



**INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE CIUDAD MADERO**

**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



**TESIS**

**“Desarrollo de materiales compuestos PAni/SBR como  
recubrimiento anticorrosivo en sustratos de acero al carbón”**

Para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta:

**I.Q. Claudia María De León Almazán**

Director:

**Dr. Ulises Páramo García**

Codirector:

**Dr. José Luis Rivera Armenta**

**Cd. Madero, Tamaulipas**

**Noviembre 2014**

“2014, Año de Octavio Paz”

Cd. Madero, Tamps; a **22 de Octubre de 2014.**

OFICIO No.: U1.598/14  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. CLAUDIA MARÍA DE LEÓN ALMAZÁN**  
**NO. DE CONTROL G07070547**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
VOCAL :	DRA. MARISELA ESTEFANÍA ÁNGELES SAN MARTÍN
SUPLENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
DIRECTOR DE TESIS :	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

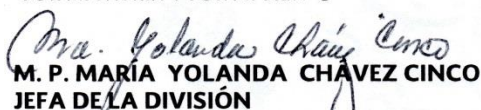
**“DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS PANi/SBR COMO RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO EN SUSTRATOS DE ACERO AL CARBÓN”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”®

  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



**S.E.P.**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN  
I T C M

c.c.p.- Minuta  
Archivo  
MYCHC 'TLR' jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx

[www.itcm.edu.mx](http://www.itcm.edu.mx)



# Índice General

	Página
Índice General.....	2
Índice de Figuras.....	5
Índice de Tablas .....	7
Índice de Ecuaciones.....	7
Resumen.....	8
Abstract.....	9
Introducción .....	10
1. Antecedentes.....	12
1.1. Corrosión.....	12
1.1.1. Conceptos y Generalidades.....	12
1.1.2. Tipos de corrosión.....	13
1.1.3. Mecanismo de corrosión.....	14
1.1.4. Desarrollo histórico de tecnologías de prevención de la corrosión .....	15
1.1.5. Técnicas de protección contra la corrosión.....	16
1.1.5.1. Protección anódica (Pasivación).....	16
1.1.5.2. Protección catódica.....	17
1.1.5.3. Recubrimientos anticorrosivos .....	18
1.1.5.3.1. Características de los recubrimientos anticorrosivos.....	18
1.1.5.3.2. Clasificación de los recubrimientos anticorrosivos orgánicos .....	18
1.1.5.3.3. Función anticorrosiva de los recubrimientos orgánicos .....	20
1.2. Polímeros conductores .....	20
1.2.1. Orígenes de la PANi .....	21
1.2.2. Síntesis de la PANi .....	22
1.2.3. Naturaleza electroquímica de la PANi.....	23
1.2.4. Propiedades de la PANi .....	24
1.2.4.1. Solubilidad.....	24
1.2.4.2. Propiedades conductoras .....	25
1.2.4.3. Propiedades ópticas .....	26
1.2.4.4. Propiedades anticorrosivas .....	26
1.3. Elastómeros .....	28
1.3.1. Orígenes del SBR.....	28

1.3.2.	Síntesis del SBR.....	28
1.3.3.	Naturaleza del copolímero SBR.....	29
1.3.4.	Propiedades y aplicaciones del SBR.....	30
1.4.	Mezclas poliméricas; materiales compuestos .....	30
1.4.1.	Clasificación de las mezclas poliméricas.....	31
1.4.2.	Desarrollo de mezclas entre polímeros conductores y elastómeros.....	32
1.4.2.1.	Evolución de los materiales PAni/elastómero .....	33
2.	Metodología .....	36
2.1.	Materiales y reactivos.....	36
2.2.	Síntesis de PAni .....	36
2.3.	Síntesis de PAni-DBSA .....	37
2.4.	Mezclado en solución.....	37
2.5.	Impregnación.....	37
2.6.	Diseño experimental.....	39
2.7.	Caracterización de los materiales compuestos .....	39
2.7.1.	Caracterización química.....	40
2.7.1.1.	Espectroscopía infrarrojo (FTIR) .....	40
2.7.1.2.	Espectroscopía RAMAN .....	41
2.7.2.	Caracterización morfológica.....	41
2.7.2.1.	Microscopía óptica .....	41
2.7.2.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	42
2.7.3.	Caracterización electroquímica.....	43
2.7.3.1.	Potencial de circuito abierto (OCP).....	44
2.7.3.2.	Resistencia a la polarización (LPR).....	44
2.7.3.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) .....	46
2.7.3.3.1.	Circuitos equivalentes.....	46
2.7.3.3.2.	Diagramas de Nyquist y Bode .....	47
2.7.3.4.	Curvas de polarización .....	48
2.7.4.	Impermeabilidad al agua de mar; ángulo de contacto .....	49
3.	Resultados y discusión .....	51
3.1.	Síntesis de PAni .....	51
3.2.	Síntesis de PAni-DBSA .....	51
3.3.	Mezclado en solución.....	52
3.4.	Impregnación.....	52

3.5. Caracterización química.....	54
3.5.1. Espectroscopía infrarrojo (FTIR).....	54
3.5.2. Espectroscopía RAMAN .....	56
3.6. Caracterización morfológica .....	59
3.6.1. Microscopía óptica.....	59
3.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	61
3.7. Caracterización electroquímica .....	61
3.7.1. Potencial de circuito abierto (OCP) .....	61
3.7.2. Resistencia a la polarización (LPR).....	67
3.7.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	68
3.7.4. Curvas de polarización.....	72
3.8. Impermeabilidad al agua de mar; ángulo de contacto.....	74
Conclusiones .....	76
Contribuciones .....	77
Proyección a futuro.....	78
Bibliografía .....	79

## Índice de Figuras

	Página
Figura 1.1. Mecanismo de corrosión acuosa para el acero. ....	14
Figura 1.2. Estructura básica de los polímeros conductores:.....	21
Figura 1.3. Estructuras y características de los estados de oxidación de la PANi <sup>[12]</sup> .....	24
Figura 1.4. Proceso de dopaje de PANi mediante la química ácido – base <sup>[13]</sup> .....	26
Figura 1.5. Mecanismo de protección de acero por medio de PANi. ....	27
Figura 1.6. Estructura de los hules estireno –butadieno (SBR) <sup>[18]</sup> .....	29
Figura 2.1. Diseño e instalación de equipo para síntesis de PANi y PANi-DBSA .....	36
Figura 2.2. Preparación de sustratos y películas; a) vidrio, b) AC, c) brocha de pelo de camello, d) lijado de AC, e) y f) obtención de películas con rasador.....	38
Figura 2.3. Diseño e instalación de celda para pruebas electroquímicas .....	43
Figura 2.4. Curva típica de potencial vs corriente para determinación de la $R_p$ <sup>[39]</sup> .....	44
Figura 2.5. Circuito equivalente para un sistema metálico recubierto <sup>[40]</sup> .....	46
Figura 2.6. Diagrama de Nyquist <sup>[8]</sup> (izquierda); impedancia real vs imaginaria. Diagrama de Bode <sup>[8]</sup> (derecha); módulo de impedancia y ángulo de fase vs frecuencia .....	48
Figura 2.7. Curvas de polarización representadas en un diagrama de Evans <sup>[38]</sup> .....	49
Figura 2.8. Representación gráfica de la determinación del ángulo de contacto $\theta$ de una gota de líquido sobre un sustrato <sup>[7]</sup> .....	50
Figura 3.1. Cambios físicos observados durante la oxidación de anilina en ácido clorhídrico a diferentes tiempos de reacción.....	51
Figura 3.2. Cambios físicos observados durante la oxidación de anilina en emulsión en tolueno a diferentes tiempos de reacción.....	52
Figura 3.3. Mezclas de PANi/SBR (izquierda) y PANi-DBSA/SBR (derecha) en tolueno.....	52
Figura 3.4. Sustratos de vidrio (a) y AC (b y c) impregnados .....	53
Figura 3.5. Espectros FTIR de PANi/SBR a diferentes relaciones PC/SBR .....	55
Figura 3.6. Espectros FTIR de PANi-DBSA/SBR a diferentes relaciones PC/SBR.....	55
Figura 3.7. Estructura de PANi-DBSA.....	56
Figura 3.8. Espectros RAMAN de películas con PC/SBR=10/90 sobre AC .....	57
Figura 3.9. Espectros RAMAN de películas con PC/SBR=15/85 sobre AC.....	58

Figura 3.10. Espectros RAMAN de películas con PC/SBR=20/80 sobre AC.....	58
Figura 3.11. Micrografías ópticas (400x) de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR sobre AC después de un mes de aplicación.....	60
Figura 3.12. Micrografías SEM de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR con PC/SBR=5/95 .....	62
Figura 3.13. Micrografías SEM de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR con PC/SBR=10/90 .....	63
Figura 3.14. Micrografías SEM de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR con PC/SBR=15/85 .....	64
Figura 3.15. Micrografías SEM de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR PC/SBR=20/80.....	65
Figura 3.16. Curvas de potencial vs. tiempo del SBR y películas de a) PAni/SBR y b) PAni-DBSA/SBR, sobre AC en ausencia de polarización.....	66
Figura 3.17. Efecto de la relación PC/SBR sobre la velocidad de corrosión.....	68
Figura 3.18. Diagramas de Nyquist de a) PAni/SBR y b) PAni-DBSA/SBR sobre AC .....	69
Figura 3.19. Diagrama de Bode, módulo de impedancia vs frecuencia de a) PAni/SBR y b) PAni-DBSA/SBR sobre AC .....	70
Figura 3.20. Diagramas de Bode, ángulo de fase vs frecuencia de a) PAni/SBR y b) PAni-DBSA/SBR sobre AC .....	71
Figura 3.21. Curvas de polarización de de a) PAni/SBR y b) PAni-DBSA/SBR sobre AC .....	73
Figura 3.22. Ángulo de contacto de las películas a) PAni/SBR y b) PAni-DBSA/SBR con respecto al tiempo .....	75

## Índice de Tablas

	Página
Tabla 1.1. Adelantos en la comprensión y prevención de la corrosión metálica <sup>[2]</sup> .....	15
Tabla 1.2. Clasificación de recubrimientos protectores <sup>[9]</sup> .....	19
Tabla 1.3. Diferencias entre las propiedades del SBR producido en caliente y frío.....	29
Tabla 1.4. Clasificación de las técnicas de formación de compuestos de PAni <sup>[22]</sup> .....	32
Tabla 2.1. Sustratos impregnados con películas de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR.....	38
Tabla 2.2. Diseño experimental de los materiales compuestos PAni/SBR.....	39
Tabla 2.3. Resumen de pruebas de caracterización de los materiales compuestos PAni/SBR.....	40
Tabla 3.1. Espesores promedio de las películas secas sobre AC [ $\mu\text{m}$ ] .....	53
Tabla 3.2. Parámetros de corrosión del AC recubierto con PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR .....	67
Tabla 3.3. Ángulo de contacto inicial y promedio de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR .....	74

## Índice de Ecuaciones

Ecuación 2.1.....	45
Ecuación 2.2.....	45
Ecuación 2.3.....	45
Ecuación 2.4.....	45
Ecuación 2.5.....	47



## Resumen

La investigación de materiales compuestos derivados de los polímeros conductores ha abierto una nueva ventana de posibilidades de obtención de recubrimientos anticorrosivos orgánicos de alto desempeño, minimizando las repercusiones medioambientales y de salud que suponen muchos sistemas de protección actuales.

En este trabajo, se ha estudiado el efecto de la relación polímero conductor / elastómero y del método de dopaje de PANi en las propiedades de películas de polianilina / hule estireno butadieno (PANi/SBR), a fin de determinar la factibilidad de su aplicación como recubrimientos anticorrosivos del acero al carbón.

Para cumplir este propósito, se establecieron con base a la literatura dos rutas de síntesis de PANi: polimerización de anilina en solución acuosa de ácido clorhídrico y en presencia de ácido dodecibencensulfónico en emulsión de tolueno, ambas utilizando persulfato de amonio como oxidante. Se acotaron cuatro diferentes proporciones polímero conductor / elastómero: 5/95, 10/90, 15/85 y 20/80, las cuales son semejantes a las establecidas en trabajos previos para compuestos relacionados.

Los materiales preparados se caracterizaron por espectroscopía infrarrojo y Raman y se estudió la morfología de los mismos mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se evaluó el comportamiento anticorrosivo de las películas obtenidas mediante las técnicas electroquímicas de potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización. Por último, se efectuaron pruebas de ángulo de contacto para estimar el nivel de repulsión de los materiales a la humedad salina propia de una atmósfera costera.

Se encontró que tanto el dopado de PANi con ácido dodecibencensulfónico como la reducción de la cantidad de polímero conductor coadyuvan al mejoramiento de la dispersión de PANi en la matriz elastomérica y al desempeño protector de la película.

## Abstract

Research of conducting polymer composites has opened a wide array of possibilities to get high performance organic anticorrosive coatings, minimizing the environmental and health impact involved in many current protection systems.

In this work, the effect of the conducting polymer / elastomer ratio and the PANi doping method on the properties of polyaniline / styrene butadiene rubber films (PANi/SBR) have been studied in order to determine the practicability of their application as anticorrosive coatings for carbon steel.

To accomplish this purpose, two routes of PANi synthesis were established with base on the literature: aniline polymerization in aqueous solution of hydrochloric acid and emulsion polymerization in toluene in presence of dodecylbenzenesulphonic acid, both routes using ammonium persulfate as oxidant. Four different conducting polymer / elastomer ratios were also bounded: 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, similar to those previously established for related composites.

The composites were characterized by infrared and Raman spectroscopy and their morphology was studied by light microscopy and scanning electron microscopy. The anticorrosive behavior of the obtained films was evaluated by electrochemical techniques such as open circuit potential, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves. Finally, contact angle tests were performed to estimate the repulsiveness of the materials to saline moisture from coastal atmospheres.

It was found that both PANi doping by using dodecylbenzenesulphonic acid and the reduction in the amount of conducting polymer contribute to enhance PANi dispersion within the elastomeric matrix and the film's protective performance.

## Introducción

La corrosión, que provoca el deterioro prematuro de materiales metálicos como el acero al carbón, se origina por la interacción del metal con el medio ambiente y constituye un proceso difícil de controlar e irreversible; el uso cotidiano de los metales implica su constante exposición cuando menos a alguno de los principales agentes que causan su desgaste: el aire y el agua. A largo plazo se traduce en altos costos de producción y pérdidas asociadas a paros de planta por mantenimiento.

