., & Nandi, A. K. (2013). A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer*, 54(19), 5087-5103.
- [65] Singh, B. P., Jena, B. K., Bhattacharjee, S., & Besra, L. (2013). Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper. *Surface and Coatings Technology*, 232, 475-481.
- [66] Nuraje, N., Khan, S. I., Misak, H., & Asmatulu, R. (2013). The Addition of Graphene to Polymer Coatings for Improved Weathering. *ISRN Polymer Science*, 2013.

ANEXO A. Optimización de procesos

AA.1. Optimización de Electrohilado

Como se ha mencionado previamente, el electrohilado depende de diversos factores como es la temperatura, humedad, potencial, distancia de electrohilado, viscosidad de la disolución, etc.

Para encontrar las condiciones óptimas de electrohilado se recurre a la modificación de parámetros y experimentación.

La primera y única condición que se ha mantenido durante todos los experimentos es la preparación de la polivinilpirrolidona, PVP, concentración 50% w/w en etanol.

Como referencia la distancia de la punta de la jeringa del electrohilado a la placa es de 10cm, considerando que es la misma para el polímero Nylon 6,6 y que se utilizó, en ese caso un voltaje de 10kV (23).

Comenzando con un voltaje fijo de 10kV y una distancia de 10cm punta-placa se reportan los resultados a velocidad variable.

Humedad: 58% Temperatura: 14°C Tiempo de electrohilado: 2 minutos

Tabla AA.1. Resultados experimentales, primera condición 10kV a velocidad variable

Velocidad (µl/min)	Electrohilado	Observaciones
01	No	El disolvente se evapora con rapidez en la punta de la jeringa, provocando que se tape.
0.2	No	Se evapora el disolvente.
0.3	Si	Se disparan varios hilos la vez, muchos puntos de fuga e hilos muy gruesos.
0.4	Si	Muchos puntos de fuga en la punta del electrohilado, tarde en comenzar a electrohilar y se forma una gota muy grande, fibras muy grandes, se observa fácilmente que la fibra se seca antes de llegar a la placa.
0.5	Si	Hay acumulación de gota y nuevamente varios puntos de fuga.
1.0	Si	No hay un electrohilado continuo, la fibra sigue llegando seca y deforme a la placa.
2.0	Si	No hay electrohilado continuo pero disminuyó el grosor de la fibra.
3.0	Si	Las fibras disminuyen su grosor drásticamente pero aumenta el número de puntos de fuga.
4.0	Si	Disminuyen puntos de fuga.
5.0	Si	Se obtiene un recubrimiento homogéneo pero no de una sola fibra, parece más un spray.
6.0	Si	El recubrimiento se ve homogéneo, se mantienen los puntos de fuga (parecido a un spray). Debido a que las
7.0	Si	

8.0	Si	fibras llegan muy secas a la placa el recubrimiento se contrae en las orillas.
9.0	Si	
10.0	Si	

Considerando las diferencias estructurales del Nylon6,6 y el PVP (**Imagen A1.1**) es posible que debido al anillo en la estructura del PVP el potencial tenga que aumentar para estabilizar el electrohilado. Se repitió el experimento, esta vez aumentando el potencial 5kV.

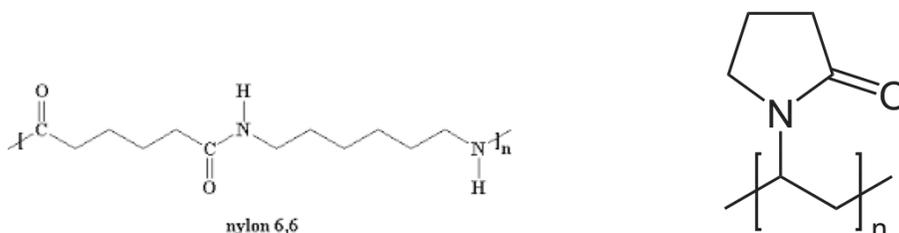


Imagen AA.1. monómeros de Nylon 6,6 (izquierda) y PVP (derecha).

Humedad: 60% Temperatura: 14°C Tiempo de electrohilado: 2 minutos

Tabla A1.2. Resultados experimentales, primera condición 15kV a velocidad variable

Velocidad (µl/min)	Electrohilado	Observaciones
01	Si	El electrohilado no es continuo, acumulación de gota.
0.2	Si	Comienza a dispararse el material como un spray, no es continuo el electrohilado
0.3	Si	Las fibras se notan mucho más delgadas que en las condiciones pasadas pero aún hay muchos puntos de fuga.
0.4	Si	Disminuyen los puntos de fuga, hay acumulación de gota, no es continuo.
0.5	Si	Por intervalos los puntos de fuga convergen a un solo punto.
1.0	Si	Acumulación de gota hasta los 20s, comienzan a converger los puntos de fuga.
2.0	Si	Un solo punto de fuga, pero el electrohilado no es continuo, acumulación de gota.
3.0	Si	Aumentan puntos de fuga a 3 pero el electrohilado parece ser continuo.
4.0	Si	Las fibras se hacen mucho más delgadas, casi imperceptibles. Se observan defectos en la superficie de las placas, pequeñas gotas que no son un continuo del electrohilado.
5.0	Si	
6.0	Si	
7.0	Si	No hay acumulación de gota, fibras casi imperceptibles, electrohilado continuo, sin puntos de fuga adicionales.
8.0	Si	

9.0	Si	Aún y cuando el electrohilado parece estable, sin acumulación de material ni puntos de fuga la velocidad de electrohilado en estas últimas dos condiciones parece generar superficiales. Las fibras en vez de ser hilos delgados se depositan como collares de cuentas.
10.0	Si	

Con los resultados obtenidos se concluyó que la velocidad adecuada para el electrohilado es de **7µl/min a un potencial fijo de 15kV con un tiempo de electrohilado de 2 minutos** para obtener un recubrimiento homogéneo en la superficie.

Durante el desarrollo del proyecto las condiciones climáticas también fueron variando; el electrohilado se encontraba en condiciones abiertas. Se observó que al aumentar la temperatura ambiental a más de 20°C el etanol se evaporaba con bastante facilidad provocando la variación de la viscosidad lo cual afecta directamente al electrohilado. Las fibras nuevamente se secan antes de llegar a la placa y la punta de la jeringa se tapa con el polímero seco.

Para mantener las mismas condiciones durante todo el trabajo experimental se decidió armar un sistema controlado de temperatura; para ello se hizo uso de una caja de cartón con un grosor de 2cm en las paredes y un aire acondicionado (**Imagen A1.2**)

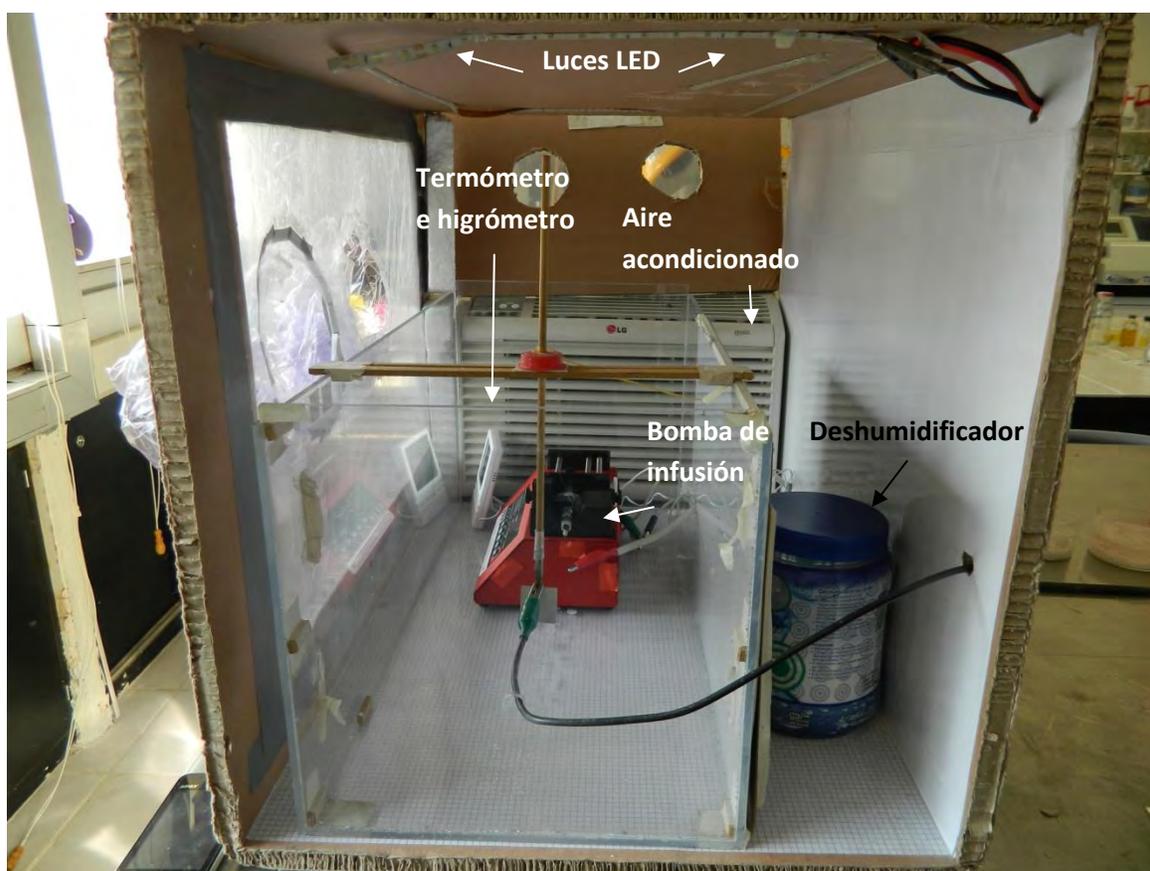


Imagen AA.2. Sistema controlado de electrohilado

Durante la experimentación nos encontramos con un nuevo reto, el PVP es higroscópico, la humedad afecta directamente a las nanofibras. El aire acondicionado además de bajar la temperatura aumenta drásticamente la humedad de un 48-50% ambiental hasta un 80-85%. Esto provocó que las nanofibras al llegar a la placa se rehidrataran nuevamente y resbalaran de la placa. Para controlar este parámetro se añade al sistema controlado sales superhigroscópicas, un deshumidificador ambiental comercial.

Considerando todas las observaciones anteriores se concluye que:

- Al depender de diversos factores ambientales y experimentales la mejor estrategia es fabricar un sistema de electrohilado cerrado controlado para mantener las mismas condiciones.
- El polímero utilizado deberá ser sellado en cuanto se prepare para evitar la evaporación del disolvente y que así afecte la viscosidad del mismo.
- Para este polímero en específico la temperatura deberá estar **entre 14°C y 20°C** y no deberá sobrepasar una humedad del **55%**.
- Las condiciones óptimas para un recubrimiento homogéneo son: velocidad de **7µl/min** a un potencial fijo de **15kV** con un tiempo de electrohilado de **2 minutos** y una distancia de **10cm** de la punta de la jeringa a la placa.

AA.2. Obtención de grafeno

La técnica de obtención de grafeno vía electroquímica fue previamente utilizada y caracterizada (30). Se observó durante la centrifugación que es más efectivo mantener temperaturas bajas y una proporción 1:1 de disolución: acetona. Si se aumenta el tiempo de centrifugación con una disolución con temperaturas de entre 3°C y 5°C es posible disminuir el número de revoluciones por minuto.

Posteriormente, fue posible advertir un cambio de coloración en la disolución, que pasaba de una disolución negruzca a un color pardo, poca concentración en la disolución que estaba alterando de manera importante la obtención de grafeno y su estabilidad en suspensión.

Para limpiar y activar la superficie del platino se optó por limpieza mecánica de los hilos de platino con una lija de agua 600 y una limpieza electroquímica posterior.

Condiciones experimentales:

- Sistema abierto
- Electrolito: H_3PO_4 concentración 1M
- Electrodo auxiliar: Barra de grafito
- Electrodo de trabajo: Platino pasivado
- Electrodo de referencia: Platino
- Potencial: 2V
- Tiempo: 12hrs
- Temperatura: baño de agua a 60°C

Se arma el sistema en un matraz de bola de 3 bocas las cuales se tapan con látex en caso de derrames.

Con el potencial utilizado se pretende eliminar los óxidos de la superficie del platino para volver a usarse en la obtención de grafeno vía electroquímica.

Además de la limpieza de platino para optimizar el proceso de obtención de grafeno disminuyendo los residuos generados se adaptó un sistema de destilación con columna Vigraux para así separar la acetona, SDS y residuos de metanol.

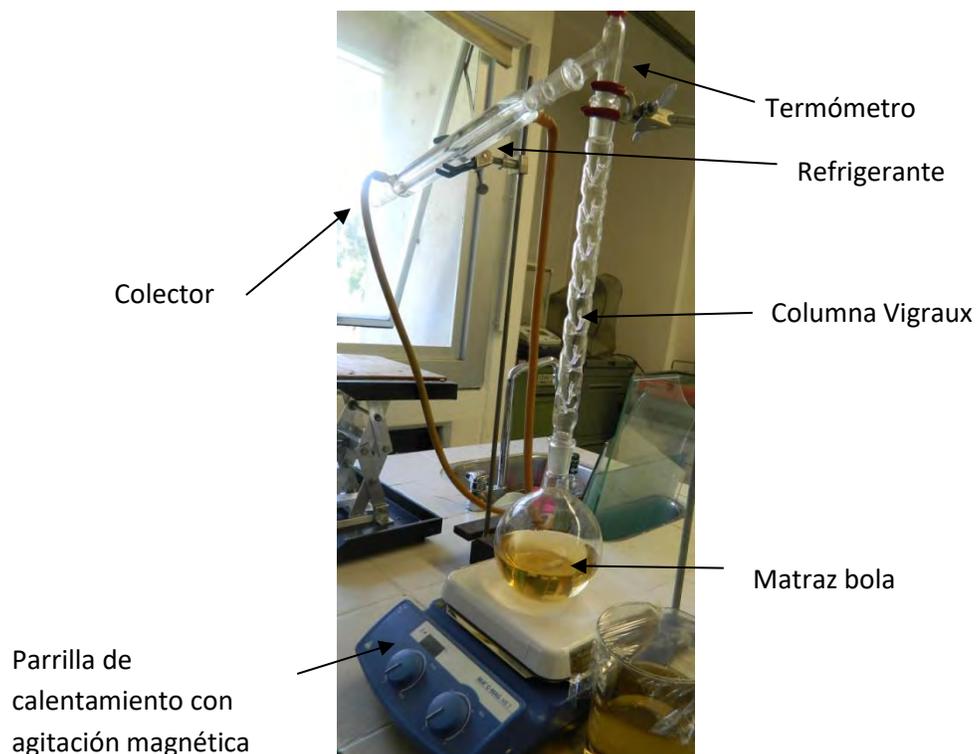


Imagen AA.3. Columna de destilación

AA.3. Grafeno depositado por electropray

Considerando una suspensión conductora de grafeno se propuso depositar grafeno sobre la superficie metálica por medio de un alto potencial aplicado, el mismo sistema que se utiliza en el electrohilado, pero en vez de depositar fibras es más parecido a un spray.

El acomodo del equipo es exactamente el mismo que en el electrohilado con la diferencia que en la jeringa en vez de un polímero se encuentra una suspensión de grafeno en metanol.

Se mantienen las condiciones del electrohilado: 15kV a 10cm de la placa, se observó que la suspensión sí se dispara, pero no alcanza a llegar a la placa. Se fue acercando la placa 1cm por vez, al llegar a 4cm se escucha un ligero zumbido y al llegar a 3cm el zumbido se intensifica. En los bordes

de la celda se comienzan a observar manchas de color negro que sugieren que el potencial es muy alto y se dispersa mucho de la placa.

Como siguiente paso se disminuyó el potencial a 10kV y se monitoreó el tiempo de deposición en la placa, notando que a partir de 20min se hace notable un cambio de coloración sobre la superficie de un brillo metálico a un negro parduzco que aumenta de intensidad con el paso del tiempo.

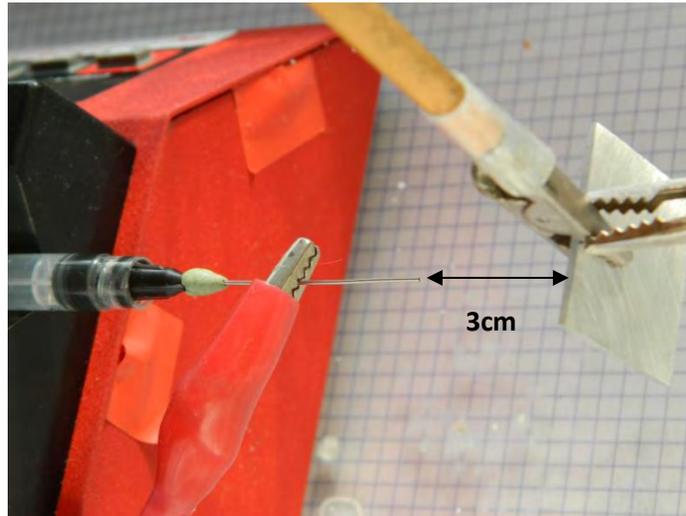
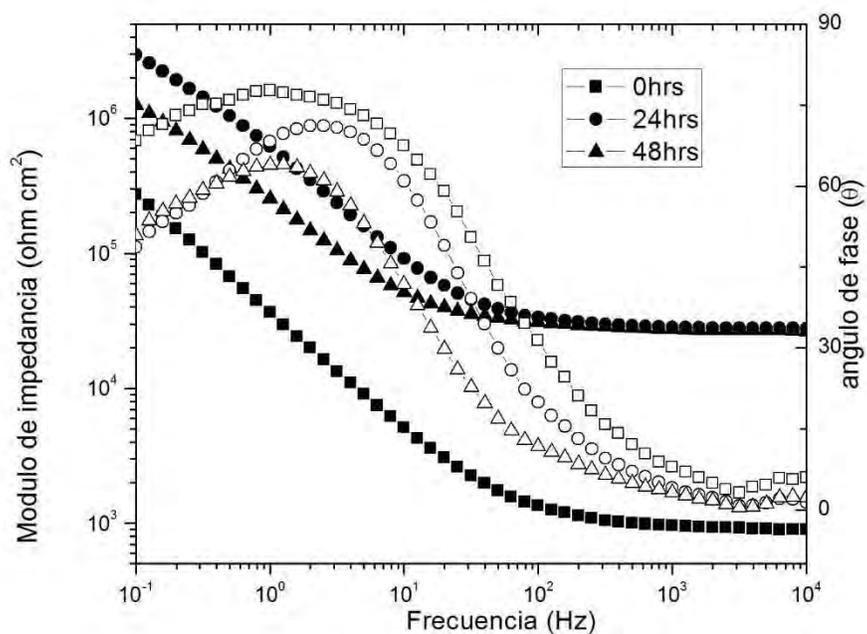
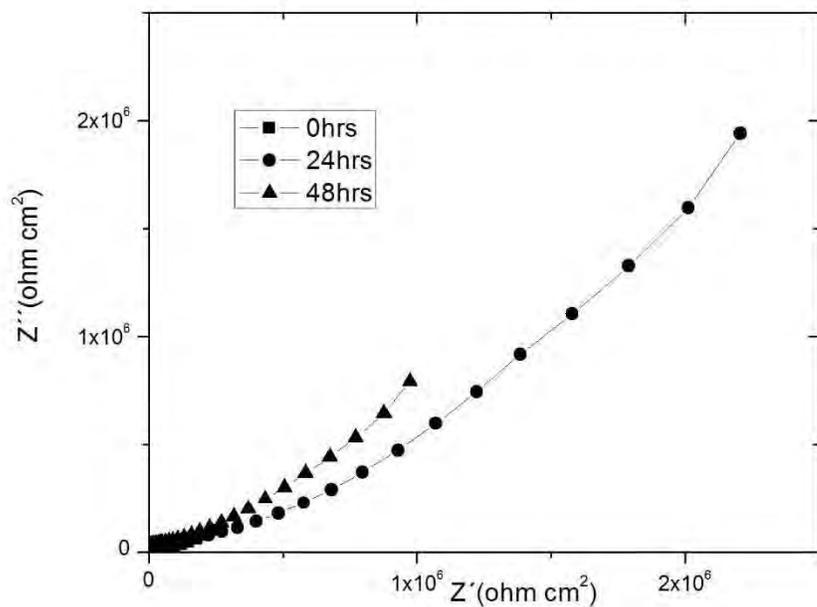


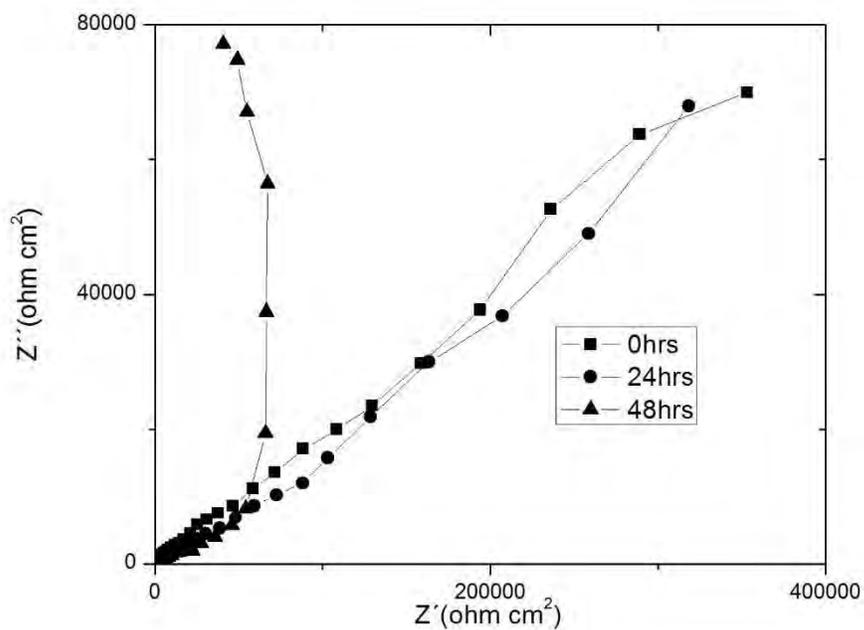
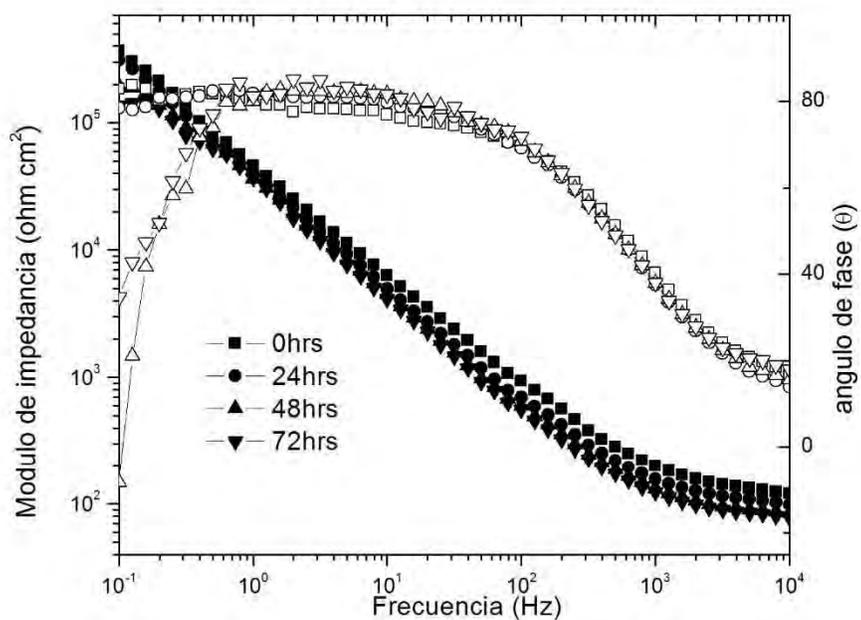
Imagen AA.4. Depósito de grafeno por electrospray

ANEXO B. Gráficas de impedancia

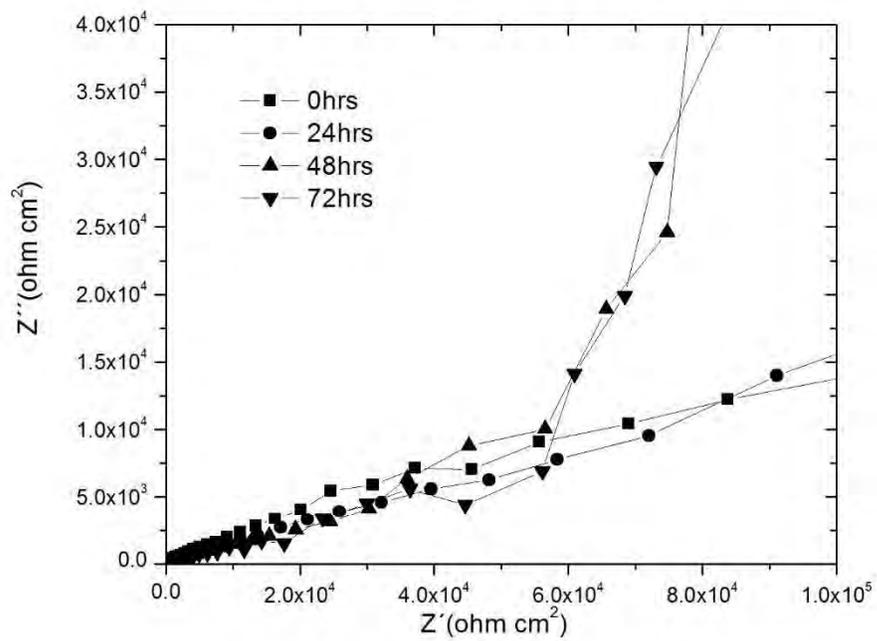
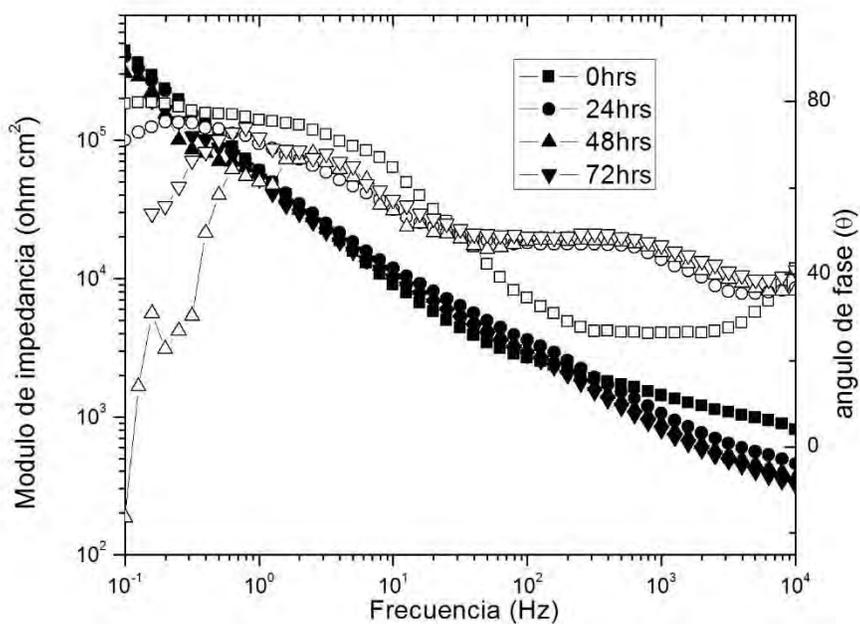
1) Muestra Al/A:Ch/PVP/SG