En la zona conurbada de Tampico, Cd. Madero y Altamira, las condiciones atmosféricas de humedad y salinidad agravan el problema, ya que las sales que se encuentran en el agua de mar provocan un medio ambiente muy corrosivo.

Por lo tanto, se han desarrollado recubrimientos capaces de retardar este fenómeno. Tal es el caso de los cromatos, inhibidores efectivos contra la abrasión y corrosión de metales. No obstante, la principal desventaja de este tipo de revestimientos radica en su naturaleza nociva para la salud, ya que el cromo hexavalente es altamente tóxico y cancerígeno.

Debido a la necesidad de remplazar dichos materiales, el uso de polímeros conductores ha despertado un gran interés científico en las últimas décadas, ya que éstos han demostrado ser una alternativa viable para la sustitución de los cromatos puesto que inducen y mantienen al acero en un estado pasivo y estable. Sin embargo, su aplicación como recubrimiento protector contra la corrosión está limitada principalmente por su baja adherencia al acero y propiedades mecánicas deficientes. El mejoramiento de estas propiedades es esencial para garantizar la durabilidad y alto rendimiento del material.

Por otra parte, los elastómeros se distinguen por su flexibilidad, adherencia y resistencia al calor y la abrasión. Recientemente se ha planteado la formación de un material compuesto integrado por elastómero y polímero conductor, esperando obtener un efecto sinérgico y aprovechar las propiedades de ambos constituyentes.

Existen diversos estudios orientados al desarrollo de este tipo de materiales aplicando procedimientos químicos y electroquímicos, utilizando polianilina (PAni), polipirrol (PPy) o politiofeno (PTh) como polímeros conductores junto con copolímeros como el hule de estireno – butadieno (SBR), estireno – butadieno – estireno (SBS), acrilonitrilo butadieno (NBR), etileno propilendieno (EPDM) entre otros elastómeros. A pesar de esto, son pocas las investigaciones

orientadas a la evaluación de la efectividad de estos materiales como inhibidores de corrosión en metales, en los cuales hasta el momento se tiene predilección por la ruta electroquímica, depositando una película delgada sobre el sustrato.

La presente investigación se enfocó hacia la caracterización química, morfológica y electroquímica del compuesto PANi/SBR obtenido mediante síntesis química y mezclado en solución, así como el análisis de su desempeño como posible recubrimiento anticorrosivo.

El primer capítulo aborda aspectos teóricos generales en torno a la corrosión y su combate. Así mismo, se presenta el fundamento teórico de los polímeros conductores, con especial énfasis en la naturaleza de la PANi y su potencial aplicación en la prevención de la corrosión. Por último, proporciona antecedentes de los materiales compuestos basados en la combinación de elastómeros y polímeros conductores.

En el segundo capítulo se detalla la metodología de síntesis de la PANi y de la técnica de mezclado en solución para la formación de películas de los materiales compuestos y su posterior impregnación sobre sustratos de acero, así como el diseño experimental planteado para la elaboración de los materiales y las técnicas de caracterización empleadas en la determinación de las propiedades de los mismos.

El tercer capítulo consiste en la presentación de los resultados de las diferentes pruebas llevadas a cabo junto con su correspondiente análisis y discusión.

Por último se presentan las conclusiones con base a los resultados obtenidos y la discusión de los mismos.

# 1. Antecedentes

## 1.1. Corrosión.

### 1.1.1. Conceptos y Generalidades

La corrosión se define como el proceso mediante el cual los materiales son desgastados por efecto de una reacción química o electroquímica con el medio ambiente. Consiste en la degradación de la masa y/o las propiedades de un material con el paso del tiempo y la acción de su entorno. Los elementos que constituyen un material poseen la tendencia natural de regresar a su estado termodinámico más estable. Para la mayoría de los metales esta tendencia se refleja en la formación de óxidos y sulfuros<sup>[1]</sup>.

En circunstancias normales el hierro y el acero se corroen en presencia de agua y aire; en ausencia de alguno de estos factores, la corrosión generalmente no ocurre. Sin embargo, en metales sumergidos en agua puede tener lugar una rápida corrosión, influenciada por la acidez, el choque constante del agua con el metal, el incremento de temperatura, aireación, presencia de bacterias, entre otros agentes. Un metal puede considerarse libre de corrosión únicamente en atmósferas inertes o en el vacío<sup>[1]</sup>.

Las consecuencias destructivas de la corrosión han hecho de este fenómeno un problema de considerable magnitud a nivel mundial. En la industria, la corrosión es capaz de provocar pérdida de recursos valiosos, contaminación de productos, reducción en la eficiencia de procesos y altos costos de mantenimiento y sobrediseño, sin mencionar que pone en riesgo la integridad de las plantas y la seguridad de sus trabajadores, quienes se exponen a sufrir heridas o incluso a perder la vida<sup>[1, 2]</sup>.

El costo anual estimado de la corrosión en los Estados Unidos fue cercano a los \$276 billones USD de acuerdo a un estudio efectuado por NACE International en el año 2002<sup>[3]</sup> y se estima que durante el año 2013 alcanzó la cifra de \$1 trillón USD<sup>[4]</sup>, ubicándola entre los costos más elevados de la economía norteamericana, siendo el principal incentivo para el desarrollo del conocimiento y tecnologías anticorrosión.

La ciencia de la corrosión comprende el estudio de los fenómenos químicos y metalúrgicos que ocurren durante el proceso de corrosión, mientras que la ingeniería de corrosión implica el diseño de las metodologías para prevenirlo<sup>[5]</sup>.

### 1.1.2. Tipos de corrosión

Existen diversas clases de corrosión de metales de acuerdo a su mecanismo de evolución, su aspecto característico y los agentes que la promueven. Entre las más importantes figuran:

1. *Corrosión uniforme.* Se considera la forma de ataque más simple y la más común entre los metales. Involucra la remoción uniforme del metal expuesto al medio. Permite una fácil predicción de su velocidad.<sup>[1, 5]</sup>
2. *Corrosión intergranular.* Es una forma de corrosión localizada que consiste en un ataque preferencial en la interfase de los granos metálicos o las regiones adyacentes a ellos, siendo poco o nulo el ataque que se observa en el cuerpo del grano. Se desarrolla generalmente con mucha rapidez y profunda penetración, ocasionando pérdida de fuerza y ductilidad hasta producir falla en el metal<sup>[1]</sup>.
3. *Corrosión galvánica.* Ocurre cuando dos metales con distinto potencial de corrosión son eléctricamente acoplados en el mismo medio corrosivo, donde el metal con menor potencial será el primero en corroerse. Este concepto es importante en el tema de los polímeros conductores como inhibidores<sup>[5]</sup>.
4. *Corrosión “crevice” o de rendija.* Esta clase de corrosión localizada ocurre en los espacios estrechos formados por contacto metal – metal – no metal o en las zonas colindantes a ellos. Resulta de diferencias en la concentración de oxígeno, depósitos asociados en la superficie del metal, juntas, etc. Una vez iniciada, su progresa velozmente. Puede producirse en cualquier metal en cualquier ambiente corrosivo – especialmente en aquellos en los cuales abundan iones de cloro –, y los materiales responsables para su formación no son exclusivamente metales; la madera, plástico, hule, vidrio, concreto, asbestos, ceras y microorganismos se han reportado como agentes causantes de este tipo de ataque<sup>[1]</sup>.
5. *Corrosión por picaduras.* Se caracteriza por la pérdida altamente localizada de metal. En casos extremos se manifiesta como pequeños pero profundos orificios. La formación de una picadura se asocia con la ruptura de la película protectora en la superficie metálica. Su profundidad puede incrementarse de tal manera que finalmente conduzca a una perforación o corte masivo en el espesor del metal. En la mayoría de los casos, las picaduras quedan cubiertas por productos de corrosión, haciendo difícil su detección<sup>[1]</sup>.

6. *Corrosión filiforme*. Corrosión que se produce por debajo del recubrimiento aplicado a un metal. Se caracteriza por su estructura de filamento con una “cabeza” que marca la dirección de su propagación y una “cola” de productos de corrosión<sup>[2]</sup>.

Algunos casos más específicos son la corrosión biológica, por erosión, de agrietamiento por tensión y la corrosión selectiva en aleaciones<sup>[1, 6]</sup>.

### 1.1.3. Mecanismo de corrosión

Los procesos de corrosión en su mayoría poseen naturaleza electroquímica y consisten de al menos dos reacciones: la oxidación de un metal –reacción anódica– y la reducción de un agente oxidante –reacción catódica–. Para que se lleve a cabo requieren la presencia de un electrolito entre ambos, cuyas condiciones determinan la forma y magnitud del ataque corrosivo<sup>[1]</sup>.

El escenario más frecuente de ataque corrosivo en el acero es aquel que se da por la exposición del mismo al oxígeno y agua, ya sea por contacto con una atmósfera altamente húmeda o por encontrarse sumergido en agua con abundante oxígeno disuelto.

El proceso comienza con la formación de iones de  $\text{Fe}^{+2}$  y la liberación de electrones en la región anódica (Figura 1.1.a), en la región catódica, el agua y oxígeno reciben los electrones liberados para convertirse en iones hidroxilo (Figura 1.1.b), que al combinarse con los iones  $\text{Fe}^{+2}$  conforman el óxido de hierro divalente hidratado, es decir, hidróxido ferroso  $-\text{Fe}(\text{OH})_2-$  (Figura 1.1.c). Debido a la inestabilidad del  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , en presencia de agua y oxígeno éste se oxida a su forma trivalente,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que constituye el óxido férrico hidratado, mejor conocido como herrumbre o *rust* (Figura 1.1.d). Si la cantidad de oxígeno es altamente limitada, se obtiene óxido de hierro (II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[2, 6]</sup>.

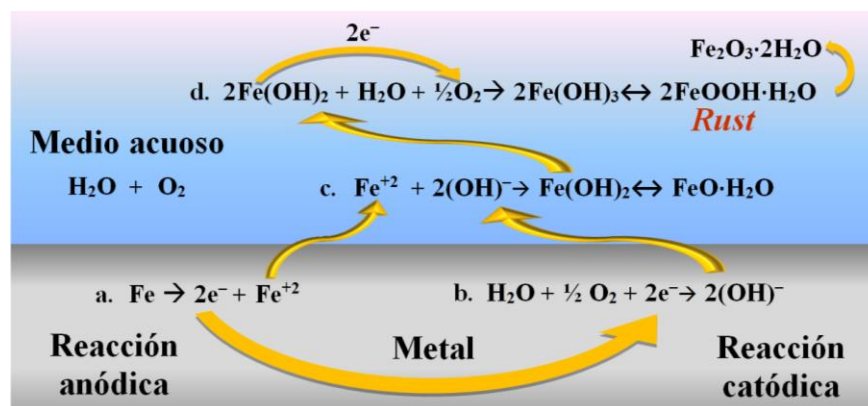


Figura 1.1. Mecanismo de corrosión acuosa para el acero.

#### 1.1.4. Desarrollo histórico de tecnologías de prevención de la corrosión

Debido a los efectos destructivos de la corrosión, desde hace tiempo se ha luchado productivamente por comprender los mecanismos de corrosión, a fin de desarrollar y aplicar medidas para neutralizarla. Esto ha llevado al progreso de las tecnologías de protección. En la Tabla 1.1 se muestran algunos avances y descubrimientos relacionados con el entendimiento y prevención de la corrosión<sup>[2]</sup>.

**Tabla 1.1. Adelantos en la comprensión y prevención de la corrosión metálica<sup>[2]</sup>**

<i>Fecha</i>	<i>Avance</i>	<i>Fuente</i>
1675	Origen mecánico de la corrosividad	Boyle
1763	Corrosión bimetalica	HMS Alarmreport
1788	Alcalinidad del agua durante la corrosión del hierro	Austin
1791	Acoplamiento galvánico cobre- hierro	Galvani
1819	Incursión en la naturaleza electroquímica de la corrosión	Thenard
1824	Protección catódica del cobre por zinc o fierro	Sir Humphrey Davy
1834	Relaciones entre acción química y generación de corriente eléctrica	Faraday
1836	Pasividad del hierro	Faraday, Schoenbein
1904	Sobrevoltaje de hidrógeno como función de corriente	Tafel
1905	No necesidad de ácidos para la corrosión del hierro	Dunstan, et. al.
1907	Simulación catódica	Walker, Cederholm
1908	Compilación de velocidades de corrosión en diferentes medios	Heyn, Bauer
1910	Pintura inhibidora	Cushman, Gargner
1913	Estudios cinéticos oxidación del tungsteno a altas temperaturas	Langmuir
1916	Diferentes corrientes de aireación	Aston
1920	Corrosión intergranular	Moore, Beckinsale
1923	Formación de óxidos a altas temperaturas	Pilling, Bedworth
1924	Corrosión galvánica	Whitman, Russell
1930	Corrosión interna	Smith
1931	Cuantificación de la naturaleza electroquímica de la corrosión	Evans
1938	Inhibidores catódicos y anódicos	Chyzewski, Evans
1938	Diagramas termodinámicos E-pH	Pourbaix
1950	Naturaleza autocatalítica de las picaduras	Uhlig



1956	Extrapolación de Tafel para medición de parámetros cinéticos	Stern, Geary
1968	Ruido electroquímico de la corrosión	Iverson
1970	Estudio de procesos de corrosión con espectroscopía de impedancia electroquímica	Epelboin

### 1.1.5. Técnicas de protección contra la corrosión

Proteger un metal tiene como propósito remover o reducir el impacto de una o más condiciones que conducen a la corrosión. Esto se logra a través de la práctica de medidas como:

1. Seleccionar un material que no sufra corrosión en la atmósfera de interés.
2. Modificar las condiciones del ambiente, retirando por ejemplo el oxígeno o la humedad.
3. Utilizar un diseño que evite la corrosión, por ejemplo, una geometría que evite la acumulación de agua en la superficie de modo que ésta se mantenga seca.
4. Cambiar el potencial en el metal, haciéndolo más negativo a fin de contrarrestar la tendencia natural de los iones metálicos positivos a ser transferidos al ambiente.
5. Aplicando recubrimientos en la superficie metálica que forme una barrera entre el metal y el ambiente corrosivo<sup>[6]</sup>.

Aunque sin duda la última opción se califica como la forma más común de evitar – o retardar – la corrosión de los metales, la elección del sistema de prevención debe cimentarse en las consideraciones económicas, sin dejar de lado los requerimientos de apariencia, aspectos medioambientales y de seguridad, entre otros<sup>[7]</sup>. A continuación se tratan las principales estrategias de control de corrosión, los inhibidores y recubrimientos anticorrosivos, haciendo énfasis en estos últimos.