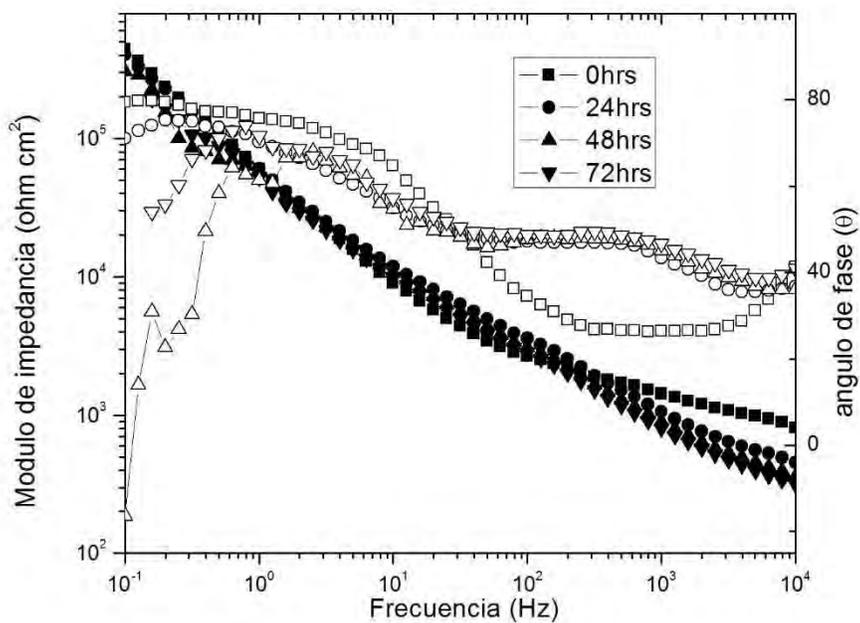
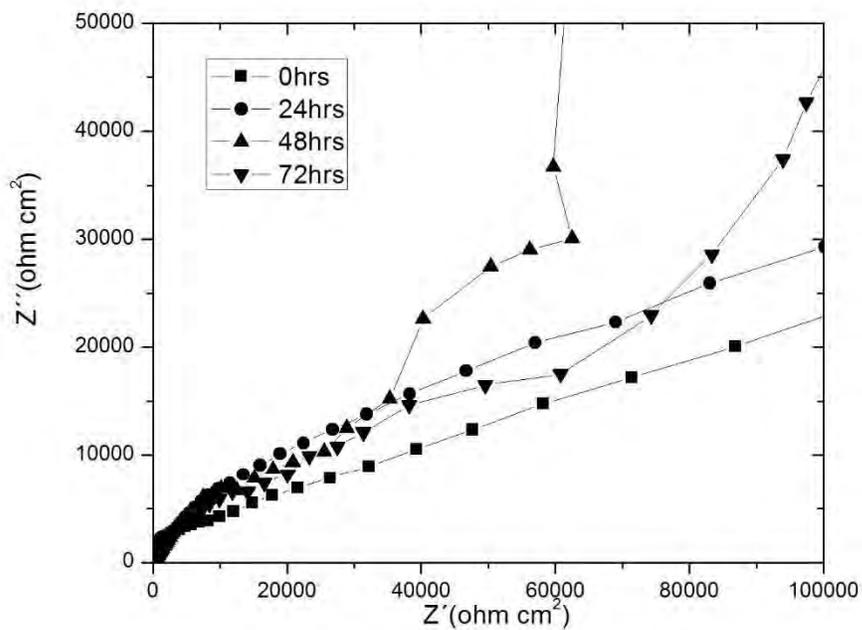
2) Muestra Al/A/Gf/PVP/SG



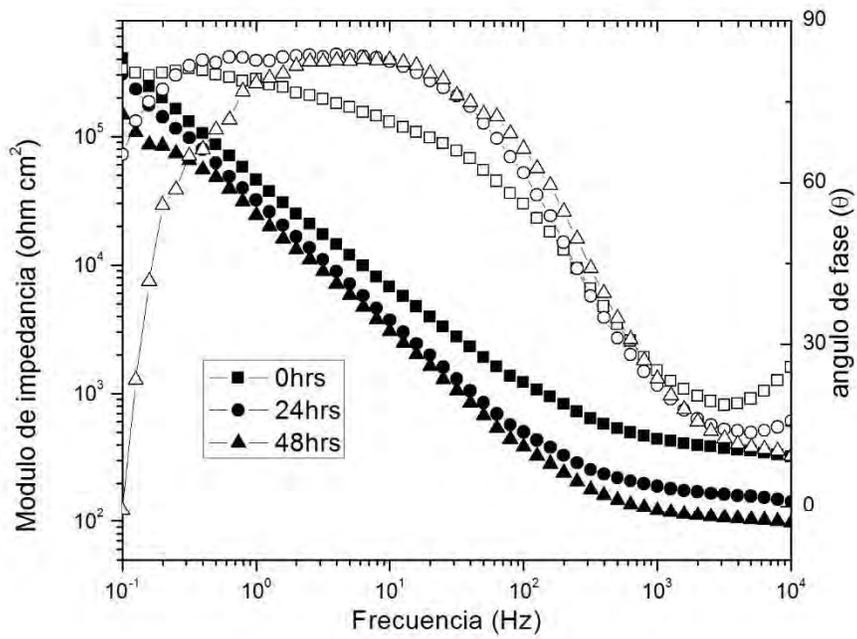
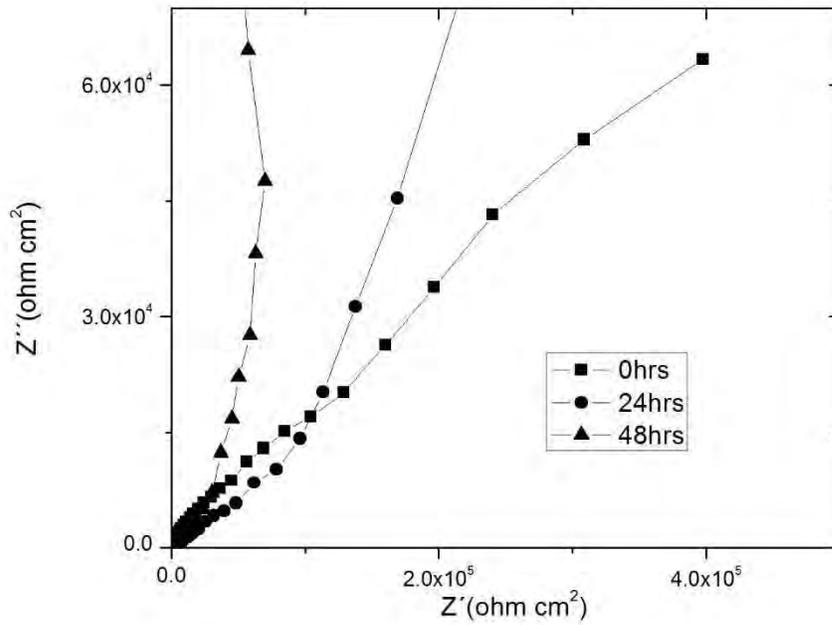
3) Muestra Al/Gf/SG



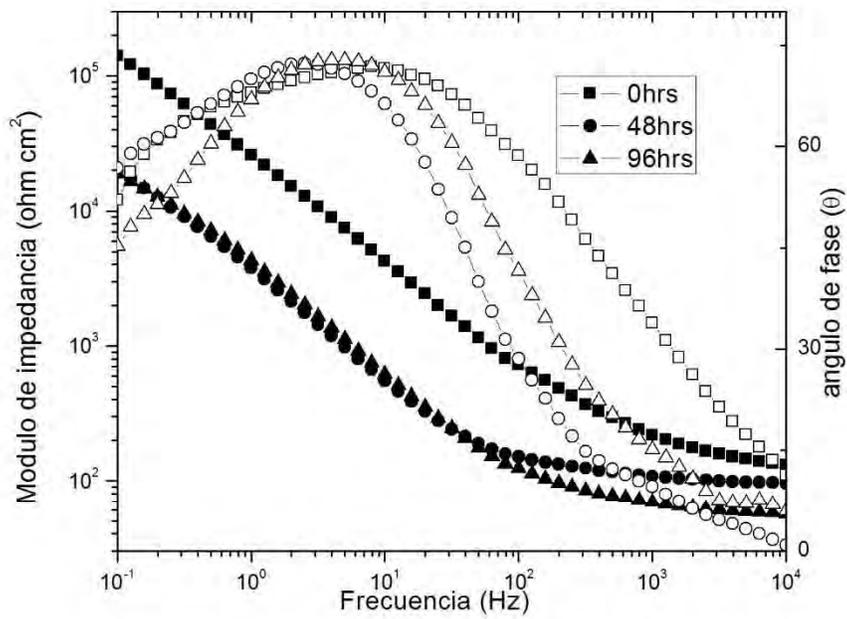
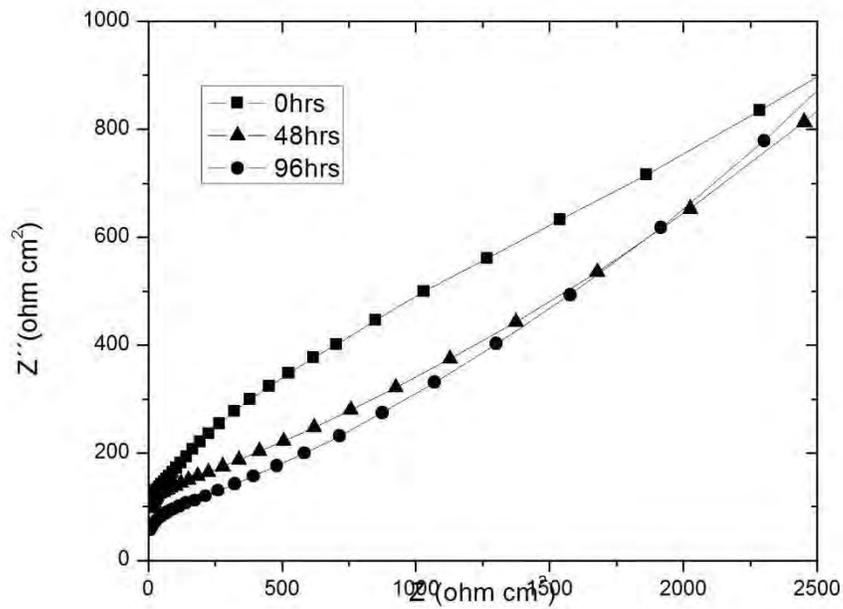
4) Muestra Al/Gf/A/SG



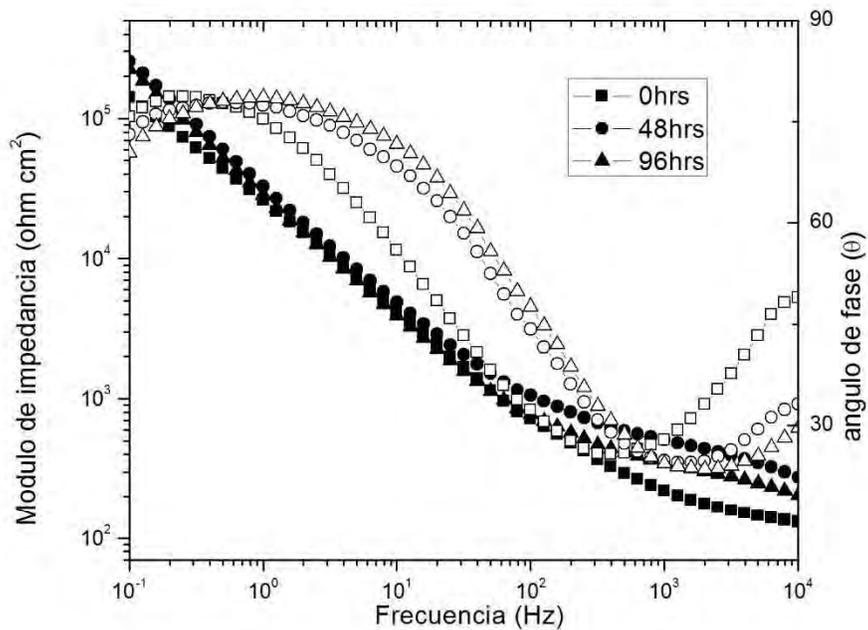
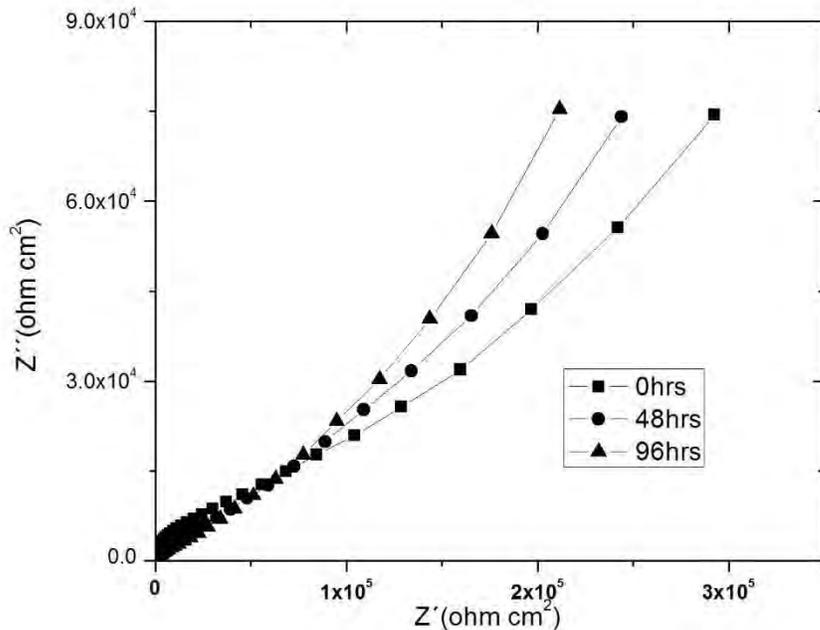
5) Muestra Al/PVP/Gf/SG