#### 1.1.5.1. Protección anódica (Pasivación)

La protección anódica, también conocida como pasivación, se sustenta en el retraso de la reacción anódica para suprimir la corrosión. Tomando como ejemplo el caso del acero y de acuerdo a la teoría, si la concentración de oxígeno cerca del ánodo es suficientemente alta, los iones de fierro se oxidan inmediatamente después de haberse formado en la región anódica, generando una barrera de óxido férrico hidratado sobre las áreas anódicas<sup>[7]</sup>.

El proceso de pasivación del hierro con oxígeno se favorece elevando el pH (por encima de 10) o bien, empleando agentes pasivadores<sup>[7]</sup>. Éstos actúan produciendo un gran cambio en el potencial de corrosión del metal, forzando su superficie hacia el rango de pasivación<sup>[2]</sup>.

Existen dos tipos principales de pasivadores: los aniones oxidantes como los cromatos, plumbatos, nitritos y nitratos, capaces de pasivar al acero en ausencia de oxígeno, y los iones no oxidantes como los fosfatos, tungstenatos y molibdenatos, que requieren la presencia de oxígeno<sup>[2]</sup>. En ambos casos, se induce la formación de precipitados que se depositan en la superficie del acero para constituir la barrera protectora<sup>[7]</sup>.

Esta clase de inhibidores es la más efectiva y por tanto la más ampliamente utilizada. Entre ellos, los cromatos son los más económicos, por lo que hasta hace poco tiempo eran sumamente recurridos en diversidad de aplicaciones, no obstante las repercusiones ambientales y de salud los convierten en un mal candidato<sup>[2]</sup>.

Los pasivadores tienen como desventaja producir el efecto inverso cuando su concentración no excede la concentración crítica, causando picaduras y acelerando la corrosión en lugar de prevenirla<sup>[2, 6, 7]</sup>.

Recientemente ha surgido un nuevo enfoque en torno a la pasivación de metales, con el descubrimiento de los polímeros conductores. La aplicación de una película de polímero conductor sobre la superficie promueve la formación de la capa pasiva de óxido metálico<sup>[7]</sup>.

#### *1.1.5.2. Protección catódica*

El principio que rige la protección catódica es bastante simple, pues consiste en la aplicación de una corriente externa sobre el material para forzar su potencial hacia la zona de inmunidad. Se dice entonces que el metal ha sido catódicamente polarizado, lo que implica que el metal protegido funge como cátodo en lugar de ánodo en la celda electroquímica<sup>[6]</sup>. Se suele combinar este procedimiento con el uso de recubrimientos, con el objetivo de prevenir ataques localizados<sup>[2, 6]</sup>.

Existen dos alternativas para producir la corriente necesaria para efectuar esta protección. La primera consta de un ánodo de sacrificio, es decir, un metal menos noble conectado al metal que se busca proteger, de modo que éste ánodo sufra la corrosión en lugar del metal de interés; el zinc – empleado en la obtención de acero galvanizado – y magnesio son los ánodos de sacrificio más habituales<sup>[6, 7]</sup>. La segunda se basa en el uso de un rectificador que suministre la corriente

propiciando que, en lugar de consumir intencionalmente un ánodo de desecho, la tasa de consumo del ánodo original sea mínima<sup>[6]</sup>.

El conocimiento y aplicación de esta técnica data desde hace 190 años, mucho antes de que estableciera su fundamento teórico. Desde sus orígenes hasta la actualidad se destaca como la metodología predilecta para la protección de acero de estructuras enterradas en suelos o sumergidas en agua de mar<sup>[2, 6]</sup>.

#### *1.1.5.3. Recubrimientos anticorrosivos*

Compuesto esencialmente por resinas sintéticas, polímeros o metales; un recubrimiento o revestimiento anticorrosivo es una película delgada de material que, aplicada sobre un sustrato adecuado, provee protección continua que aísla la superficie de dicho sustrato a fin de preservarlo a largo plazo bajo condiciones corrosivas determinadas, desde la exposición atmosférica hasta la inmersión en los medios más agresivos. Los recubrimientos son probablemente la opción más frecuente en el control de la corrosión<sup>[8, 9]</sup>.

La función primordial de un recubrimiento anticorrosivo reside en separar dos materiales altamente reactivos: los líquidos, sólidos, gases y humos industriales de la superficie de la estructura que se pretende resguardar. Es crucial que, una vez aplicado, el recubrimiento constituya una barrera continua, puesto que cualquier imperfección se convierte en punto de partida de un ataque corrosivo<sup>[2, 8, 9]</sup>.

Aunque un recubrimiento no fortalece por sí mismo al metal –debido a la reducida fracción de volumen que representa– contribuye a que éste conserve su integridad, siempre y cuando cumpla con el requisito inicialmente planteado de ser una barrera continua<sup>[2, 9]</sup>.

##### *1.1.5.3.1. Características de los recubrimientos anticorrosivos*

Para ser verdaderamente efectivos, los recubrimientos necesitan ser resistentes a la humedad, la transferencia iónica, la ósmosis, la abrasión, la fricción y la radiación, así como al intemperismo, al ensuciamiento, la proliferación bacteriana, al envejecimiento y al desprendimiento catódico. Deben ser, además, químicamente inertes, de fácil de aplicación, alta adherencia y aspecto adecuado. El precio y costos de aplicación se justifican en la medida que las características enunciadas se conserven por periodos de tiempo prolongados<sup>[8]</sup>.

##### *1.1.5.3.2. Clasificación de los recubrimientos anticorrosivos orgánicos*

Los recubrimientos anticorrosivos se dividen en diferentes clases de acuerdo a las reacciones químicas básicas involucradas en la filmificación. La clasificación se proporciona a continuación en la Tabla 1.2<sup>[9]</sup>.

El grupo que integran los revestimientos naturales y sintéticos por oxidación aérea se rige por el siguiente principio físicoquímico: al exponerse al aire películas delgadas de aceite, éstas absorben oxígeno que da lugar a la formación de peróxidos e hidroperóxidos, que originan la polimerización y entrecruzamiento del aceite; éste se comporta como un gel mientras contenga material líquido hasta que finalmente se solidifica. Químicamente consisten en aceites – ácidos grasos – que se aplican solos o combinados con resinas sintéticas<sup>[9]</sup>.

Las lacas se conforman de resinas solubles y termoplásticas que componen una cubierta por evaporación de solventes. Entre sus ventajas figuran la rápida formación de película y el no requerir etapas adicionales de curado, mientras que su principal desventaja recae en el efecto de la velocidad del secado: un secado rápido resulta en la obtención de una película rugosa, mientras que un secado lento da lugar a la condensación de la humedad del ambiente en la superficie que ocasiona discontinuidad en la película – fenómeno conocido como *blushing* –<sup>[9]</sup>.

Los correactivos constan de materiales que reaccionan a temperatura ambiente para crear el revestimiento. Son considerablemente útiles por su elevada resistencia química y debido a su peso molecular, que es bajo durante la aplicación y alto después del curado. Los recubrimientos de condensación térmica se reconocen como los más usados para protección química y anticorrosiva en materiales sometidos a ambientes altamente hostiles<sup>[9]</sup>.

**Tabla 1.2. Clasificación de recubrimientos protectores<sup>[9]</sup>**

<i>Tipo de recubrimiento</i>	<i>Material</i>	
<i>Naturales / oxidación aérea</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aceite secante</li> <li>• Barniz fenólico de aceite de Tung</li> </ul>	
<i>Sintéticos / oxidación aérea</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alquídicos</li> <li>• Alquídicos vinílicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alquídicos de silicona</li> <li>• Ésteres epóxicos</li> </ul>
<i>Lacas</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nitrocelulosa</li> <li>• Vinílicos</li> <li>• Acrílicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hule clorado</li> <li>• Alquitrán de hulla</li> <li>• Asfalto</li> </ul>
<i>Correactivos</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Epóxicos</li> <li>• Poliuretano</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poliésteres</li> <li>• Silicones</li> </ul>

<i>Emulsiones</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acetatos vinílicos</li> <li>• Acrílicos vinílicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acrílicos</li> <li>• Epóxicos</li> </ul>
<i>Condensación térmica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fenólicos</li> <li>• Fenólicos epóxicos</li> </ul>	
<i>Sólidos</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alquitrán de hulla esmaltado</li> <li>• Asfalto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poliésteres</li> <li>• Plásticos</li> <li>• Derivados del furano</li> </ul>

En los últimos años, se han intensificado los esfuerzos por el desarrollo de recubrimientos 100% sólidos debido a su rentabilidad, su prácticamente nula generación de residuos y baja contaminación ambiental<sup>[9]</sup>.

#### *1.1.5.3.3. Función anticorrosiva de los recubrimientos orgánicos*

A pesar de que el mecanismo de protección de los recubrimientos no es claro aún, existen tres propuestas que pretenden explicar su acción preventiva:

1. Efecto barrera contra las especies promotoras de la corrosión, es decir, el aire, el agua y los iones.
2. Resistencia eléctrica en la celda electroquímica, reduciendo la velocidad de corrosión.
3. Inhibición de las reacciones anódica y catódica<sup>[8]</sup>.

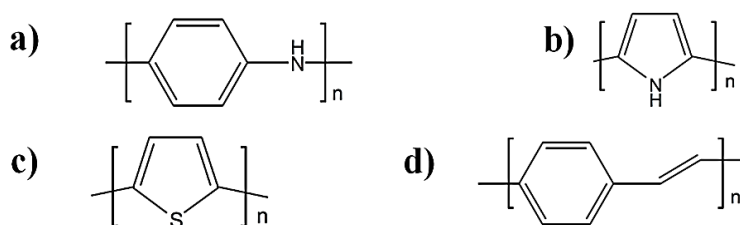
## **1.2. Polímeros conductores**

Generalmente se considera a los polímeros como efectivos aislantes eléctricos y muchas de sus aplicaciones – como los recubrimientos para cable y guantes de seguridad – deben su función a dicha propiedad. Sin embargo, a partir de la segunda mitad del siglo XX los investigadores han estudiado un conjunto específico de polímeros que, a diferencia de los polímeros convencionales, exhiben propiedades semiconductoras intrínsecas<sup>[10]</sup>.

En 1977 Shirikawa y col.<sup>[10]</sup> efectuaron accidentalmente la primera síntesis de poliacetileno dopado al añadir exceso de catalizador en el reactor de polimerización, obteniendo una película plateada en lugar del polvo negro que esperaban. Por este descubrimiento y la investigación posterior, en el año 2000 recibieron el premio Nobel de química<sup>[10]</sup>. Desde entonces, los polímeros conductores han ganado la atención de la comunidad científica.

Un polímero conductor es un polímero orgánico capaz de actuar como conductor o semiconductor, siendo la PANi, el PPy, el PT y los polifenilvinilos (PPV) los más ampliamente estudiados. Sus estructuras moleculares se muestran en la Figura 1.2<sup>[10]</sup>.

Los polímeros conductores se caracterizan por ser conjugados, es decir, presentan deslocalización de tipo  $\pi$  a lo largo de su cadena principal. Esto se debe a que poseen enlaces sencillos y dobles alternados en su estructura, los cuales permiten a los electrones moverse libremente de un extremo a otro de la cadena. Dicha cualidad otorga propiedades ópticas y eléctricas a los polímeros conductores<sup>[10]</sup>.



**Figura 1.2. Estructura básica de los polímeros conductores:**

**a) PANi, b) PPy, c) PT y d) PPV**

### 1.2.1. Orígenes de la PANi

La PANi se distingue como el más antiguo de los polímeros conductores. Fue descubierta por Runge<sup>[11]</sup>, quien reportó en 1834 que al calentar a 100 °C una mezcla de cloruro cuproso y nitrato de anilina en un recipiente de porcelana obtuvo un material color verde oscuro que se tornaba negro. Entre 1840 y 1843, Fritzsche<sup>[11]</sup> observó que un precipitado verde oscuro que cambiaba a negro azulado se formó al efectuar la oxidación de sal de anilina con ácido crómico, mientras que un precipitado azul índigo – que se volvía verde oscuro al filtrarse y lavarse con etanol – se produjo al oxidar sal de anilina con clorato de potasio en solución acuosa de etanol y ácido clorhídrico. Letheby<sup>[11]</sup> reportó en 1862 la formación de un producto azul oscuro al efectuar la electrólisis de sulfato de anilina.

Los productos de oxidación de la anilina con coloración verde, azul y violeta oscuros comenzaron a ganar aceptación y amplio uso como tintes, adquiriendo el nombre comercial de *negro de anilina*<sup>[11]</sup>.

En el transcurso del siglo XIX se extendió el interés por el estudio de rutas de fabricación del *negro de anilina* y sus respectivas propiedades. Las investigaciones comenzaron a arrojar evidencia acerca de la naturaleza oligomérica de este material, así como de sus diferentes estados

de oxidación<sup>[11]</sup>. En 1912, Green y Woodhead<sup>[10, 11]</sup> encontraron que el *negro de anilina* consiste en una molécula que se compone de unidades reducidas y oxidadas que le confieren un estado de oxidación mixto. Fue hasta 1947 que Brown y col.<sup>[10, 11]</sup> le asignaron el nombre de *polianilina* a los productos bajo la denominación de *negro de anilina*.

En 1985, Mac Diarmid y Travers<sup>[11]</sup> publicaron simultáneamente sus descubrimientos sobre el proceso de dopaje y sus repercusiones en las propiedades eléctricas de la PANi. Los hallazgos de Mac Diarmid y Travers sentaron las bases para la exploración de la extensa gama de posibilidades que ofrece la familia de los polímeros conductores.

Durante las últimas tres décadas la PANi se ha convertido en uno de los polímeros conductores más investigados debido a su facilidad de síntesis, su peculiar naturaleza química, bajo costo, alta conductividad eléctrica y excelente estabilidad ambiental, cualidades que ameritan su aplicación en baterías recargables, materiales antirradar, sensores, dispositivos electrocrómicos, supercapacitores, membranas, almacenamiento de energía, actuadores electroquímicos, recubrimientos anticorrosivos, celdas solares y de combustible, etc<sup>[10-13]</sup>.

### **1.2.2. Síntesis de la PANi**

Desde la década de los 80s hasta la fecha, se han publicado numerosos de artículos con respecto a la síntesis y mecanismos de obtención de PANi, su estructura molecular, propiedades, procesamiento y aplicaciones. Estos trabajos han abordado diferentes metodologías de preparación, entre ellas la oxidación química – la más recurrida –, la ruta electroquímica y la síntesis enzimática con oxidorreductasa, peroxidasa del rábano y lacasa. Técnicas menos convencionales también se han empleado en la polimerización de la anilina, tal es el caso de la síntesis por radiación de rayos X en presencia de nitratos y de nanopartículas núcleo/coraza Ag/Au, polimerización por dispersión autoestabilizada en campo magnético de baja intensidad, polimerización por suspensión de clorhidrato de anilina en medio no acuoso, oxidación en fase sólida de clorhidrato de anilina con diferentes agentes oxidantes, entre otras<sup>[11]</sup>.

Para que se inicie la polimerización por oxidación química se requiere oxidar el monómero en medio ácido a bajas temperaturas, manteniendo la mezcla reactiva bajo agitación constante hasta que el polímero se forme y precipite. Los agentes oxidantes más utilizados son el cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) y el persulfato de amonio ([NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) sin embargo, recientemente se ha incursionado en el uso de otros oxidantes, como el peróxido de benzoilo, compuestos de metales

de transición – Mn(III), Mn(IV), Mn(VII), Cr(VI), Ce(IV), V(V) y Cu(II)–, compuestos de metales nobles –Au(III), Pt(IV), Pd(II) y Ag(I)–, entre otros<sup>[10, 11]</sup>.

Las condiciones de síntesis de la PANi influyen significativamente en su estructura y propiedades. Por ejemplo, el desarrollo de la reacción en medio ácido contribuye a reducir la formación de ramificaciones en el producto y específicamente el ácido clorhídrico (HCl) conduce a la obtención de la PANi en su estado dopado. Las bajas temperaturas favorecen el rendimiento de la reacción<sup>[10]</sup>.

### 1.2.3. Naturaleza electroquímica de la PANi

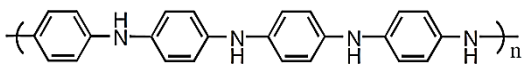
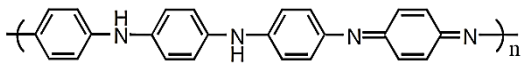
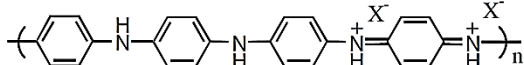
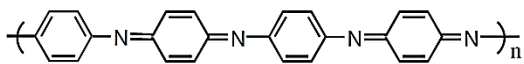
La PANi consiste en un polímero cuya cadena está compuesta de unidades con nitrógenos tipo amino reducida – *bencenoide* – y unidades con nitrógenos tipo imino oxidada – *quinoide* – enlazadas por nitrógenos en posición *para* (ver Figura 1). La proporción de estas estructuras en la molécula de PANi, – es decir, su estado de oxidación – determina su comportamiento eléctrico, ya sea aislante o conductor. Así mismo le confiere carácter cromóforo<sup>[10, 12]</sup>.

La Figura 1.3 representa con detalle las cuatro estructuras de oxidación básicas de la polianilina: leucoemeraldina, emeraldina base, emeraldina protonada y pernigranilina, indicando sus respectivas coloraciones y carácter eléctrico.

**PAni**

Unidades bencenoide    Unidades quinoide

$$\left[ \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right)_y \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{-N=C}_6\text{H}_4\text{=N} \right)_{1-y} \right]_n$$

y	Nombre	Estructura	Color	Carácter
1	Leucoemeraldina		Café pálido	Aislante
0.5	Emeraldina (base)		Azul	Aislante
0.5	Emeraldina Protonada (sal)		Verde	Conductor
0	Pernigranilina		Negro	Aislante



### Figura 1.3. Estructuras y características de los estados de oxidación de la PANi<sup>[12]</sup>

La leucoemeraldina y pernigranilina son estados poco convenientes, dada su facilidad de oxidación y degradación, respectivamente. Por otro lado, la emeraldina se considera la forma más útil de PANi debido a su alta estabilidad a temperatura ambiente y su naturaleza semiconductor. Reduciendo el pH – mediante una reacción de dopaje en medio ácido –, la base emeraldina se transforma en sal emeraldina, la única forma conductora de la PANi<sup>[10, 12]</sup>.

#### 1.2.4. Propiedades de la PANi

##### 1.2.4.1. Solubilidad

La principal desventaja de los polímeros de conjugación  $\pi$  no sustituidos radica en su baja solubilidad, que explica su limitada procesabilidad debida a la presencia de cargas catiónicas que confieren rigidez a la cadena base. En su forma base emeraldina, la PANi es soluble en algunos solventes orgánicos polares, como cloroformo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, metilpirrolidona y sulfóxido de dimetilo, mientras que en su forma sal emeraldina es usualmente insoluble y poco procesable<sup>[10]</sup>.

Es posible modificar la solubilidad de la PANi aplicando alguno de los procedimientos que se mencionan a continuación<sup>[10, 13, 14]</sup>:

1. Preparación de compuestos de PANi con polímeros termoplásticos, ya sea por polimerización in situ en presencia de una matriz polimérica o por copolimerización por injerto de monómeros olefínicos en la cadena de PANi.
2. Polimerización de un derivado de anilina.
3. Incorporación de grupos funcionales, cadenas poliméricas o cadenas alquílicas largas a la cadena de PANi.
4. Uso de ácidos protónicos funcionalizados –como el ácido p-toluensulfónico (TSA), el ácido octilbencensulfónico (OCSA) y el ácido dodecibencensulfónico (DBSA)– en la protonación y dopaje de la PANi.

Esta última técnica aplica en forma eficiente la química ácido – base en el proceso de dopaje, cuyo mecanismo se detalla en la Figura 1.5. Se ha establecido que mediante la protonación con ácidos sulfónicos de cadena alquílica larga éstos actúan como plastificantes,

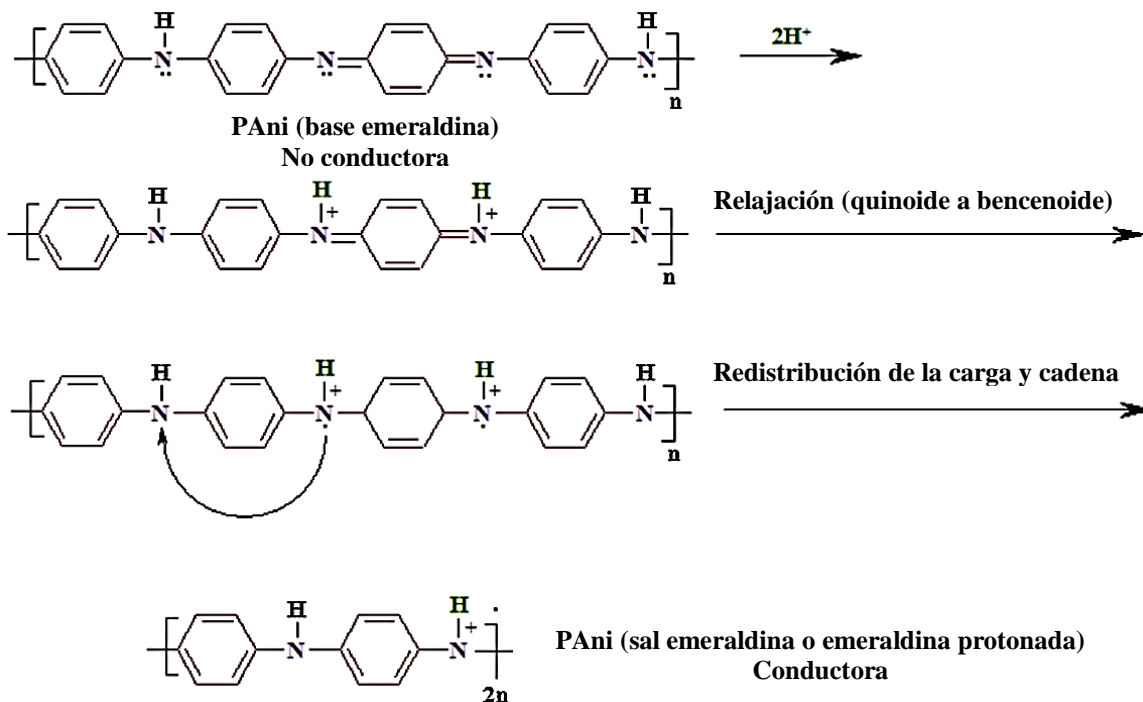
suministrando a la PANi espacios voluminosos que mejoran su miscibilidad, haciendo posible su procesamiento y mezclado<sup>[13]</sup>.

En el año 1993, Österholm y colaboradores diseñaron un método de polimerización en emulsión de anilina, en presencia de DBSA como surfactante y anión dopante simultáneamente, buscando incrementar la afinidad de la PANi con solventes no polares. El complejo PANi-DBSA obtenido presentó alto peso molecular, alta conductividad eléctrica y alta solubilidad en solventes orgánicos<sup>[15]</sup>. Diez años después, Poussin y col.<sup>[13]</sup> implementaron la técnica de calorimetría diferencial de barrido con la finalidad de estudiar y registrar eventos térmicos asociados al proceso de dopaje de la PANi base emeraldina utilizando TSA y DBSA.

De Paoli y Gazotti, implementaron en 1996 una metodología de polimerización y dopaje químico para obtener un derivado de la PANi –poli(o-metoxianilina) – soluble en solventes orgánicos. También estudiaron el efecto de algunas variables como el pH, la temperatura y la relación monómero/oxidante en la conversión y propiedades de la PANi obtenida<sup>[14]</sup>.

#### *1.2.4.2. Propiedades conductoras*

La particular estructura de la PANi es responsable de sus propiedades eléctricas, y su mecanismo de conducción es único entre los polímeros conductores. Su conductividad eléctrica varía de acuerdo a su estado de oxidación y su nivel de protonación (Figura 1.4)<sup>[10]</sup>.



**Figura 1.4. Proceso de dopaje de PANi mediante la química ácido – base<sup>[13]</sup>**

Como se observa en la Figura 1.4, mediante el proceso de dopaje en medio ácido, los sitios imino de la base emeraldina se protonan y posteriormente se reacomodan para dar lugar a los polarones deslocalizados que constituyen la sal emeraldina conductora<sup>[10, 13]</sup>.

Los valores más altos de conductividad eléctrica reportados para películas de PANi fluctúan en el orden de los  $10^3$  S/cm, encontrándose que factores como la temperatura del medio, el ácido dopante utilizado y el entrecruzamiento de las cadenas afectan dicha conductividad<sup>[11]</sup>.

#### 1.2.4.3. Propiedades ópticas

Entre las cualidades de la PANi destaca su condición de estado de oxidación mixto. Éste puede manipularse con facilidad aplicando un potencial eléctrico o variando el pH. La coloración de la PANi cambia conforme su estado de oxidación es modificado, condición conocida como carácter cromóforo<sup>[10]</sup>.

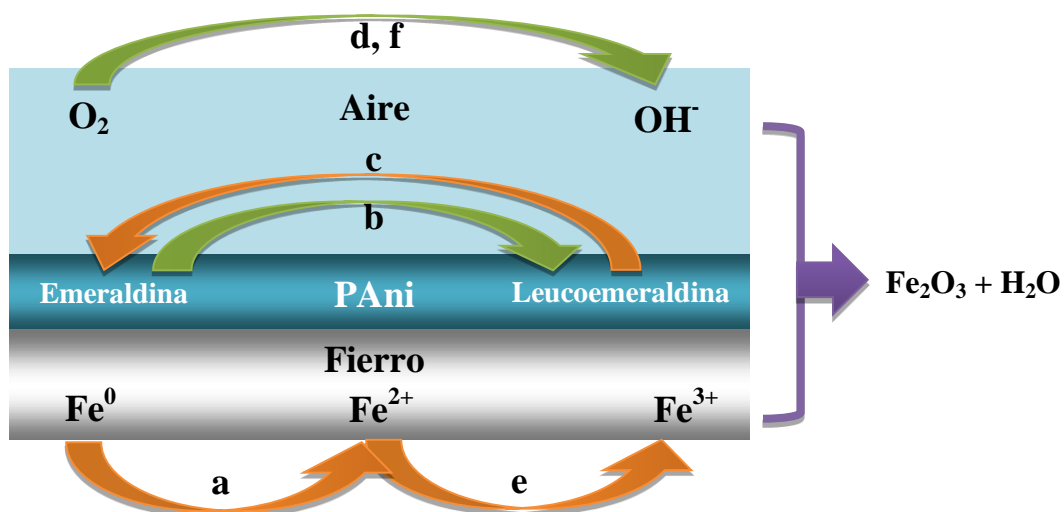
#### 1.2.4.4. Propiedades anticorrosivas

En 1985 MacDiarmid fue pionero en sugerir la posibilidad de conferir protección anticorrosiva a los metales utilizando PANi como recubrimiento. Su trabajo consistió en

mediciones de corriente anódica en hierro mediante técnicas potenciostáticas. Sus resultados fueron considerados inconsistentes para determinar la influencia de la película de PANi. En ese mismo año, DeBerry demostró que la presencia de PANi electroquímicamente depositada sobre acero inoxidable reducía la velocidad de corrosión del mismo en soluciones de ácido sulfúrico<sup>[5]</sup>.

El carácter inhibitor de la PANi se sustenta teóricamente en el mecanismo de pasivación o protección anódica. La presencia de la forma emeraldina de la PANi oxida la superficie de hierro, conduciendo a la formación de una capa de  $\text{Fe}^{2+}$  más estable (Figura 1.5a). Por consiguiente, la PANi se reduce a su forma leucoemeraldina (Figura 1.5b), que posteriormente se reoxida a emeraldina (Figura 1.5c) mientras ésta reduce al oxígeno disuelto en la interfase PANi/electrolito (Figura 1.5d). Al mismo tiempo, la reacción de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 1.5e) da origen a la reducción del oxígeno (Figura 1.5f) produciendo iones  $\text{OH}^-$  que junto con el  $\text{Fe}^{3+}$  darán lugar a la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la superficie<sup>[16, 17]</sup>. Las flechas naranjas en la Figura 1.8 indican reacciones de oxidación, mientras que las verdes representan reacciones de reducción involucradas.