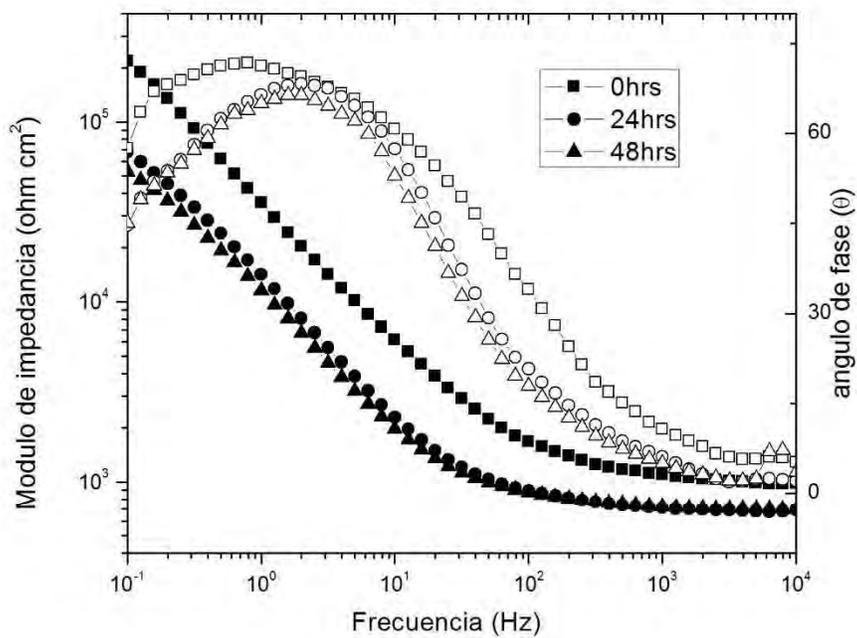
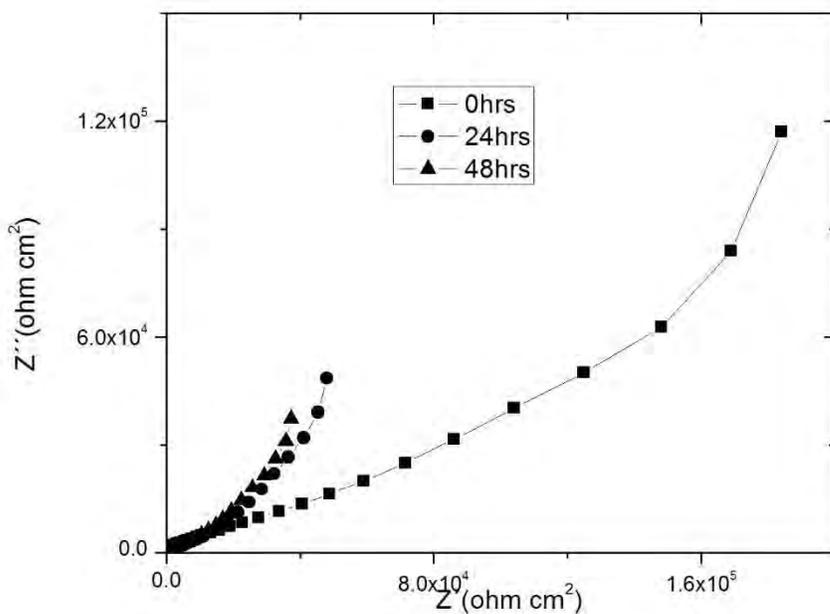
6) muestra Al/A:Ch/pvp/SG



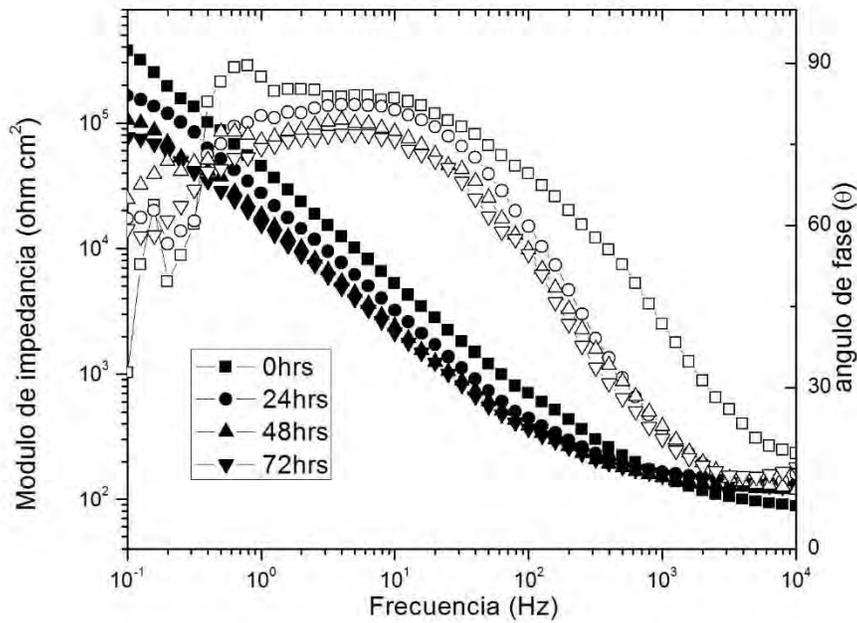
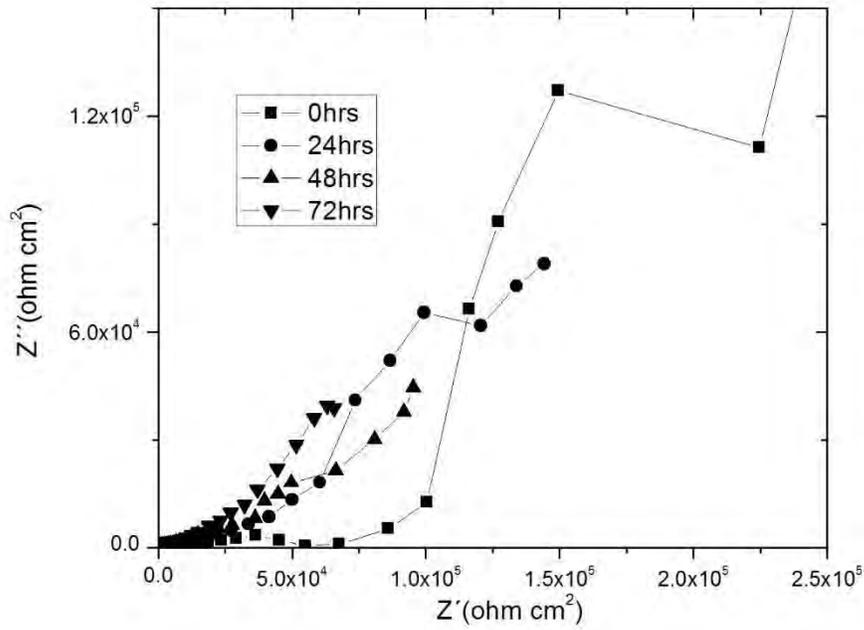
7) muestra Al/A:Ch/pvph/SG



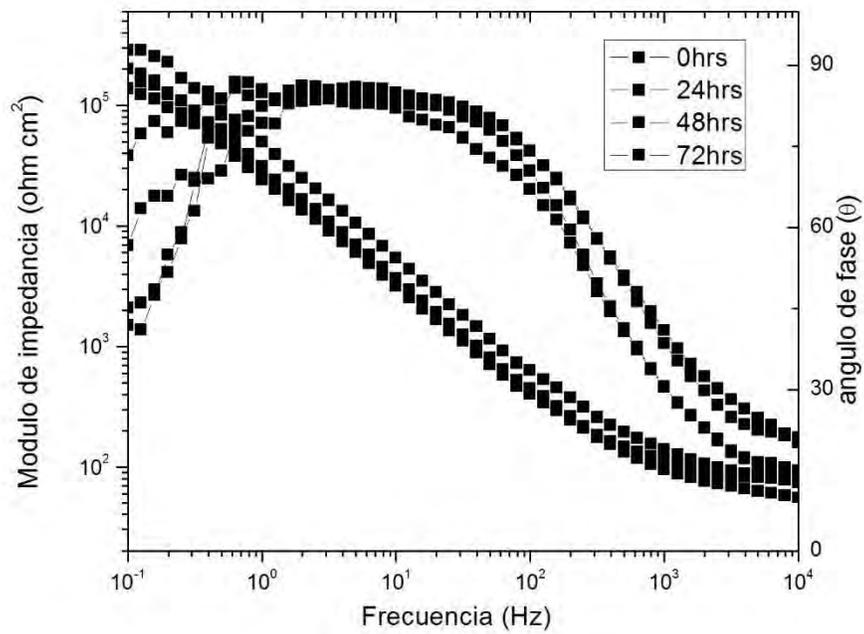
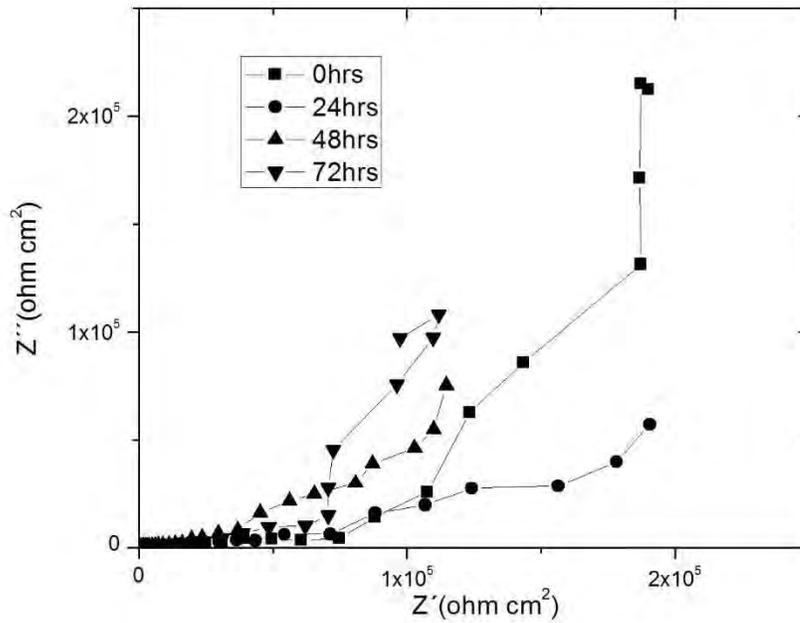
8) muestra Al/Ch/Asinac/PVP/ Gf/3G



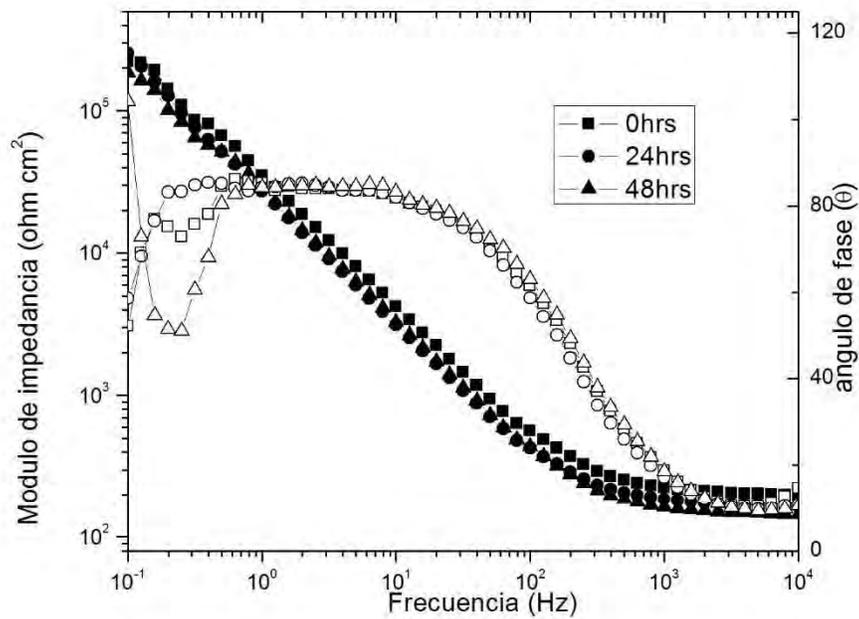
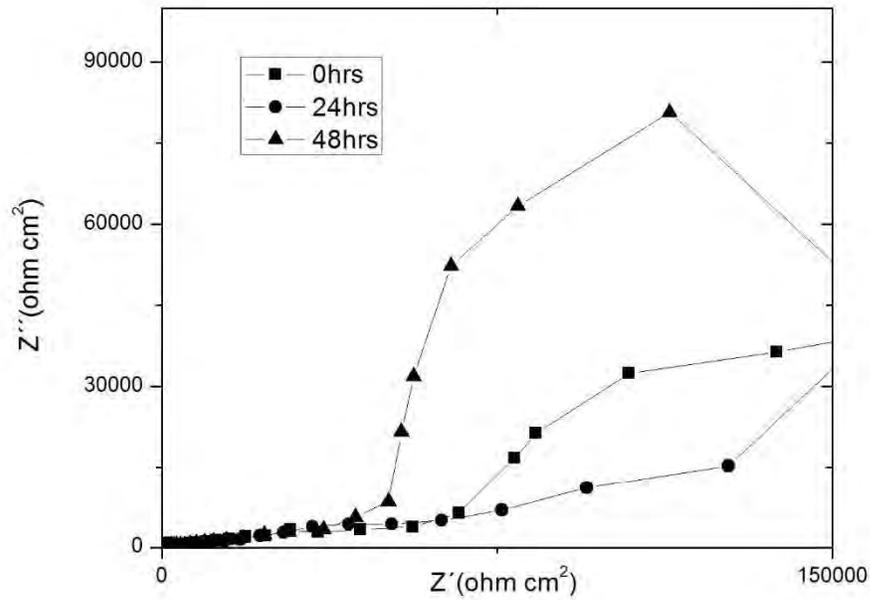
9) muestra Al/Gf/PVP/SG