A pesar de haberse considerado a la PANi como un candidato prometedor en el ámbito de los revestimientos anticorrosivos debido a su aparición exitosa en diversas publicaciones de los años 80s y 90s relacionadas con el control de la corrosión<sup>[5]</sup>, la mayor parte de los recubrimientos base PANi examinados han fallado en la práctica al ser sometidos a condiciones corrosivas<sup>[11]</sup>.



**Figura 1.5. Mecanismo de protección de acero por medio de PANi.**

La investigación de la PANi en torno a la protección anticorrosiva ha experimentado un nuevo auge en los últimos años, con la introducción de derivados de la PANi, la implementación

de técnicas electroquímicas y en el mejoramiento del desempeño de recubrimientos comerciales mediante la incorporación de PANi como relleno. Estudios relacionados con el uso de PANi como aditivo de recubrimientos base sulfatos, fosfatos, molibdenatos, tungstenatos y resinas epóxicas, revelan que la PANi coadyuva a un funcionamiento más efectivo de estos materiales<sup>[11]</sup>.

### **1.3. Elastómeros**

Polímeros de gran trascendencia en la actualidad son los elastómeros, que se identifican principalmente por su comportamiento elástico, asociado a sus moléculas con estructura irregular y bajas fuerzas de atracción intermolecular<sup>[18]</sup>.

A través del proceso de entrecruzado (curado) se conforma una red tridimensional de polímero que restringe la movilidad global de las cadenas sin obstaculizar la movilidad local de los segmentos que la componen. Esto proporciona a los elastómeros una alta extensibilidad (cerca del 1000%) y una rápida recuperación ante la deformación<sup>[18]</sup>.

Los elastómeros se clasifican convencionalmente en los siguientes grupos: elastómeros termoplásticos (TPE), hule procesable por fundido (MPR), vulcanizados termoplásticos (TPV), hule natural y hule sintético<sup>[19]</sup>. Entre los últimos, se distingue por su amplio uso y propiedades el hule copolímero butadieno – estireno (SBR).

#### **1.3.1. Orígenes del SBR**

El SBR, al igual que el resto de los hules sintéticos derivados del petróleo, surgió de la necesidad de encontrar materiales con características similares al hule natural con la versatilidad de la producción en masa. En los años 30's los alemanes comenzaron a producir comercialmente este hule bajo el nombre de Buna-S, y su fabricación se propagó al estallar la Segunda Guerra Mundial<sup>[20]</sup>.

El hule sintético SBR representó en 1980 cerca del 70% del abastecimiento mundial de caucho y hoy en día es considerado el elastómero más importante y de mayor consumo a nivel mundial<sup>[20, 21]</sup>.

#### **1.3.2. Síntesis del SBR**

La síntesis del SBR consiste en la copolimerización –ya sea en emulsión o en solución – de estireno y butadieno, junto con emulsificantes, catalizadores, iniciadores entre otros agentes

auxiliares. De acuerdo con las condiciones de síntesis, posee diferentes grados, que están asociados a la relación estireno/butadieno, temperatura y aditivos<sup>[19]</sup>.

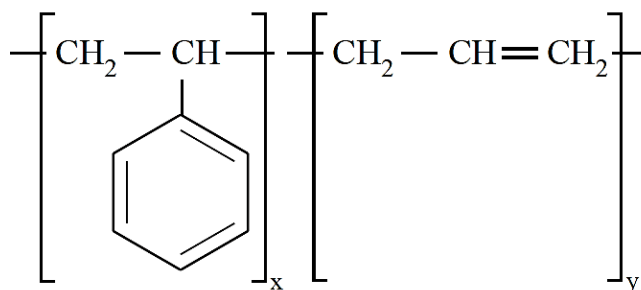
El proceso comercial de producción de SBR en emulsión puede efectuarse en frío (5 °C) o en caliente (50 °C) dependiendo la aplicación final, por lo que los copolímeros obtenidos por ambos procesos difieren en su peso molecular, distribución de peso molecular y microestructura<sup>[18]</sup> como se muestra en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3. Diferencias entre las propiedades del SBR producido en caliente y frío**

<i>Propiedad</i>	<i>Caliente</i>	<i>Frío</i>
<i>Peso molecular</i>		
<i>Promedio viscosimétrico, <math>\bar{M}_v</math></i>	150-400,000	280,000
<i>Promedio peso, <math>\bar{M}_w</math></i>	250-450,000	500,000
<i>Promedio número, <math>\bar{M}_n</math></i>	30-100,000	110-260,000
<i>Microestructura</i>		
<i>1,4 (cis)</i>	15	18
<i>1,4 (trans)</i>	58	69
<i>1,2 (vynil)</i>	27	23

### 1.3.3. Naturaleza del copolímero SBR

El SBR tiene la configuración más básica entre los copolímeros estireno-butadieno, la cual consta de un segmento elástico de butadieno y un segmento rígido de estireno, como se muestra en la Figura 1.6. Es importante señalar que estos copolímeros pueden producirse también por injerto o en bloque para obtener materiales con estructuras y propiedades diferentes.



**Figura 1.6. Estructura de los hules estireno –butadieno (SBR)<sup>[18]</sup>**

El polibutadieno es un material elastomérico con buenas propiedades elásticas y excelente dureza y resiliencia. Sin embargo, posee relativamente baja resistencia a los aceites, solventes, oxidación y abrasión<sup>[18]</sup>.

Por otra parte, el poliestireno es prácticamente inerte, pues es altamente resistente a álcalis y ácidos halogenhídricos, así como agentes oxidantes y reductores, y además es muy fácil de procesar. No obstante, el poliestireno se caracteriza también por ser muy frágil y con baja temperatura de deflexión<sup>[18]</sup>.

La solución ante las deficiencias de ambos polímeros se encuentra en la incorporación de un porcentaje de estireno al butadieno para obtener el copolímero SBR, con propiedades intermedias a sus homopolímeros de origen. Los copolímeros de butadieno-estireno son un ejemplo muy ilustrativo de la gama de propiedades que pueden alcanzarse mediante la manipulación cuidadosa de la composición y distribución de sus componentes.

#### **1.3.4. Propiedades y aplicaciones del SBR**

El butadieno por sí solo, tiene mayor elasticidad que el caucho natural debido a la ausencia de grupo metilo unido a los dobles enlaces de la cadena. En el SBR, estos dobles enlaces presentes en los segmentos de butadieno permiten el vulcanizado del polímero, es decir, su entrecruzamiento con azufre. La presencia del estireno en el copolímero produce un hule más duro y fuerte. El grupo fenilo adherido a la cadena principal, además de aportar rigidez, reduce la tendencia del polímero a la cristalización bajo grandes tensiones.

La proporción de estireno en el material es determinante para su aplicación; un copolímero SBR que contiene alrededor del 25% de estireno es útil para adhesivos en solución, mientras que con 60% de estireno se utiliza para adhesivos termofusibles y pinturas de látex.

El desempeño del SBR es similar al del hule natural en cuanto a propiedades elásticas y mecánicas, siendo el primero ligeramente más resistente al desgaste y al envejecimiento por calor que su análogo, sin mencionar su bajo costo<sup>[20]</sup>.

La aplicación más representativa del SBR se localiza en la industria llantera, aunque también se destaca como adhesivo y material para bandas, mangueras, productos moldeados y pisos<sup>[18-20]</sup>.

### **1.4. Mezclas poliméricas; materiales compuestos**

Son pocos los polímeros que en su forma pura constituyen un producto final. Generalmente es necesaria la incorporación de rellenos y aditivos que modifiquen su comportamiento ante ciertas condiciones, o bien, mantengan y/o resalten algunos de sus atributos. Tal es el caso de los estabilizadores, retardantes de llama, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, lubricantes, entre otros<sup>[19]</sup>.

Esta forma tradicional de intensificar las cualidades de los polímeros ha funcionado anteriormente para obtener mayor provecho de los materiales poliméricos; no obstante, cada vez es mayor la exigencia de mejorar su desempeño para aplicaciones especiales.

Por tal motivo, en las últimas décadas ha surgido el estudio y desarrollo de mezclas, es decir, combinaciones físicas entre dos o más polímeros para integrar nuevos materiales. El objetivo principal de crear una mezcla es amalgamar las mejores características de cada uno de sus constituyentes en un único material cuyas propiedades sean superiores a las que aportan sus componentes de manera individual. Otros propósitos, secundarios pero no menos importantes, son la optimización de la relación costo/beneficio de los materiales y el incremento en la procesabilidad de los mismos<sup>[18]</sup>.

#### **1.4.1. Clasificación de las mezclas poliméricas**

Una mezcla de polímeros compatibles, también llamada *homogénea*, consta de una sola fase con una sola propiedad –por ejemplo, una temperatura de transición vítrea–. Bajo ciertas composiciones, exhiben fuerte atracción intermolecular y altos niveles de compatibilidad termodinámica<sup>[18]</sup>.

Por otra parte existen mezclas *heterogéneas* compuestas por polímeros incompatibles que conforman fases discretas y presentan múltiples transiciones asociadas a cada uno de los constituyentes de la mezcla. Si la incompatibilidad en la mezcla es total el material es inútil, debido a la escasa o nula adhesión entre ellos<sup>[18]</sup>.

Las propiedades finales de una mezcla están directamente relacionadas con el grado de afinidad entre los componentes y la proporción de los mismos; la naturaleza de la interacción en el conjunto es altamente significativa y hace la diferencia entre un resultado provechoso o inservible. Cuando se tiene una interacción positiva se dice que la mezcla es *sinérgica*, pues la magnitud resultante excede el valor esperado por la suma de las contribuciones individuales de



cada parte. El caso contrario es la mezcla *no sinérgica*, cuya interacción es negativa y se manifiesta en propiedades con magnitud inferior a la esperada. Una mezcla con interacción nula o casi nula se conoce como *mezcla aditiva*<sup>[18]</sup>. Partiendo de la premisa de que el propósito de mezclar dos materiales es acoplar las características de sus fracciones, la mezcla en cuestión es exitosa si resulta ser aditiva o sinérgica.

#### 1.4.2. Desarrollo de mezclas entre polímeros conductores y elastómeros

Las atractivas aplicaciones de los polímeros conductores, han conducido a la investigación minuciosa del PPy, PTh, PANi y sus derivados en busca de una mayor comprensión de sus propiedades. Sin embargo, desde 1984 los esfuerzos han cambiado de dirección hacia el desarrollo de compuestos poliméricos conductores o mezclas con polímeros comunes. Esta tendencia tuvo su origen en la necesidad de sustituir a los rellenos conductores inorgánicos tradicionales y mejorar la procesabilidad, estabilidad y propiedades mecánicas de los polímeros conductores<sup>[22]</sup>.

Los materiales conductores base PANi han resultado muy cercanos a considerarse productos comercialmente viables para su producción a gran escala. A pesar de esto, la elección del método más apropiado para producir compuestos con características específicas sigue tratándose de un problema sin resolver cuya complicación reside en el hecho de que la técnica de obtención determina de manera significativa las propiedades del material en cuestión<sup>[22]</sup>.

Los métodos conocidos para formar materiales compuestos base PANi, que se mencionan en la Tabla 1.3, se dividen esencialmente en dos grupos: los sintéticos, que consisten en la polimerización de anilina en la presencia o contenida dentro de una matriz polimérica y los de mezclado, en los que se mezcla PANi previamente preparada con una matriz de polímero<sup>[22]</sup>.

**Tabla 1.4. Clasificación de las técnicas de formación de compuestos de PANi<sup>[22]</sup>**

<i>Métodos sintéticos</i>	<i>Métodos de mezclado</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polimerización de anilina en una dispersión en presencia de una matriz polimérica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezclado de soluciones de polímero y PANi sustituida</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polimerización in situ de anilina en una matriz o una solución que contiene dicha matriz polimérica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezclado de soluciones de polímero y PANi dopada con ácido protónico funcionalizado (solubilidad inducida por</li> </ul>

	ion de carga opuesta)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polimerización electroquímica de anilina en una matriz que envuelve al ánodo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezclado de soluciones PANi no dopada con polímero soluble en amida o solventes ácidos</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Injerto de un polímero a una superficie de PANi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezclado por fundido , mezcla mecánica de PANi con termoplásticos</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Copolimerización de anilina con otros monómeros</li> </ul>	

Los métodos de síntesis promueven una alta homogeneidad y bajo nivel de percolación de los materiales y desde la perspectiva económica se tiene predilección por ellos en la producción de compuestos conductores debido al bajo costo de la anilina en comparación con el de la PANi. Por otra parte, los métodos de mezclado son tecnológicamente más deseables desde el punto de vista de la producción a gran escala<sup>[22]</sup>.

Se presenta a continuación una relación que describe brevemente los estudios más destacados con respecto a los avances en la implementación de estas técnicas de producción de compuestos PANi / elastómero.

#### *1.4.2.1. Evolución de los materiales PANi/elastómero*

- En 1991, De Paoli<sup>[23]</sup> preparó electroquímicamente un copolímero PANi/NBR, injertando la PANi en las cadenas de NBR. Las caracterizaciones electroquímicas mostraron que el material formado presentó una electroactividad similar a la PANi pura.
- En 1995, Ruckenstein y col.<sup>[22]</sup> desarrollaron rutas de emulsión invertida para preparar compuestos PANi/SBR modificando las relaciones molares de anilina/dopante y oxidante/anilina, la cantidad de surfactante y el tipo de solvente con el objetivo de estudiar el efecto de éstos parámetros en la conductividad y propiedades mecánicas del producto.
- Gazotti y De Paoli, sintetizaron en 1996 el derivado poli(o-metoxianilina)<sup>[14]</sup>, y al año siguiente dieron a conocer la caracterización térmica, mecánica y morfológica de la mezcla entre éste y el elastómero poli(óxido de epíclorohidrin-co-etileno)<sup>[24]</sup>.

- En 1998 De Paoli y Faez<sup>[25]</sup> sintetizaron PANi-TSA y la combinaron con poli(etileno propilendieno) (EPDM) por medio de mezclado mecánico empleando un mezclador rotatorio de doble husillo. Encontraron que al incrementar la temperatura se favorece la homogeneidad y eficiencia de entrecruzado de la mezcla.
- Xie y col.<sup>[22, 26]</sup> prepararon dos compuestos en 1999: PANi/SBS y PANi/polietileno clorosulfonado, polimerizando anilina en una emulsión comprendida por agua y xileno conteniendo al elastómero en presencia de DBSA, aplicando el mezclado por fundido y en solución. Analizaron el comportamiento de la conductividad eléctrica, morfológica y las propiedades mecánicas del compuesto de acuerdo a la naturaleza del elastómero y la metodología de mezclado<sup>[26]</sup>.
- De Paoli y Faez<sup>[22]</sup> sustituyeron el TSA por DBSA para obtener el compuesto PANi-DBSA/EPDM en el 2001. Estudiaron el impacto de tres diferentes mecanismos de dopaje de PANi en las propiedades reológicas y morfológicas de esta mezcla<sup>[27]</sup> y en el 2002 examinaron el efecto de dos técnicas de entrecruzado en sus propiedades reológicas y eléctricas<sup>[28]</sup>.
- Leyva y col.<sup>[29]</sup>, elaboraron en el 2001 un compuesto de PANi-DBSA/SBS en solución y analizaron el efecto de la técnica de agitación en la dispersión de las partículas de PANi-DBSA en la matriz de SBS. También estudiaron el efecto de la composición y condiciones de mezclado por fundido de este mismo compuesto<sup>[22]</sup>.
- En el 2007 Soares y Pinto<sup>[30]</sup> desarrollaron una mezcla mecánica de elastómero termoplástico vulcanizado (TPV) y PANi-DBSA. Como resultado produjeron un termoplástico semiconductor para uso como sensor de presión, que conservó las propiedades eléctricas y mecánicas originales de sus componentes.
- En el 2008, Barra y col.<sup>[31]</sup> formaron la mezcla PANi-DBSA con poli(etilen-ran-butilen)-bloque-poliestireno (SEBS) empleando dos procedimientos diferentes: el primero consistió en disolver ambos componentes en tolueno y el segundo en polimerizar anilina por emulsión en presencia de SEBS. Investigaron el impacto del sistema de mezclado, el grado de protonación de la PANi y la composición PANi-DBSA/SEBS en las propiedades eléctricas y mecánicas del material.
- En el 2011, Predeep y col.<sup>[32]</sup> llevaron a cabo electrosíntesis potencioestática de PANi sobre electrodos de acero inoxidable revestidos de SBR. En este trabajo Predeep evaluó el

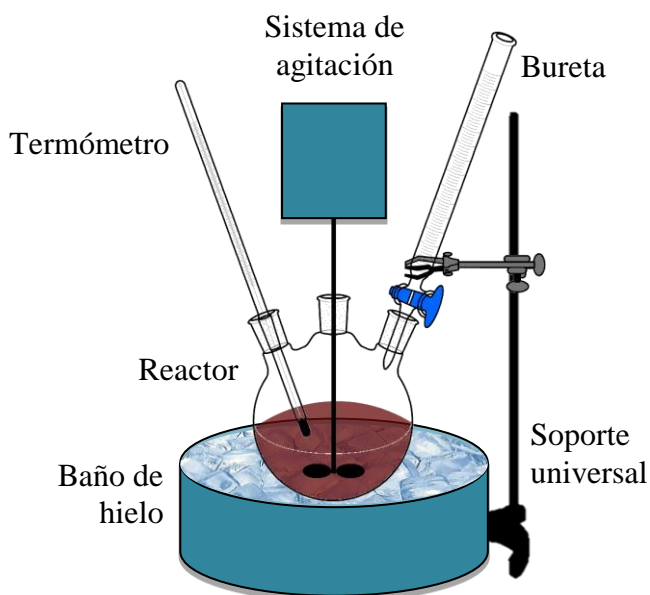
comportamiento de la PANi electrodepositada como recubrimiento inhibidor de corrosión, mediante técnicas electroquímicas como las curvas de polarización de Tafel y la espectroscopía de impedancia electroquímica. Sus resultados indican que la PANi provee una protección efectiva en el metal.

## 2. Metodología

### 2.1. Materiales y reactivos

Para la síntesis de PANi y PANi-DBSA se utilizó anilina [Aldrich 99.5%], persulfato de amonio (APS) [Aldrich,  $\geq 95\%$ ], DBSA [Aldrich,  $\geq 95\%$ ] solución de ácido clorhídrico 2.0 mol (HCl) [JT Baker], tolueno [Fermont,  $\geq 99.5\%$ ], metanol [Fermont,  $\geq 99.8\%$ ] y agua destilada, todos con grado reactivo ACS.

La polimerización de PANi y PANi-DBSA se llevó a cabo en un reactor de vidrio con capacidad de 1 L marca Pyrex®, al cual se acopló un baño de hielo, un sistema de agitación marca IKA-Werke® y una bureta de 50 ml marca Pyrex® para adición continua de oxidante. En la Figura 2.1, se muestra un esquema del ensamblado del equipo descrito.



**Figura 2.1. Diseño e instalación de equipo para síntesis de PANi y PANi-DBSA**

### 2.2. Síntesis de PANi

Se sintetizó PANi mediante oxidación química de anilina de acuerdo al procedimiento reportado por Çolak y col.<sup>[33]</sup> que se describe a continuación.

Se preparó una solución oxidante disolviendo 0.1 mol (22.82 g) de APS en 200 ml de HCl y una solución de monómero disolviendo 0.1 mol (9.11 ml) de anilina en 200 ml de HCl. Ambas soluciones se enfriaron a una temperatura de entre 0 y 5 °C durante 12 horas.

Para iniciar la reacción se cargó el reactor con la solución fría de monómero y la bureta con solución oxidante, la cual se adicionó gota a gota a la mezcla reactiva bajo constante agitación durante aproximadamente 20 minutos. Concluida la adición se dio por terminada la reacción. El producto obtenido fue filtrado y posteriormente lavado con HCl y agua destilada.

### **2.3. Síntesis de PAni-DBSA**

Se sintetizó PAni-DBSA mediante oxidación química de anilina en emulsión en presencia de DBSA adaptando el procedimiento seguido por Leyva<sup>[29]</sup> y Gomes de Souza<sup>[30]</sup>.

Se preparó una solución oxidante disolviendo 0.05 mol (11.41 g) de APS en 40 ml de agua y una solución de monómero–dopante disolviendo 0.05 mol (4.55 ml) de anilina y 0.05 mol (16.32 g) de DBSA en 250 ml de tolueno. Ambas soluciones se enfriaron a una temperatura de entre 0 y 5 °C durante aproximadamente 12 horas.

Se cargó el reactor con la solución fría de anilina-DBSA y la bureta con solución oxidante, la cual se adicionó gota a gota a la mezcla reactiva bajo constante agitación en baño de hielo durante aproximadamente 20 minutos. Concluida la adición se mantuvo la agitación de la masa reactiva durante 6 horas, después de las cuales se dio por terminada la reacción. El producto obtenido fue vertido en metanol para luego ser filtrado y finalmente lavado con metanol y agua destilada.

### **2.4. Mezclado en solución**

Por separado se disolvieron 0.2631, 0.5555, 0.8824 y 1.25 g de PAni y PAni-DBSA en 50 ml tolueno respectivamente y cada una de las mezclas preparadas se combinó con 50 ml de solución de SBR en tolueno 10% w/v y se agitó durante aproximadamente 24 horas.

### **2.5. Impregnación**

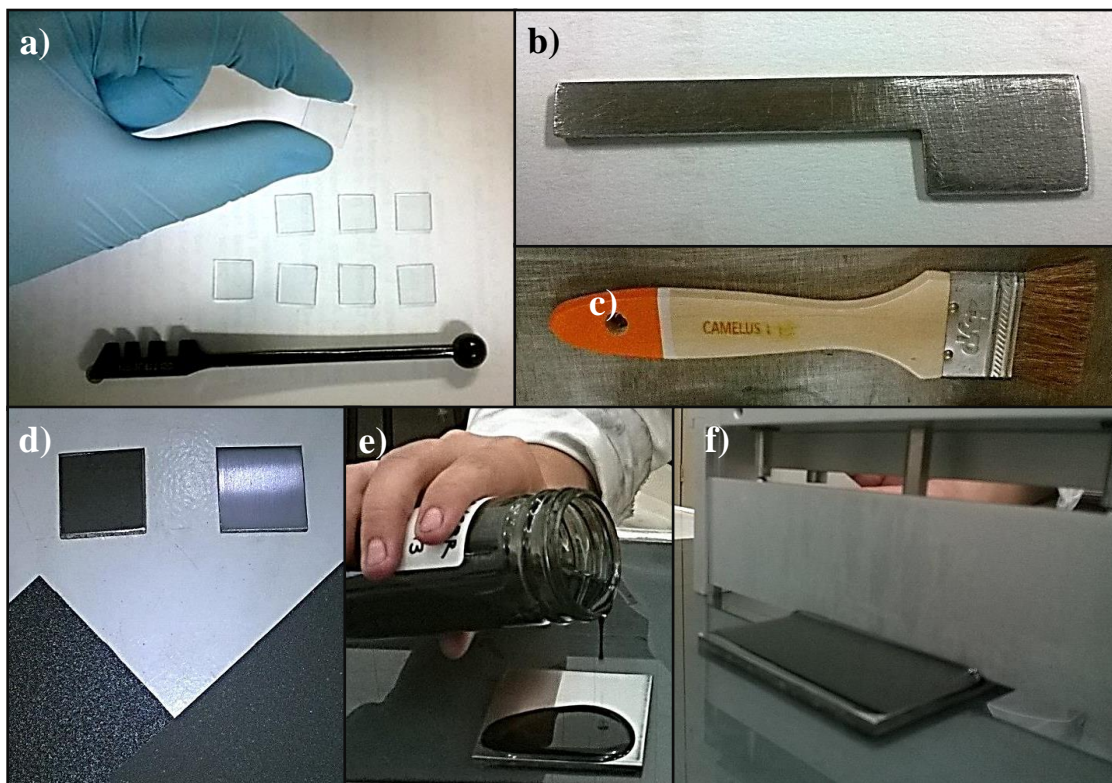
La impregnación de los materiales preparados se llevó a cabo sobre vidrio –para obtención de películas libres– y acero al carbón A36 (AC). Se elaboraron películas PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR sobre los sustratos mencionados, aplicando una capa de material húmedo y dejando secar al ambiente, con un tiempo de curado de 12 horas. Las especificaciones de la preparación de sustratos y películas para los especímenes utilizados en las diferentes técnicas de caracterización llevadas a cabo se presentan en la Tabla 2.1. La Figura 2.2 presenta imágenes del

proceso de preparación e impregnación de dichos sustratos. Los espesores de las películas fueron medidos con un medidor de espesores modelo Elcometer 456, registrando el valor promedio de cuatro lecturas aleatorias.

**Tabla 2.1. Sustratos impregnados con películas de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR**

<i>Sustrato</i>	<i>Dimensiones del sustrato</i>	<i>Preparación superficie</i>	<i>Aplicación de película</i>	<i>Técnica de caracterización</i>
<i>Vidrio</i>	0.5 in x 0.5 in	Ninguna	Brocha pelo de camello	SEM, FTIR
<i>AC</i>	Forma cuchara 1 cm x 1 cm	Lija 80 y 320	Brocha pelo de camello	Microscopía óptica, RAMAN
	2 cm x 2 cm	Lija 240 y 600	Rasador (elcometer)	OCP, LPR, EIS, Curvas de polarización, ángulo de contacto

\* Las técnicas mencionadas se describen a detalle en la sección 2.7



**Figura 2.2. Preparación de sustratos y películas; a) vidrio, b) AC, c) brocha de pelo de camello, d) lijado de AC, e) y f) obtención de películas con rasador**

## 2.6. Diseño experimental

El diseño de experimentos planteado para este trabajo consta de dos variables: el método de síntesis de la PANi – por polimerización en solución acuosa en medio ácido (PA) o por polimerización en emulsión en presencia de DBSA (PD) – y la composición del compuesto (PC/SBR) con cuatro niveles – 5/95, 10/90, 15/85, 20/80 –, con un total de 8 ensayos que se detallan en la Tabla 2.2, especificando la cantidad de polímero conductor (PC) en cada uno:

**Tabla 2.2. Diseño experimental de los materiales compuestos PANi/SBR**

<i>ID</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Relación PC/SBR</i>	<i>PC (g)</i>
<i>PA95</i>	PAni/SBR	05/95	0.2631
<i>PA90</i>	PAni/SBR	10/90	0.5555
<i>PA85</i>	PAni/SBR	15/85	0.8824
<i>PA80</i>	PAni/SBR	20/80	1.2500
<i>PD95</i>	PAni-DBSA/SBR	05/95	0.2631
<i>PD90</i>	PAni-DBSA/SBR	10/90	0.5555
<i>PD85</i>	PAni-DBSA/SBR	15/85	0.8824
<i>PD80</i>	PAni-DBSA/SBR	20/80	1.2500

## 2.7. Caracterización de los materiales compuestos

Las propiedades de los materiales PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR fueron estudiadas aplicando técnicas de caracterización química, morfológica y electroquímica. Además se evaluó su efectividad como recubrimiento, determinando su fobicidad al agua de mar a través de la medición de su ángulo de contacto.

La tabla 2.3 presenta una recapitulación de las técnicas de caracterización involucradas en el estudio de los compuestos preparados, indicando el modelo del equipo utilizado y la institución donde se ubica. El resto de esta sección presenta un breve fundamento y justificación para cada una de las pruebas aplicadas.



**Tabla 2.3. Resumen de pruebas de caracterización de los materiales compuestos PAni/SBR**

<i>Caracterización</i>	<i>Técnica</i>	<i>Equipo</i>
<i>Química</i>	Espectroscopía infrarrojo (FTIR)	Perkin Elmer Spectrum 100
	Espectroscopía RAMAN	Horiba Model LabRam HR
<i>Morfológica</i>	Microscopía óptica	400X Series DM CVJM-K149
	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Jeol JSM LV 5800
<i>Electroquímica</i>	Potencial de circuito abierto (OCP)	GillAC 1650 ACM instruments
	Resistencia a la polarización lineal (LPR)	GillAC 1650 ACM instruments
	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	GillAC 1650 ACM instruments
	Curvas de polarización	GillAC 1650 ACM instruments
<i>Impermeabilidad</i>	Ángulo de contacto	Theta Lite. Attension. BiolinScientific

### 2.7.1. Caracterización química

#### 2.7.1.1. Espectroscopía infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía infrarrojo (FTIR) es una técnica basada en la detección de las vibraciones de los átomos de una molécula. La información de infrarrojo se obtiene al incidir radiación infrarroja a través de una muestra y determinar la fracción absorbida de la radiación incidente a una energía particular. Al graficar los valores de absorbancia (o transmitancia) vs. el número de onda, las energías en las cuales aparecen picos corresponden a cada una de las vibraciones específicas que producen las diferentes partes de la(s) molécula(s) de la muestra en cuestión<sup>[34]</sup>. La identificación de estos picos permite reconocer la presencia de los grupos funcionales que integran una muestra y con ello, elucidar su composición cualitativa.