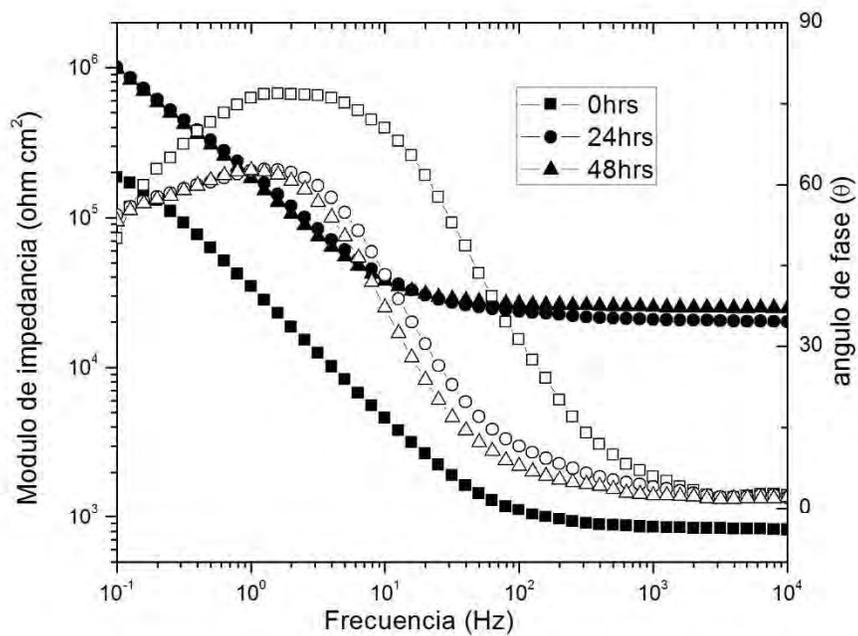
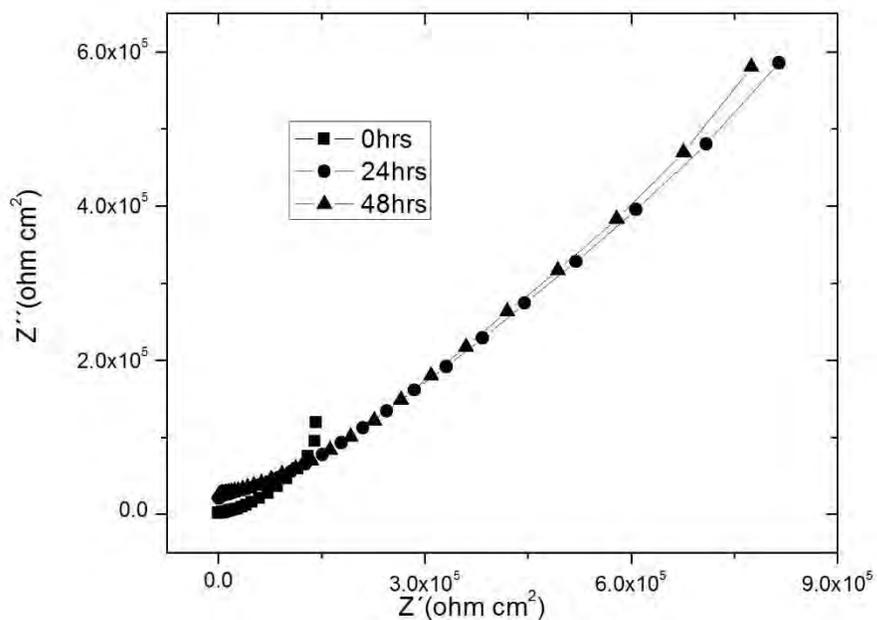
10) muestra Al/Gf/SG



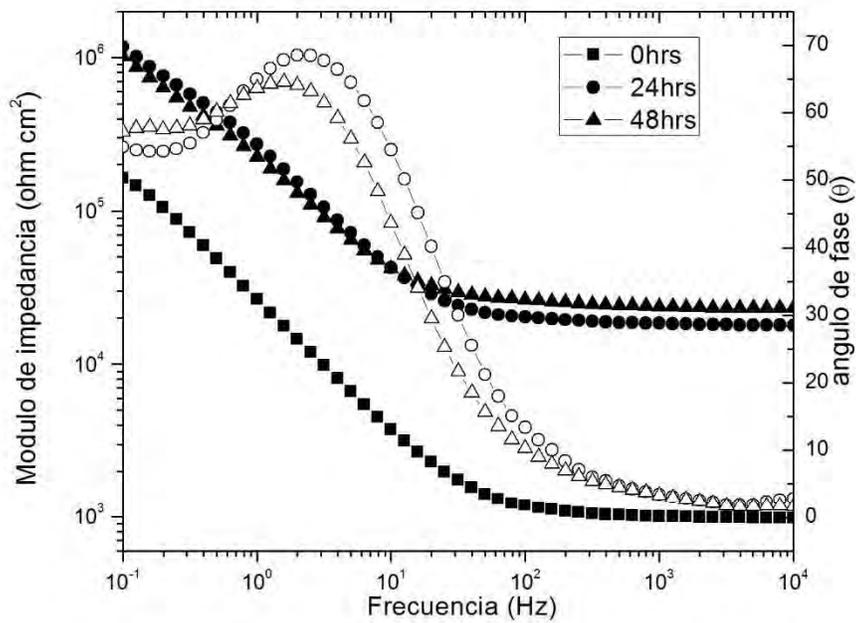
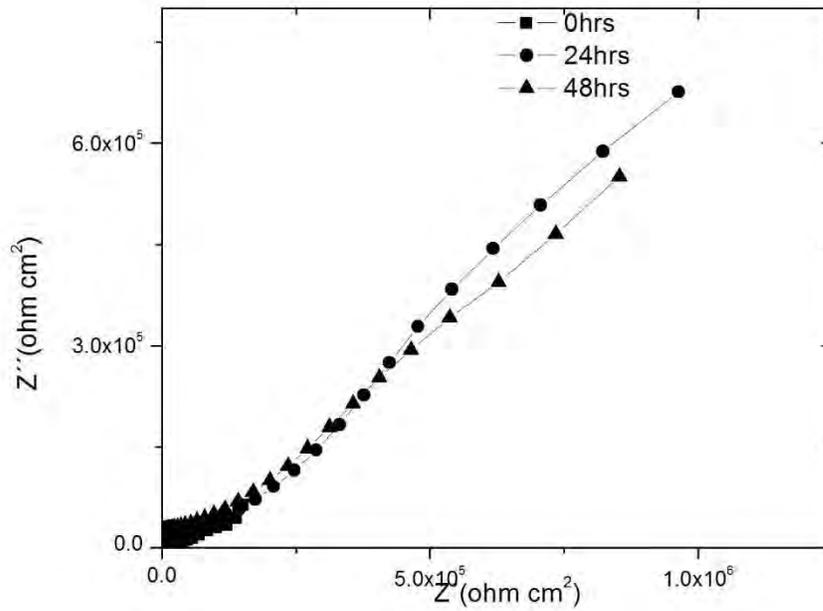
11) Al/PVP/Gf/SG



12) Al/A/PVP/Gf/SG



13) Al/Ch/PVP/Gf/SG



ANEXO C. Espesores

Se realizaron medidas de espesor de los recubrimientos, los resultados se muestran a continuación en 3 tablas. Los recubrimientos que no tenían sol-gel no fueron medidos debido a que el recubrimiento se adhiere y daña después de usar el equipo.

Espesor (μm)	Al/A:C H/SG	Al/A/Ch/P VP/SG	Al/A/Ch/PVPs h/Gf/SG	Al/A:Ch/PV P/Gf/SG	Al/A:Ch/PVP2 4h/Gf/SG	Al/PVP Gf 3%/SG
1	1.3	1.4	2.7	2.7	2.0	2.4
2	2.1	0.6	2.0	2.0	2.0	11.1
3	2.2	1.9	1.2	2.0	2.0	11.9
4	2.9	1.9	1.3	1.2	1.9	3.2
5	2.3	1.6	2.0	1.6	2.0	10.5
6	2.3	1.2	1.4	2.5	2.3	32
7	1.4	1.9	1.3	1.8	1.9	53
8	1.4	1.2	2.7	2.2	1.9	3.1
9	2.1	1.7	14.3	2.6	1.8	3.1
10	2.0	1.6	1.3	2.6	2.5	11.5
11	2.0	10.0	1.3	1.8	1.9	3.1
12	1.8	10.0	2.6	3.0	2.5	10.5
13	3.2	1.3	2.0	2.1	2.6	11.8
14	3.0	1.3	10.2	2.1	2.6	3
15	2.3	1.2	1.4	2.6	1.9	94
16	2.2	1.3	1.2	1.9	1.9	13.8
17	2.1	1.3	10.1	2.0	1.9	3.1
18	1.5	1.3	1.9	1.9	1.9	11.5
19	2.3	1.2	2.4	2.6	2.2	23.1
20	2.7	1.3	2.6	1.8	2.3	11.5

Espesor (μm)	Al/Ch/Gf/P VPh/SG	Al/Gf/A100/P VPh/SG	Al/A/Gf/P VPh/SG	Al/A:Ch/PVPhi n/Gf/SG	Al/Asinac/ PVP/SG	Al/Gf/ A/SG
1	14.5	27.7	21.6	14.2	2.6	2.6
2	19.3	22.9	20.3	14.4	2.3	2.7
3	11.4	23.4	20.1	14.3	2.3	2.6
4	15.9	22.4	32	14.1	2.6	2.2
5	16.8	27.3	20.5	16.5	2.9	2.6
6	16.5	23.9	20.5	16.4	11.2	1.9
7	13.2	23	22.9	13.6	3	1.8
8	15.4	22.8	27.2	15	2.6	1.9
9	17.2	23	25.1	14.1	2.8	2.6
10	16.8	22.9	20.4	13.9	11.3	2.6
11	12.3	27.6	20.3	14.1	2.9	2.6
12	14.5	27.7	20.2	14.1	2.9	2.2

13	17.8	22.9	20.3	16.1	2.9	2.5
14	11.3	29.7	24.9	17.1	3	1.8
15	11.6	23	19.5	14.7	2	2
16	13.5	27.8	17.9	13.5	2.9	1.9
17	13.2	22.5	20.2	15.6	2.8	1.8
18	16.4	29.5	23.6	14.7	2.9	2.5
19	17.4	28.6	21.2	13.6	2.9	1.2
20	14.9	29.6	29.1	14.1	2.8	2.2

Espesor (μm)	Al/Gf/SG	Al/Gf/PVP/SG	Al/PVP/Gf/SG
1	1.5	1.7	2.7
2	1.5	2.1	3
3	2.2	2.1	2.6
4	1.4	2.7	1.8
5	1.4	2.6	1.9
6	2.1	2.7	2.4
7	2.1	2.7	2.5
8	1.4	2.7	2.4
9	1.4	2.6	2.5
10	1.4	2	2.4
11	1.4	2	2.6
12	1.4	2.7	2.5
13	1.4	2.2	2.5
14	2.5	2.7	2.5
15	2.1	2	1.2
16	2.2	3.1	2.4
17	2.1	2.4	2.5
18	2.1	2.3	1.7
19	2.1	2	2.8
20	1.4	2	3.1

ANEXO D. Datos de integración de DSC

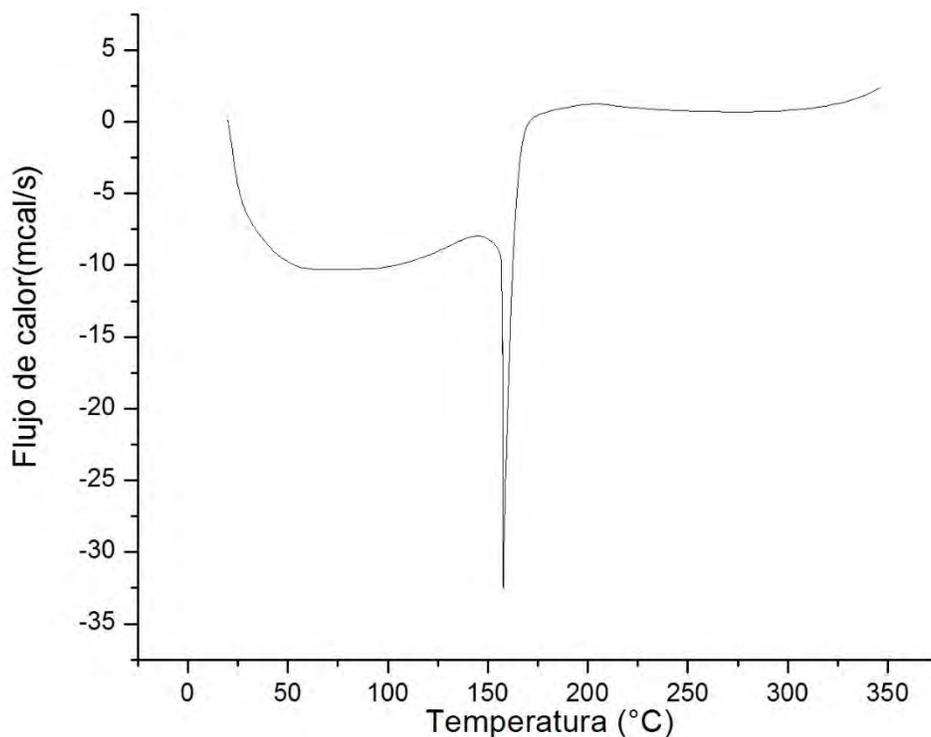
Para el cálculo de la entalpía se considera la siguiente fórmula:

$$\Delta H = \text{Integración} * K_{\text{equipo}} * \left(\frac{\text{Intervalo de temperatura}}{\text{Diferencial de temperatura}} \right)$$

Donde la constante del equipo es 1.0000, el intervalo de temperatura es dependiente de la integración y el diferencial de temperatura se estableció en 10°C/min en las condiciones experimentales de las pruebas.

Se presenta un ejemplo del cálculo de entalpía para la muestra de aminosilano:

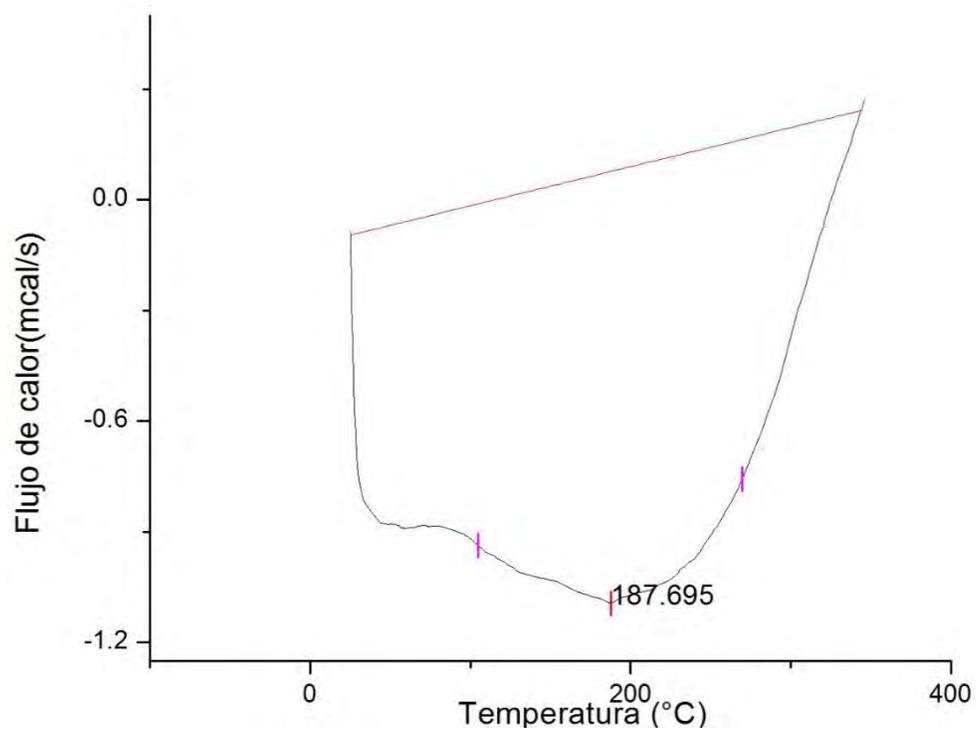
$$\begin{aligned} \Delta H &= -1142.34 \frac{\text{mcal}}{\text{s}} * 1.0000 * \left(\frac{(146.831 - 21.813)^{\circ}\text{C}}{10^{\circ}\text{C s}^{-1}} \right) * \frac{1 \text{ cal}}{1000 \text{ mcal}} * \frac{4.187 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \\ &= -59.79 \text{ J} \end{aligned}$$



E.1 Gráfica de integración de DSC de aminosilano

Área (mcal/s)	X inicial (°C)	X final (°C)	ΔH (J)
-1142.34	21.813	146.831	-59.79
-188.18	150.879	172.895	-1.73

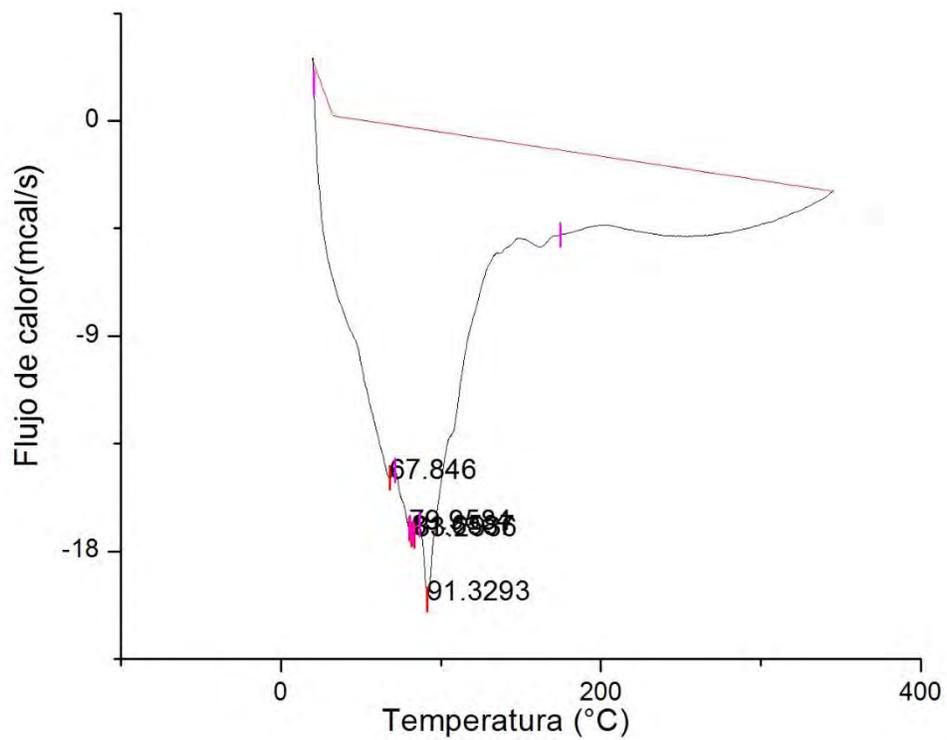
E.1 Datos de integración de DSC de aminosilano, peso muestra: 0.0135g



E.2 Gráfica de integración de DSC de grafeno

Área (mcal/s)	X inicial (°C)	X final (°C)	ΔH (J)
-165.47	104.917	269.681	-11.41

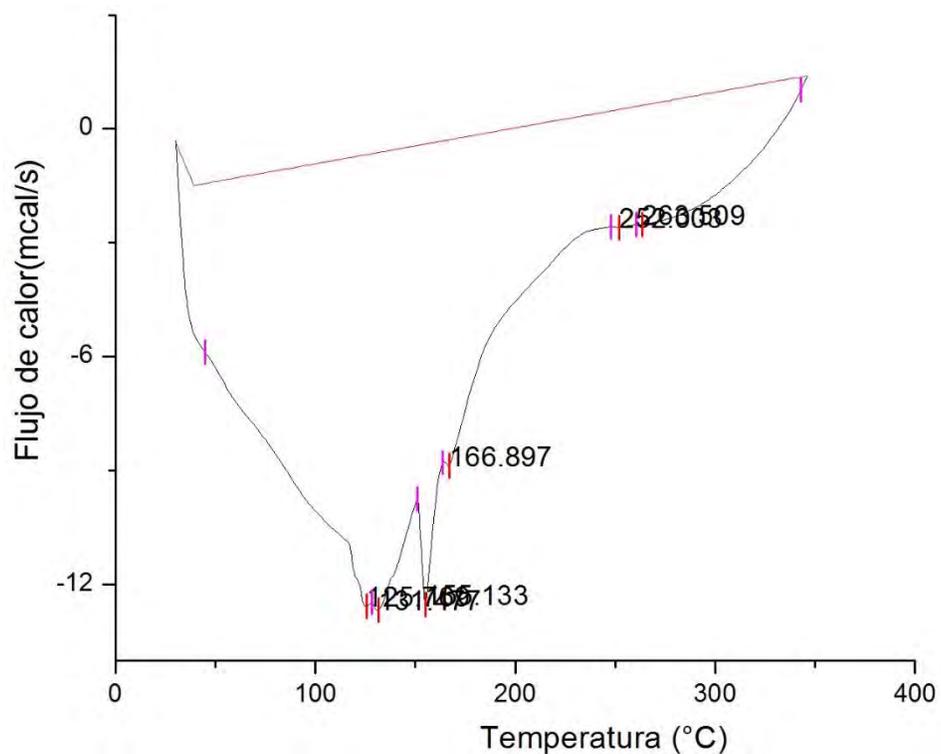
E.2 Datos de integración de DSC de grafeno, peso muestra: 0.0231g



E.3 Gráfica de integración de DSC de PVP

Área	X inicial	X final	ΔH (J)
-473.31	20.33	71.39	-10.11
-141.49	71.39	80.30	-0.52
-35.60	80.30	82.37	-0.03
-71.94	82.37	86.56	-0.12
-773.65	86.56	174.57	-28.5

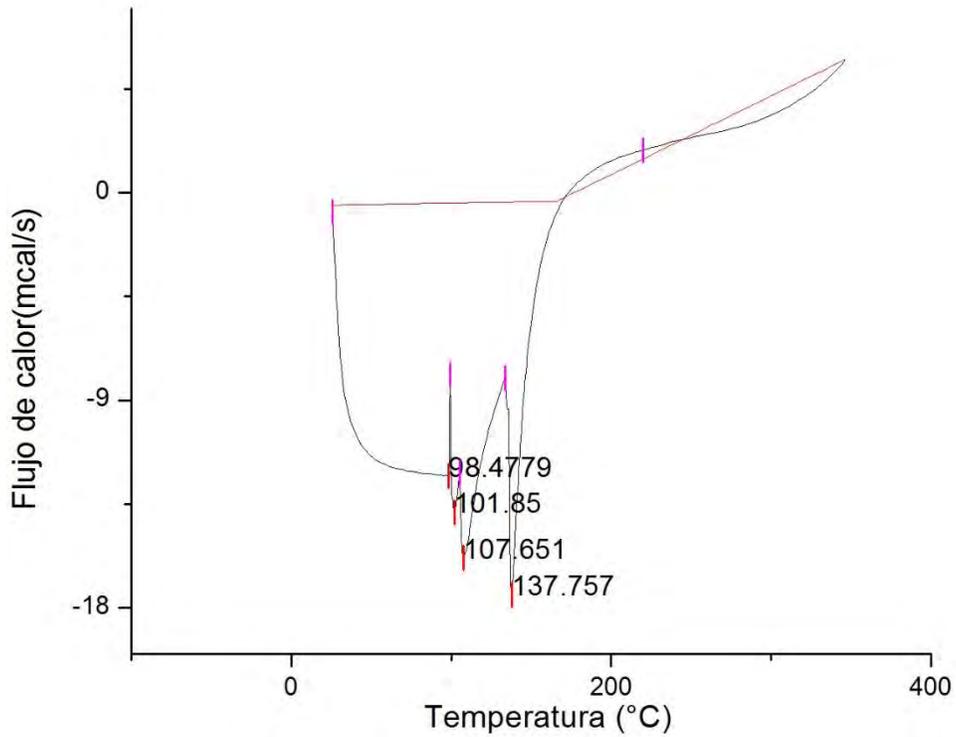
E.3 Datos de integración de DSC de PVP, peso muestra: 0.0140g



E.4 Gráfica de integración de DSC de sol-gel con aminosilano

Área	X inicial	X final	ΔH (J)
-758.93	44.73	128.35	-26.57
-261.73	128.35	151.12	-2.49
-133.31	151.12	163.68	-0.701
-394.19	163.68	247.89	-13.89
-31.91	247.89	260.35	-0.16
-113.47	260.35	343.06	-3.92

E.4 Datos de integración de DSC de sol-gel con aminosilano, peso muestra: 0.0114g

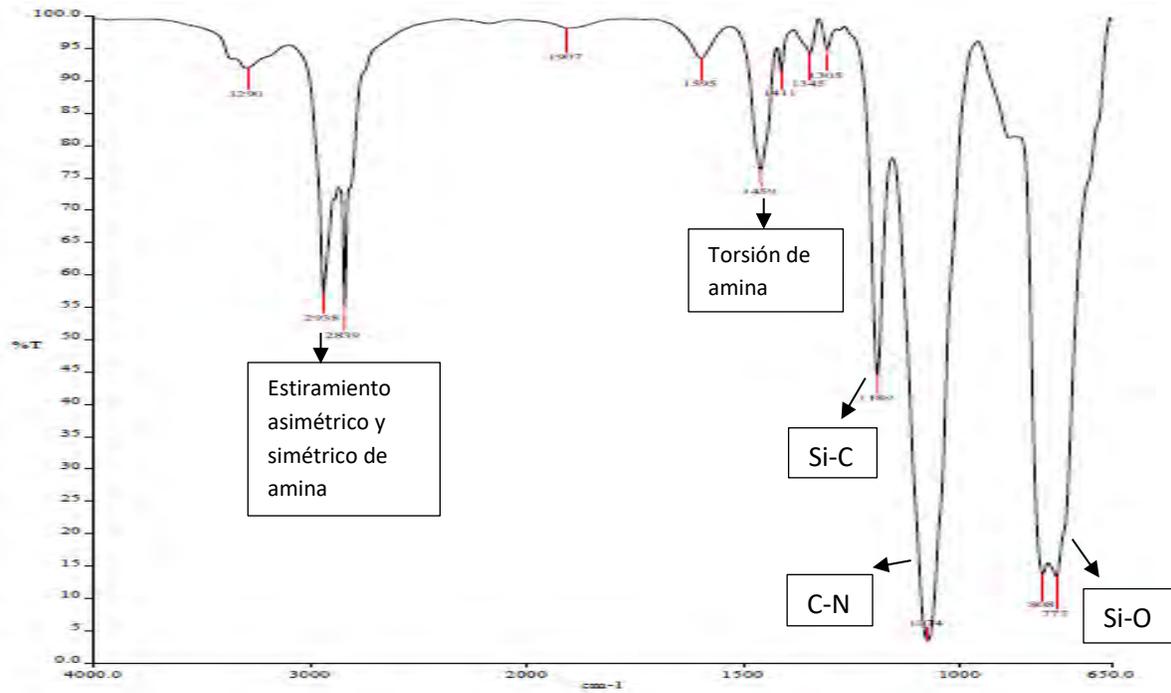


E.5 Gráfica de integración de DSC de sol-gel, grafeno, PVP y aminosilano

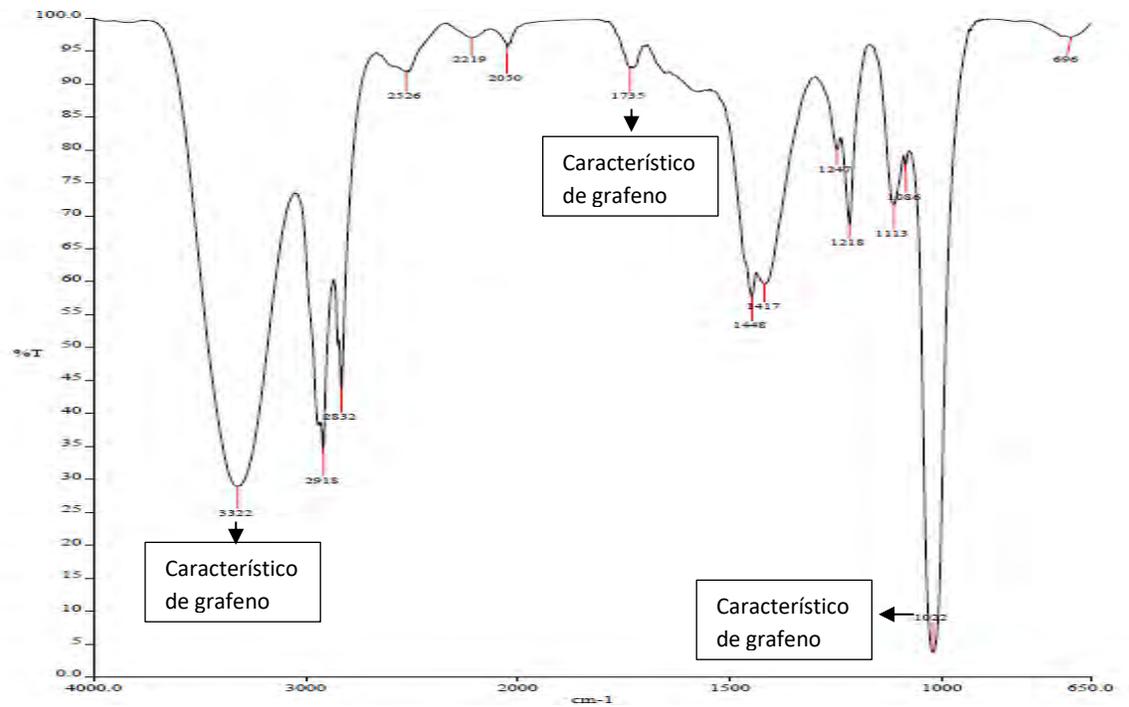
Área	X inicial	X final	ΔH (J)
-10.69	98.62	99.77	-0.005
-68.76	99.93	105.13	-0.14
-333.75	105.13	133.54	-3.97
-183.65	133.54	213.40	-6.14