El análisis de espectroscopía FTIR de las películas de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR se llevaron a cabo con el propósito de determinar la naturaleza de la interacción entre el PC y la matriz elastomérica, así como el efecto de la incorporación del DBSA y la modificación de la

relación PC/SBR en dicha interacción. Para estas pruebas se prepararon pastillas de KBr con trozos de las películas sólidas, las cuales se analizaron con un equipo Perkin Elmer Spectrum 100, utilizando el detector de DTGS y aplicando 12 barridos en el rango de  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.7.1.2. *Espectroscopía RAMAN*

La espectroscopía RAMAN consiste en la medición de la dispersión inelástica de la luz, usualmente proveniente de un láser, donde la frecuencia de los fotones sufre un desplazamiento – conocido como efecto RAMAN– al interactuar con una muestra que los absorbe y posteriormente reemite, recolecta y dirige mediante lentes a través de un filtro de interferencia o espectrómetro para obtener el espectro RAMAN de la muestra<sup>[35, 36]</sup>.

El efecto Raman se basa en deformaciones moleculares en el campo eléctrico determinadas por la polarizabilidad molecular, donde el haz del láser se considera una onda electromagnética oscilatoria que al interactuar con la muestra induce un momento dipolar eléctrico que deforma a las moléculas, las cuáles comienzan a vibrar con una frecuencia característica. Dichas moléculas excitadas se transforman en dipolos oscilatorios que emiten luz de tres diferentes frecuencias: Rayleigh, Stokes y antiStokes. Estas dos últimas constituyen la señal RAMAN<sup>[35]</sup> que proporciona información acerca de las transiciones rotacionales y vibracionales de las moléculas y su intensidad depende de la amplitud de la variación en la polarizabilidad asociada a las mismas<sup>[36]</sup>.

Se efectuaron análisis de espectroscopía RAMAN en un equipo Horiba Model LabRam HR para el análisis de las interacciones entre los grupos funcionales presentes en los materiales estudiados y reconocer estados de oxidación que proporcionen evidencia química acerca del mecanismo de protección de las películas formadas.

### 2.7.2. **Caracterización morfológica**

#### 2.7.2.1. *Microscopía óptica*

Desde su origen, la microscopía óptica ha jugado un rol primordial en el desarrollo de la ciencia, propiciando el estudio de lo que no se puede observar a simple vista. Debido a su relativamente bajo consumo energético y facilidad de operación sin alterar la naturaleza electrónica o estructura atómica de la materia con la que interactúa, las contribuciones y utilidad

de la microscopía óptica continúan al día de hoy a pesar de los progresos en otro tipo de microscopías como la electrónica y la de sonda<sup>[37]</sup>.

En la microscopía óptica, un haz de fotones es enviado hacia la muestra. Éstos interactúan con los átomos de la muestra y son reemitidos y capturados por un sistema de detección. La luz detectada es utilizada para reconstruir un mapa de la muestra<sup>[37]</sup>.

Se empleó un microscopio óptico modelo 400X Series DM CVJM-K149v con cámara Web integrada para obtener imágenes con un nivel de magnificación de 400x, con el objetivo de estudiar el comportamiento, morfología y dispersión de los materiales PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR preparados sobre AC.

#### 2.7.2.2. *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) es sin duda la más recurrida de entre los instrumentos de haz electrónico<sup>[37]</sup> y consiste básicamente en un dispositivo de mapeo con la función de producir y capturar imágenes amplificadas de una muestra, con excelente resolución y profundidad de campo<sup>[34]</sup>.

Para cumplir esta función, un haz de electrones escanea o “barre” un área determinada de su superficie<sup>[34]</sup>. A medida que dicho haz recorre la muestra e interactúa con ella, se generan múltiples electrones, fotones, fonones, entre otras señales que permiten la formación de imágenes o patrones de difracción que proporcionan información espectroscópica.

Particularmente para la generación de imágenes, el equipo mide el flujo de electrones secundarios expulsados por la muestra en cada una de sus localizaciones. Estas señales detectadas son amplificadas y convertidas en píxeles con valores en escala de grises que se visualizan en una pantalla de tubo de rayos catódicos, conformando la imagen bidimensional del espécimen en tiempo real<sup>[34, 37]</sup>.

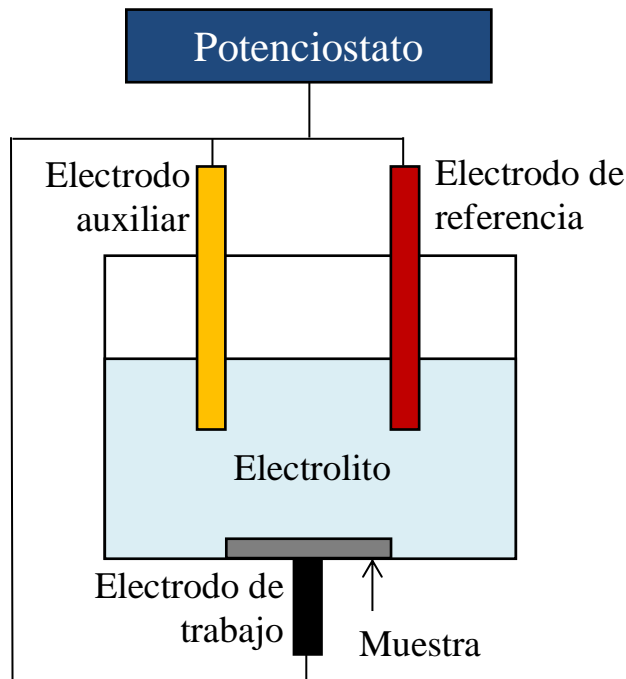
Se realizaron pruebas de microscopía electrónica de barrido en un equipo Jeol JSM LV 5800, con filamento de tungsteno como fuente emisora de electrones y detector de electrones secundarios. Se aplicó una aceleración de 10 kV y magnificación de 500x y 2000x a fin de estudiar el efecto del dopaje de la PANi con DBSA y la relación PC/SBR en la morfología superficial de los materiales compuestos PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR.

### 2.7.3. Caracterización electroquímica

El estudio de la corrosión mediante técnicas electroquímicas se respalda en el hecho de que los procesos de corrosión que tienen lugar en la práctica –especialmente a temperatura ambiente– poseen naturaleza mayormente electroquímica, donde tienen lugar al menos dos reacciones parciales: una anódica de oxidación y una catódica de reducción<sup>[38]</sup>.

Puesto que la corrosión ocurre debido a la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica, es posible estimar la velocidad de corrosión de un material ( $V_{\text{corr}}$ ) a partir de la medición de parámetros eléctricos, obteniendo resultados con amplia sensibilidad y tiempos cortos de análisis<sup>[38]</sup>.

Los ensayos electroquímicos de las películas de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR se efectuaron utilizando un potenciostato galvanostato GillAC 1650, en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de Calomel, una barra de grafito como electrodo auxiliar, y la placa de AC como electrodo de trabajo. En todos los ensayos electroquímicos se utilizó una solución acuosa de NaCl al 3% como electrolito. La Figura 2.3 muestra un esquema e imagen de la celda electroquímica descrita.



**Figura 2.3. Diseño e instalación de celda para pruebas electroquímicas**

### 2.7.3.1. Potencial de circuito abierto (OCP)

Mediante este análisis, que implica fundamentalmente la medición del potencial en una celda electroquímica con respecto al tiempo sin polarizar el sistema, se determina el potencial de reposo o potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), el cual puede asociarse con la tendencia termodinámica de un material a sufrir corrosión<sup>[38]</sup>. Al graficar los datos obtenidos por este método es posible también determinar el grado de estabilidad del sistema en cuestión, así como la naturaleza de los óxidos formados sobre la superficie como consecuencia de la oxidación, tomando como referencia los diagramas de Pourbaix correspondientes al sistema de interés.

La medición del potencial en ausencia de polarización se llevó a cabo durante 10 minutos para cada una de las películas de los materiales formados.

### 2.7.3.2. Resistencia a la polarización (LPR)

Una de las técnicas más simples y útiles para obtener información preliminar sobre procesos corrosivos es la denominada resistencia a la polarización lineal (LPR), mediante la cual se determina la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), parámetro inversamente relacionado con  $V_{\text{corr}}$ <sup>[39]</sup>. El procedimiento se basa en que curvas de polarización son prácticamente rectas en valores cercanos a  $E_{\text{corr}}$ , siendo  $R_p$  la pendiente de dichas curvas (Figura 2.4).

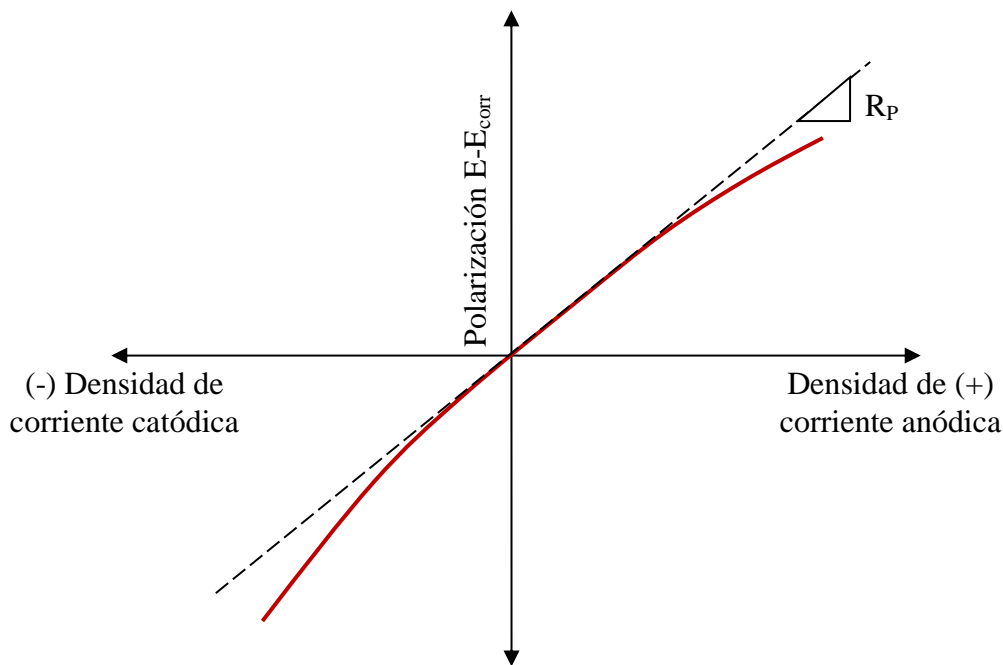


Figura 2.4. Curva típica de potencial vs corriente para determinación de la  $R_p$ <sup>[39]</sup>

Stern y Geary encontraron que la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es inversamente proporcional a la  $R_p$ , es decir:

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \quad (2.1)$$

Donde B es la constante de Stern-Geary<sup>[38, 39]</sup> cuyo valor se determina mediante la siguiente fórmula:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (2.2)$$

Donde  $b_a$  y  $b_c$  representan las pendientes de las curvas Tafel anódica y catódica respectivamente<sup>[38]</sup>. Una generalización aceptada para el AC en medio salino controlado por transferencia de carga es  $b_a = b_c = 120$  mV, siendo entonces  $B = 0.026$  V. De esta forma,  $i_{\text{corr}}$  queda determinado por la ecuación:

$$i_{\text{corr}} = \frac{0.026 \text{ V}}{R_p} \quad (2.3) \quad i_{\text{corr}} [=] \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \quad R_p [=] \Omega \cdot \text{cm}^2$$

El cálculo de la  $R_p$  se efectúa a fin de cuantificar en forma rápida y versátil el grado en que los materiales PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR son capaces de reducir la  $V_{\text{corr}}$  del AC. Ésta puede calcularse a partir de  $i_{\text{corr}}$  aplicando la primera y segunda ley de Faraday – y efectuando las conversiones pertinentes – como se indica a continuación:

$$V_{\text{corr}} [=] \left( \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right) \left( \frac{1 \text{ C}}{\text{A} \cdot \text{s}} \right) \left( \frac{1 \text{ eq}}{96500 \text{ C}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{Fe}}}{2 \text{ eq}} \right) \left( \frac{55.85 \text{ g}}{1 \text{ mol}_{\text{Fe}}} \right) \left( \frac{1 \text{ cm}^3}{7.87 \text{ g}} \right) \left( \frac{100 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} \right) \left( \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ hr}} \right) \left( \frac{24 \text{ hr}}{1 \text{ día}} \right) \left( \frac{365 \text{ días}}{\text{año}} \right) \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$V_{\text{corr}} [=] \frac{\text{mm}}{\text{año}}$$

Las pruebas de LPR se llevaron a cabo en modo potenciodinámico, de -20 a 20 mV, con una velocidad de 30 mV/min, tomando como referencia el potencial de reposo  $E_{\text{corr}}$  obtenido mediante OCP.

### 2.7.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La impedancia electroquímica (EIS) es una técnica en la que se registra la respuesta de un sistema ante una señal de corriente alterna como estímulo de frecuencia variable. El sistema en cuestión es sometido a un barrido de altas a bajas frecuencias con amplitud constante, con el propósito de reconocer y analizar procesos como reacciones electroquímicas, adsorción, difusión, etc., así como propiedades e interacciones del sistema<sup>[8]</sup>.

La versatilidad de esta prueba radica en su carácter no destructivo y en que permite visualizar por separado los fenómenos que se suscitan en el proceso de corrosión de un sistema metálico. Además, debido a su carácter semiestacionario, permite tener acceso a fenómenos que se manifiestan en tiempos que varían en varios órdenes de magnitud<sup>[8]</sup>.

#### 2.7.3.3.1. Circuitos equivalentes

La interpretación de los resultados de EIS implica la simulación del comportamiento del sistema mediante modelos de circuitos eléctricos equivalentes cuyos componentes emulen los elementos que constituyen al sistema estudiado<sup>[8, 38]</sup>. Un modelo sencillo que reproduce de forma aceptable la respuesta de los sistemas metal–recubrimiento–electrolito es el circuito equivalente propuesto en la Figura 2.5<sup>[40]</sup>.