**E.5 Datos de integración de DSC de sol-gel, grafeno, PVP y aminosilano, peso muestra:
0.0219g**

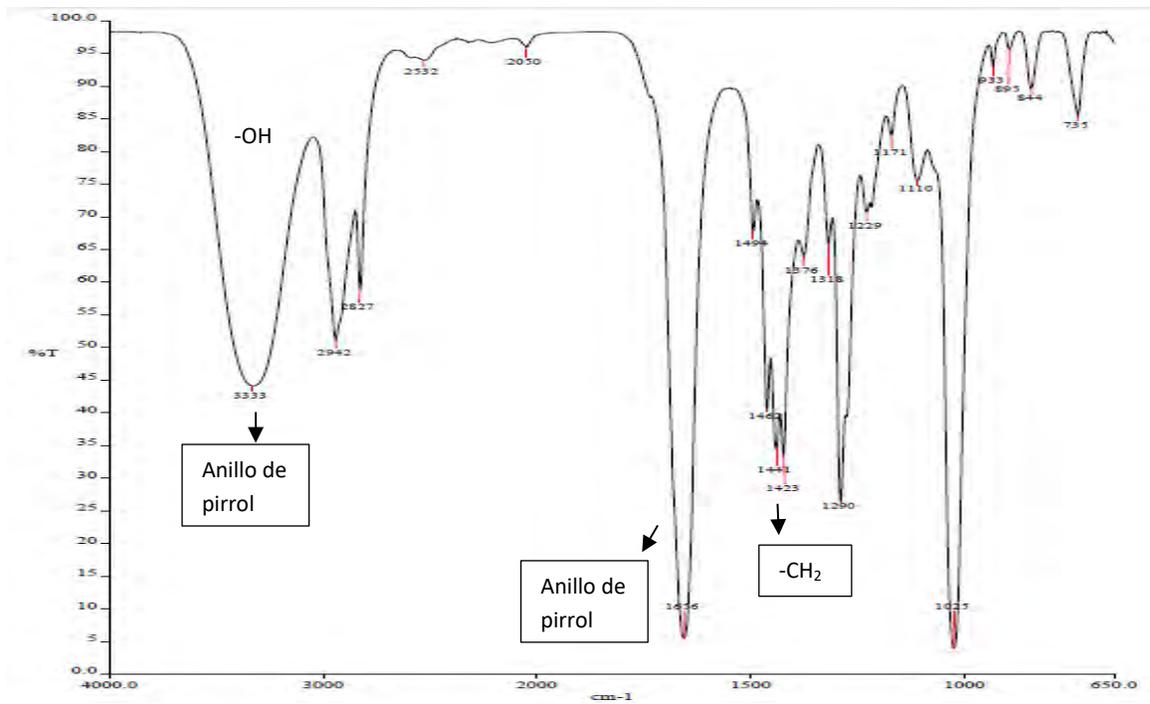
ANEXO E. Infrarrojos



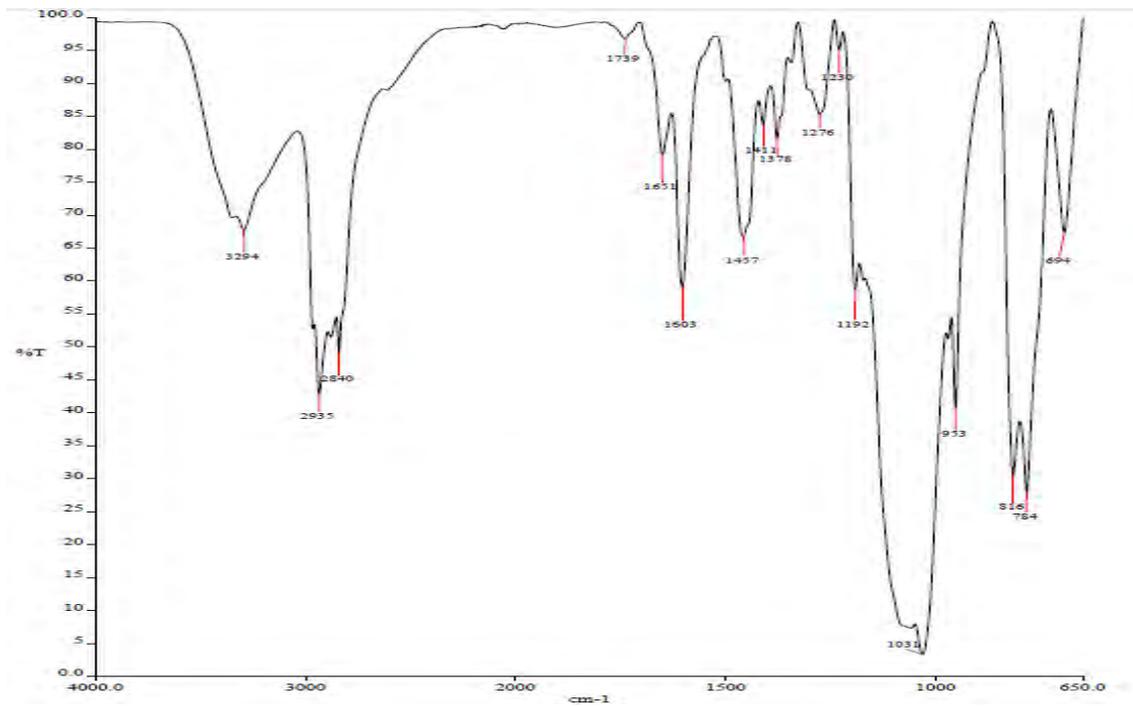
Gráfica F.1. IR de aminosilano 6020



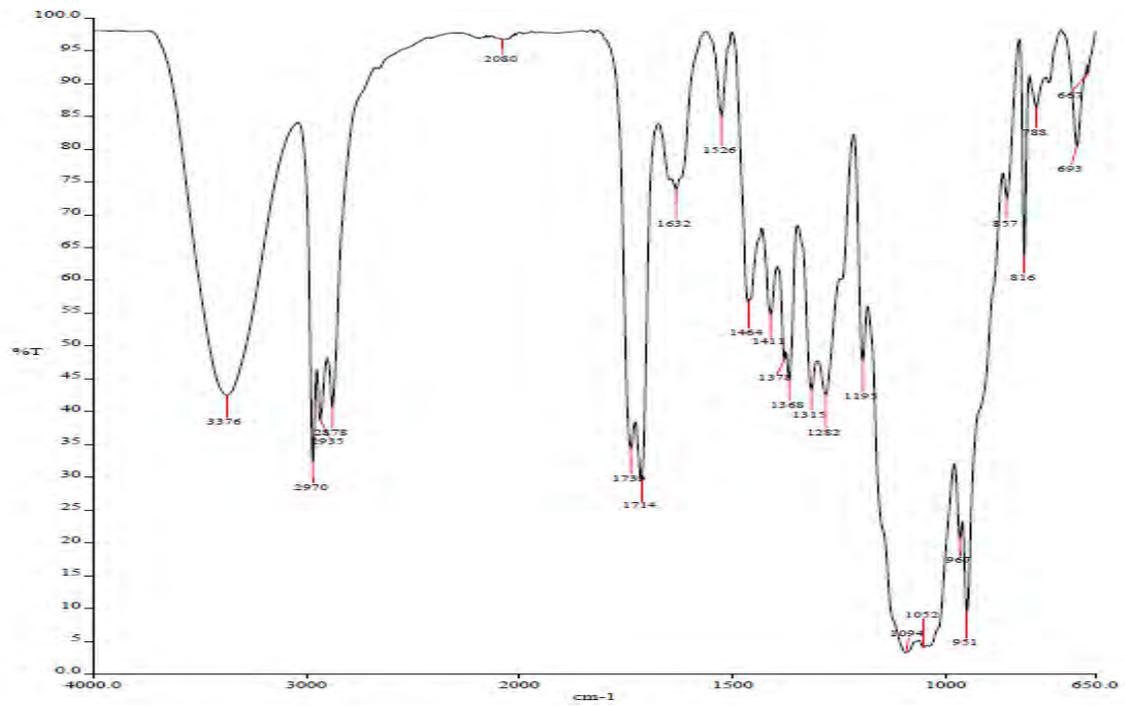
Gráfica F.2. IR de suspensión de grafeno en metanol



Gráfica F.3 IR de PVP en metanol



Gráfica F.4. Sol-gel con aminosilano añadido



Gráfica F.5. Infrarrojo de sol-gel blanco

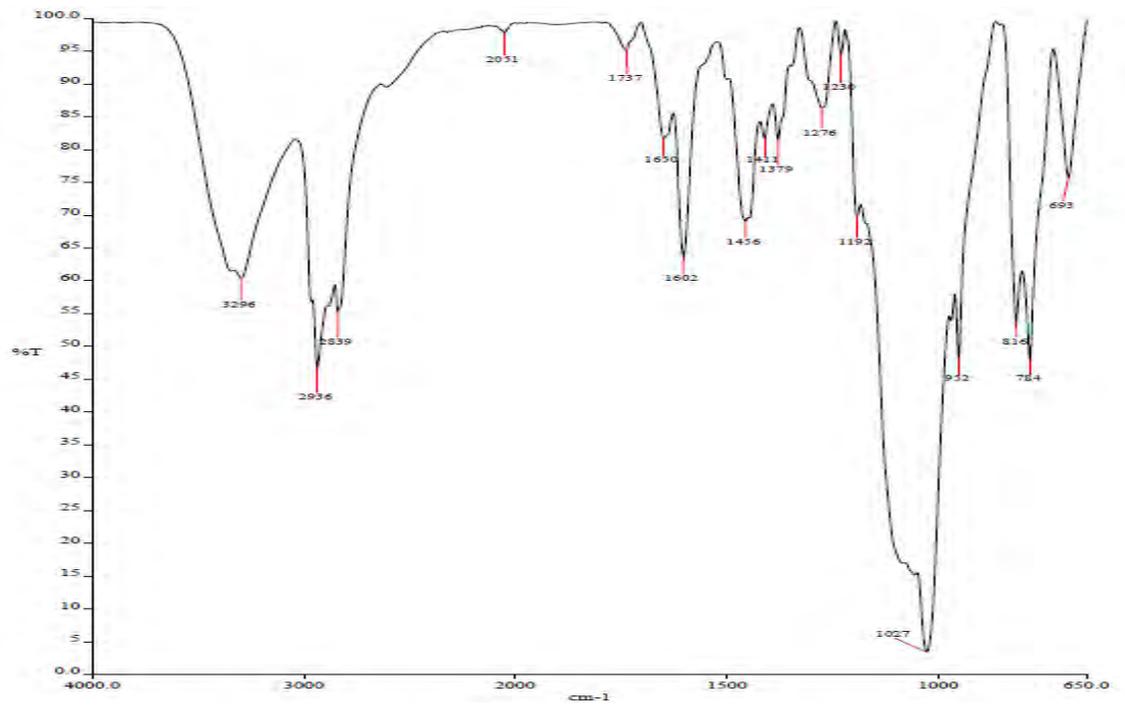


Gráfico F.6. Infrarrojo de sol-gel, grafeno y aminosilano 6020

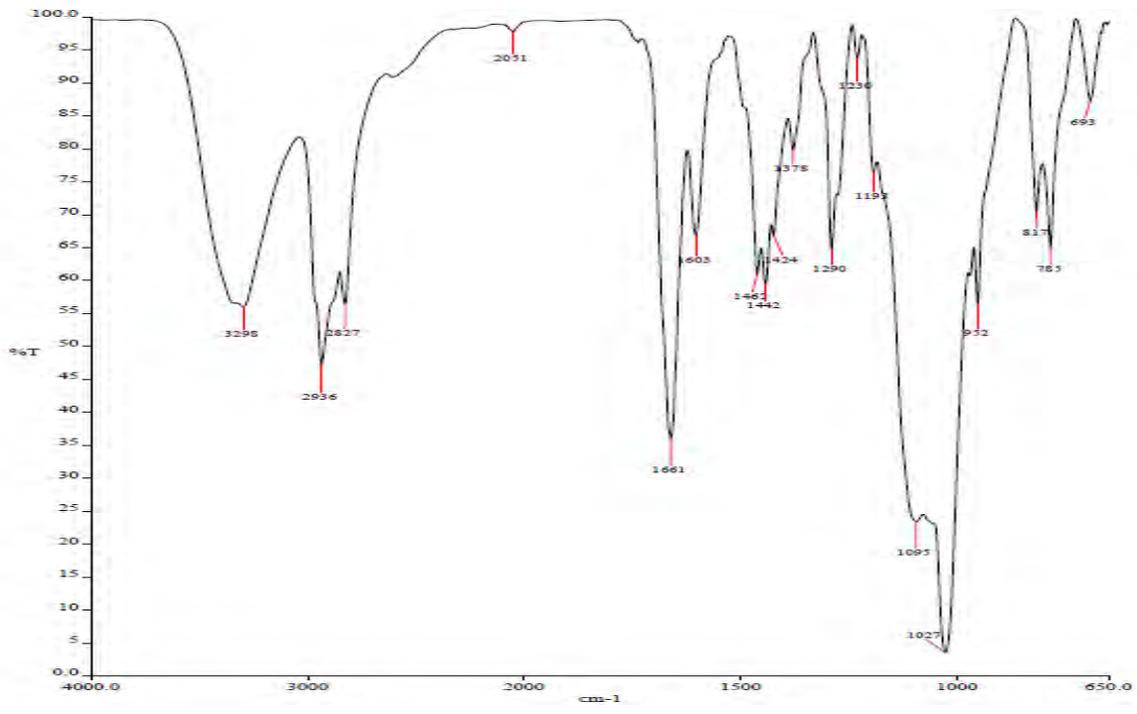
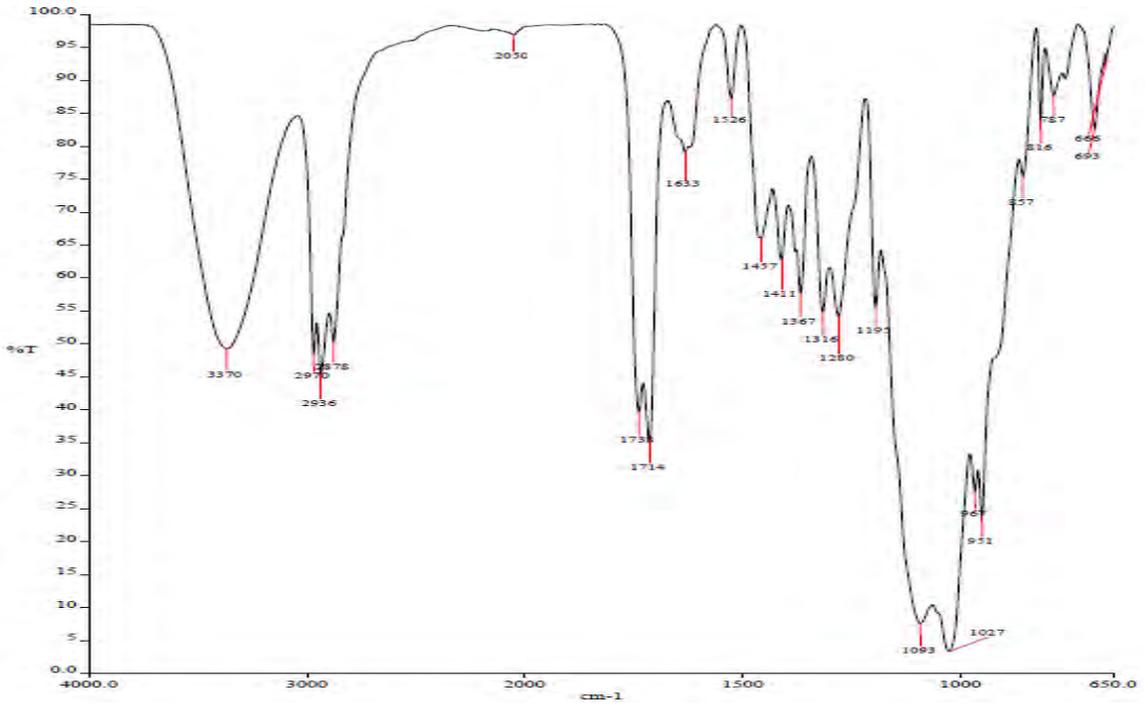


Gráfico F.7. Infrarrojo de sol-gel, grafeno, PVP y aminosilano



Gráfica F.8 Infrarrojo de sol-gel con grafeno

ANEXO F. Datos de simulación de circuitos equivalentes del sistema Al/Gf/A100/PVPh/SG

En las siguientes tablas se encuentran los datos obtenidos de la simulación de circuitos equivalentes del sistema Al/Gf/A100/PVPh/SG con el porcentaje de error asociado a cada resultado.

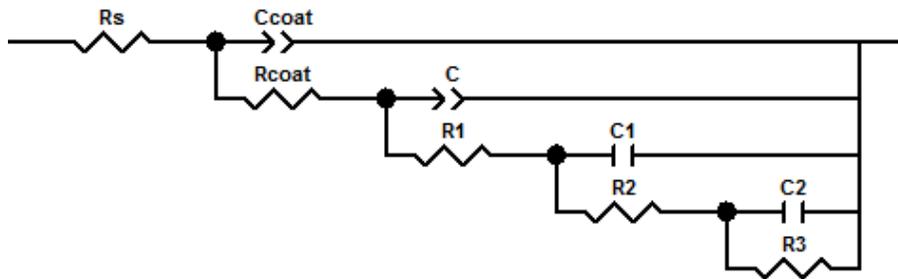


Imagen F.1. Circuito equivalente propuesto

Donde:

Rs: resistencia del electrolito

Ccoat: capacitancia del recubrimiento

Rcoat: resistencia de los poros del recubrimiento más superficial, sol-gel

R1: resistencia a la transferencia de carga de PVP electrohilado e hidratado

C-P: capacitancia de la capa de PVP electrohilado e hidratado

R2: resistencia a la transferencia de carga

C1: capacitancia la capa de aminosilano

R3: resistencia a la transferencia de carga

C3: capacitancia de la capa de grafeno depositada por electrospray

Tabla F.1 Resultados de Rs, Ccoat y Rcoat con porcentaje de error.

Tiempo (hrs)	Rs	% Error (Rs)	Ccoat-T	% Error (Ccoat-T)	Rcoat	% Error (Rcoat)
0	0.10568	3.17300	1.649E-10	2.9822	285800	3.683
24	0.13867	4.19300	1.721E-10	3.5642	284900	3.671
48	0.11946	1.35210	1.650E-10	3.0124	285775	3.694
72	0.10239	2.29482	1.819E-10	5.1389	285700	3.682
120	0.13074	5.18420	1.527E-10	3.4867	287100	3.701
144	0.12263	4.19381	1.693E-10	4.2579	285890	3.667
288	0.10284	2.19277	1.638E-10	4.1368	285780	3.682
336	0.12942	5.81740	1.677E-10	4.4790	286970	3.698
408	0.15923	6.24221	1.663E-10	3.0010	284500	3.651
480	0.10827	3.16246	1.634E-10	3.0567	285590	3.697
552	0.15025	6.29310	1.851E-10	5.3425	283300	3.653
600	0.10483	4.00246	1.599E-10	4.5658	285600	3.713
672	0.16249	6.91311	1.651E-10	3.0517	275790	3.556
744	0.11264	4.18246	1.744E-10	2.9981	284800	3.803
816	0.11214	4.14019	1.699E-10	2.9745	286200	3.701
888	0.15700	7.00247	1.803E-10	5.6730	287200	3.696
960	0.13520	5.39410	1.736E-10	3.0828	287400	3.686
1032	0.10287	3.13522	1.654E-10	2.9765	285780	3.662
1104	0.10376	3.15099	1.637E-10	2.8410	285900	3.685
1178	0.11722	4.00452	1.678E-10	3.1077	285600	3.679
1346	0.13177	5.34809	1.733E-10	3.3358	274600	3.541
1418	0.10886	3.21045	1.665E-10	2.9895	286500	3.843
1490	0.12076	4.98807	1.741E-10	4.0178	288160	3.704
1562	0.11542	4.11281	1.665E-10	2.9703	286200	3.658
1636	0.10953	3.75103	1.650E-10	3.0083	285590	3.675
1780	0.14950	5.19596	1.701E-10	3.4905	287100	3.702
1900	0.10633	3.10255	1.660E-10	2.9906	285470	3.662
2044	0.13062	4.99801	1.648E-10	2.9775	279600	3.607
2476	0.10065	3.10038	1.612E-10	2.8730	281200	3.704
2884	0.11658	3.99012	1.704E-10	4.2106	286490	3.752
Promedio	0.12226	4.26073	1.683E-10	3.5531	284883	3.684
Mínimo	0.10065	1.35210	1.527E-10	2.8410	274600	3.541
Máximo	0.16249	7.00247	1.851E-10	5.6730	288160	3.843

Tabla F.2. Resultados de C-P, R1 y C1 con porcentaje de error.

Tiempo (hrs)	C-P	% Error (C-P)	R1	% Error (R1)	C1	% Error (C1)
0	0.66327	0.52787	1.96E+06	6.186	4.14E-09	1.421
24	0.80410	0.63995	1.94E+06	6.123	4.22E-09	2.492
48	0.75405	0.49501	1.95E+06	6.154	4.30E-09	2.506
72	0.66204	0.46346	1.95E+06	5.035	4.04E-09	1.390
120	0.64906	0.51752	1.95E+06	4.998	4.21E-09	1.501
144	0.80041	0.65096	1.89E+06	5.965	4.15E-09	1.400
288	0.66406	0.43795	1.98E+06	6.249	4.19E-09	1.445
336	0.76742	0.61003	1.93E+06	6.002	4.13E-09	1.422
408	0.80769	0.55557	1.96E+06	6.186	4.25E-09	1.508
480	0.66871	0.43704	1.94E+06	5.983	4.31E-09	2.536
552	0.80763	0.63753	1.88E+06	5.934	4.09E-09	1.303
600	0.66340	0.43360	1.96E+06	6.186	4.33E-09	2.542
672	0.60947	0.48496	2.10E+06	4.823	4.41E-09	2.573
744	0.67092	0.58109	1.97E+06	6.218	4.15E-09	1.404
816	0.66988	0.52705	1.98E+06	6.249	4.19E-09	1.431
888	0.75020	0.59116	2.08E+06	5.687	4.11E-09	1.418
960	0.80410	0.56580	1.97E+06	6.218	4.25E-09	1.499
1032	0.66072	0.43374	1.87E+06	5.902	4.12E-09	1.420
1104	0.66168	0.52864	1.89E+06	5.965	4.16E-09	1.423
1178	0.66840	0.53323	1.96E+06	6.186	4.14E-09	1.419
1346	0.76773	0.60632	1.97E+06	5.324	4.13E-09	1.422
1418	0.66754	0.45898	1.95E+06	6.154	4.10E-09	1.399
1490	0.65086	0.51468	1.99E+06	4.401	4.17E-09	1.400
1562	0.66983	0.54326	1.94E+06	6.123	4.20E-09	1.427
1636	0.66732	0.52589	1.91E+06	5.250	4.11E-09	1.389
1780	0.63905	0.50551	1.90E+06	5.997	4.16E-09	1.422
1900	0.66709	0.55103	1.95E+06	7.003	4.18E-09	1.425
2044	0.61089	0.48340	1.97E+06	4.992	4.15E-09	1.420
2476	0.66890	0.57800	1.98E+06	6.249	4.10E-09	1.306
2884	0.66030	0.52108	1.96E+06	4.781	4.14E-09	1.424
Promedio	0.69589	0.53134	1.95E+06	5.817	4.18E-09	1.603
Mínimo	0.60947	0.43360	1.87E+06	4.401	4.04E-09	1.303
Máximo	0.80769	0.65096	2.10E+06	7.003	4.41E-09	2.573

Tabla F.2. Resultados de R2, C2 y R3 con porcentaje de error.

Tiempo (hrs)	R2	% Error (R2)	C2	% Error (C2)	R3	% Error (R3)
0	6.958E+06	5.826	1.437E-05	1.4096	6.92E+08	0.63939
24	7.013E+06	5.872	1.208E-05	1.1850	1.54E+08	0.14229
48	6.978E+06	5.797	1.533E-05	1.7888	1.33E+08	0.55389
72	6.901E+06	5.762	1.451E-05	1.3342	7.89E+08	3.78584
120	7.010E+06	5.918	1.601E-05	1.5553	9.63E+08	0.77972
144	6.503E+06	5.405	1.570E-05	1.3823	5.52E+08	0.36662
288	6.447E+06	5.776	1.425E-05	1.2794	1.93E+09	2.23725
336	6.973E+06	6.301	1.389E-05	1.3740	2.10E+09	0.69514
408	6.882E+06	5.750	1.692E-05	1.7171	3.02E+08	0.09210
480	6.956E+06	5.889	1.217E-05	1.0139	2.77E+08	0.58545
552	6.925E+06	5.800	1.402E-05	1.6239	2.26E+09	5.21125
600	6.805E+06	5.725	1.546E-05	1.5544	1.06E+08	0.03005
672	6.639E+06	5.684	1.103E-05	1.0057	6.09E+08	3.67203
744	6.989E+06	6.133	1.709E-05	2.1840	2.41E+08	0.25321
816	6.106E+06	5.090	1.423E-05	1.1737	9.43E+07	0.24984
888	7.241E+06	6.909	1.474E-05	1.4601	2.27E+08	1.54176
960	6.947E+06	5.589	1.045E-05	0.9993	2.49E+08	0.69899
1032	6.905E+06	5.791	1.411E-05	1.9033	1.27E+09	3.26372
1104	6.950E+06	5.864	1.217E-05	1.2158	3.50E+08	0.17630
1178	7.009E+06	5.875	1.605E-05	1.8590	7.39E+08	1.35106
1346	6.958E+06	5.784	1.430E-05	1.2559	1.14E+09	0.98721
1418	6.955E+06	5.823	1.427E-05	1.4066	4.86E+09	2.72224
1490	6.870E+06	5.755	1.418E-05	1.4007	2.02E+09	0.26523
1562	6.930E+06	5.877	1.289E-05	1.2814	2.49E+08	0.07910
1636	6.793E+06	5.711	1.436E-05	1.5704	4.83E+08	1.23962
1780	6.946E+06	5.957	1.417E-05	1.3909	4.13E+08	0.54612
1900	6.987E+06	5.860	1.418E-05	1.4106	4.79E+08	0.74145
2044	6.999E+06	5.836	1.446E-05	1.4374	3.21E+09	4.29158
2476	7.240E+06	6.027	1.425E-05	1.3891	1.14E+09	0.22668
2884	6.977E+06	5.808	1.416E-05	1.4007	2.13E+08	0.11956
Promedio	6.893E+06	5.840	1.419E-05	1.4321	9.41E+08	1.25149
Mínimo	6.106E+06	5.090	1.045E-05	0.9993	9.43E+07	0.03005
Máximo	7.241E+06	6.909	1.709E-05	2.1840	4.86E+09	5.21125