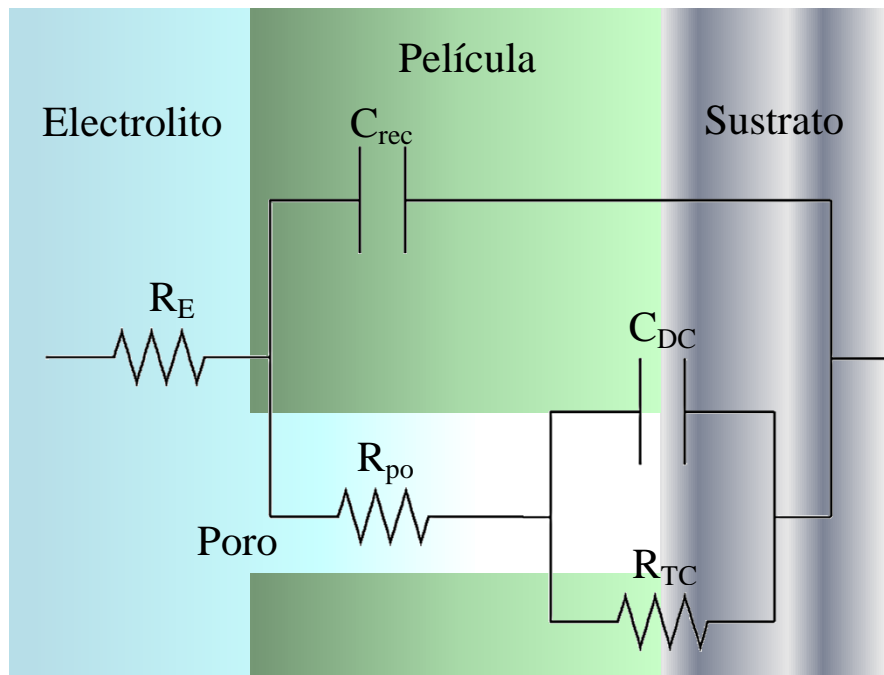


Figura 2.5. Circuito equivalente para un sistema metálico recubierto<sup>[40]</sup>

Este esquema representa en primer lugar la resistencia ofrecida por el electrolito al paso de la corriente ( $R_E$ ); posteriormente se encuentran las propiedades intrínsecas del recubrimiento orgánico poroso: la resistencia de los poros al paso de la corriente ( $R_{po}$ ) y la capacidad de retención de carga, mejor conocida como capacitancia, de la película de recubrimiento ( $C_{rec}$ ).

Por último se observa la resistencia a la transferencia de electrones a través de la interfase electrolito–metal que determina la velocidad de corrosión, mejor conocida como resistencia a la transferencia de carga ( $R_T$ ), así como la capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_D$ ); la doble capa se define como la región de interfase electrolito–metal donde se redistribuyen las cargas y dipolos debido a la adsorción de especies cargadas – iones positivos o negativos – dando origen al comportamiento capacitivo<sup>[38, 40]</sup>.

#### 2.7.3.3.2. Diagramas de Nyquist y Bode

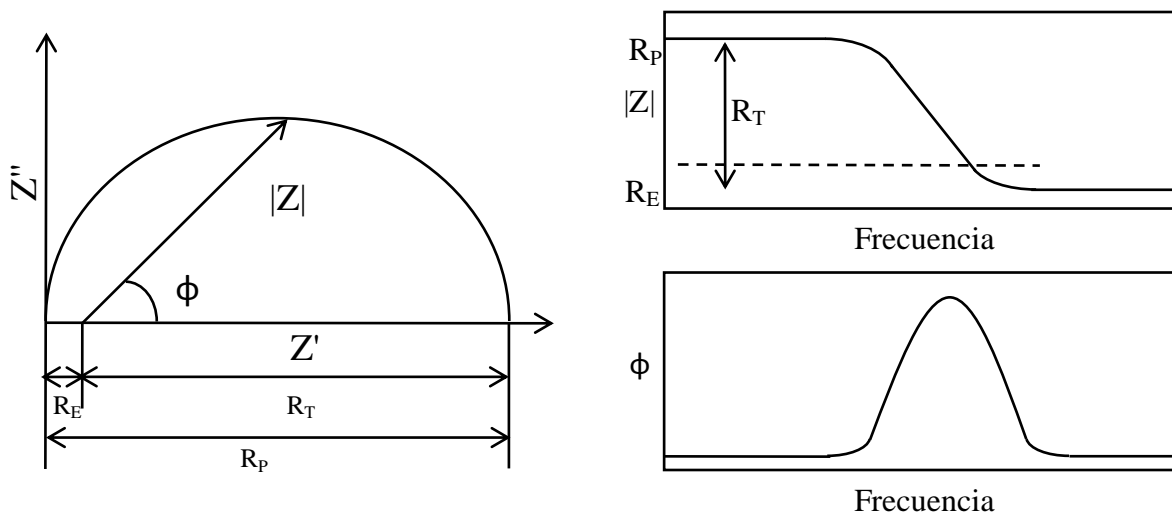
Las representaciones más habituales de los datos de impedancia son los diagramas de Nyquist y Bode. El diagrama de Nyquist proviene de la representación de la impedancia como una función compleja, es decir:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_0(\cos \phi + \mathbf{j} \sin \phi) \quad (2.5)$$

Donde  $Z_0$  corresponde a la magnitud y  $\phi$  al ángulo de fase<sup>[8]</sup>. El diagrama de Nyquist resulta de graficar la componente real ( $Z'$ ) en el eje de las abscisas y la componente imaginaria ( $Z''$ ) en el eje de las ordenadas, como se muestra en la Figura 2.6. La utilidad de este diagrama estriba en que permite leer directamente el valor de  $R_E$  y  $R_T$ , que conforman los elementos resistivos de su circuito equivalente correspondiente<sup>[8, 38]</sup>. Por otra parte, el diagrama de Bode representa tanto el módulo impedancia como el ángulo de fase en función de la frecuencia en escala logarítmica (Figura 2.6). Además de proveer información sobre las resistencias, este diagrama permite analizar el comportamiento del sistema en valores de frecuencia específicos<sup>[8]</sup>.

Los diagramas de Nyquist y Bode para las películas de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR con el objetivo de determinar el grado en que la resistencia proporcionada por el recubrimiento es significativa con respecto a la resistencia total del sistema y si existen o no otros fenómenos implicados en la misma. Se obtuvieron mediante los análisis de impedancia, variando la frecuencia de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz, con una amplitud de 10 mV y 10 puntos por década de frecuencia.





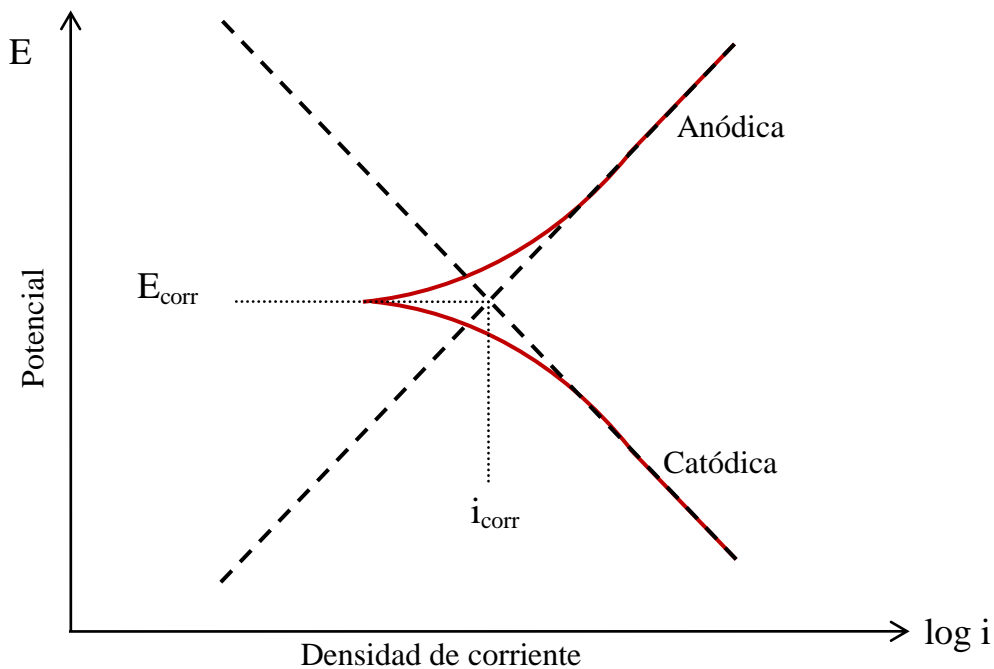
**Figura 2.6. Diagrama de Nyquist<sup>[8]</sup> (izquierda); impedancia real vs imaginaria. Diagrama de Bode<sup>[8]</sup> (derecha); módulo de impedancia y ángulo de fase vs frecuencia**

#### 2.7.3.4. Curvas de polarización

Se le conoce como polarización ( $\Delta E$ ) a la acción de desplazar un sistema de su estado de equilibrio entre la reacción anódica y catódica, es decir, de modificar su potencial con respecto a  $E_{\text{corr}}$ , a fin de medir instrumentalmente variaciones en la densidad de corriente  $\Delta i$ <sup>[38]</sup>. Estas mediciones se representan en curvas de potencial vs corriente denominadas curvas de polarización, las cuales se ajustan al arreglo propuesto por Evans para reconocer fácilmente los valores de los parámetros fundamentales en el proceso de corrosión  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$ , como se observa en la Figura 2.7.

Además de ser diagramas de sencilla construcción, una ventaja de esta representación es que permite la identificación de casos típicos de corrosión y el efecto de diversos factores sobre la cinética de un ataque corrosivo.

Se construyeron las curvas de polarización para los materiales compuestos PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR con la finalidad de analizar el impacto del tipo de dopaje y la relación PC/SBR en su nivel de protección al acero, reflejado en la obtención de curvas desplazadas hacia valores más bajos de  $i_{\text{corr}}$  y valores más positivos de  $E_{\text{corr}}$  con respecto al AC desnudo.



**Figura 2.7. Curvas de polarización representadas en un diagrama de Evans<sup>[38]</sup>**

#### **2.7.4. Impermeabilidad al agua de mar; ángulo de contacto**

La evaluación del ángulo de contacto hace posible la cuantificación de la mojabilidad o humectabilidad, factor clave para que un líquido determinado se adhiera a la superficie de un sustrato o sea rechazado por éste<sup>[7]</sup>. El ángulo de contacto de una gota de líquido es influenciado por la naturaleza química, energética y topográfica de la superficie sobre la cual se deposita.

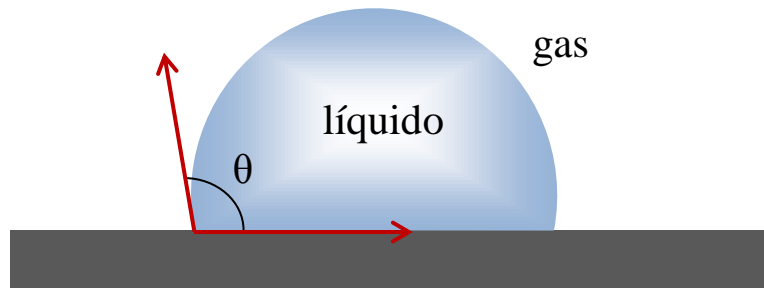
Las relaciones entre la mojabilidad y la adhesión fueron extensivamente estudiadas por Zisman: un líquido se propaga en forma espontánea sobre un sustrato si la tensión superficial del líquido es menor que la energía libre de la superficie sólida; por el contrario, la superficie repele al líquido si éste posee una tensión superficial mayor<sup>[7]</sup>.

Se entiende por ángulo de contacto ( $\theta$ ) al ángulo formado entre la superficie del sustrato y la recta tangente al perfil de la gota en el punto de contacto con la superficie del sustrato<sup>[7]</sup>, el cual se esquematiza en la Figura 2.8. Un tensiómetro óptico permite determinar el ángulo de contacto de un sistema gota-sustrato, mediante la captura y análisis de imágenes de gotas.

Si la tensión superficial del líquido es muy alta, el líquido se mantiene en forma de gotas altamente redondas en la superficie sólida, es decir, su ángulo se aproxima a  $180^\circ$ . Si el líquido tiene una tensión superficial suficientemente baja, la gota se expande sobre el sustrato, con un

ángulo de contacto es cercano a  $0^\circ$ . Para valores intermedios de tensión superficial se tienen diferentes ángulos de contacto intermedios<sup>[7]</sup>.

Se utilizó un tensiómetro óptico modelo Theta Lite de Attension BiolinScientific, con el fin de medir el grado de impermeabilidad – fobicidad – de las películas obtenidas con respecto a una solución de NaCl al 3% en peso.



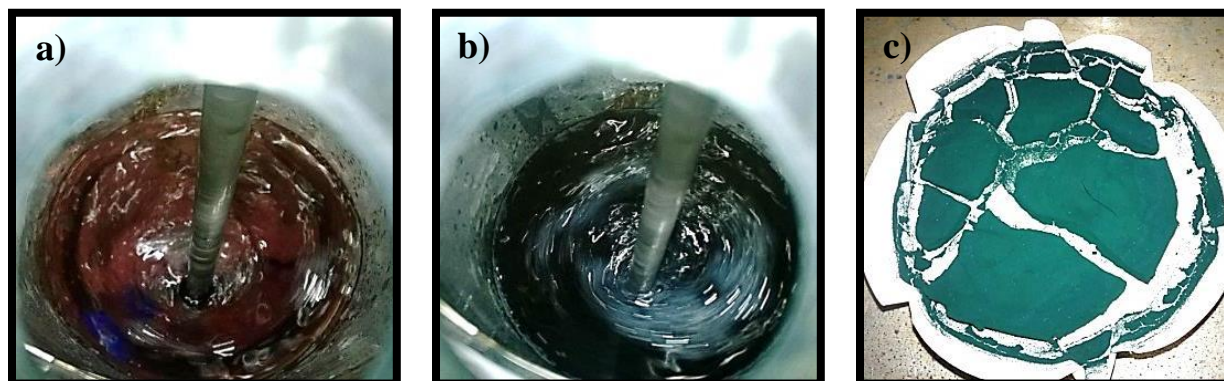
**Figura 2.8. Representación gráfica de la determinación del ángulo de contacto  $\theta$  de una gota de líquido sobre un sustrato<sup>[7]</sup>**

### 3. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados de la preparación de los materiales compuestos, así como los resultados obtenidos mediante las pruebas de caracterización efectuadas junto con su correspondiente discusión.

#### 3.1. Síntesis de PANi

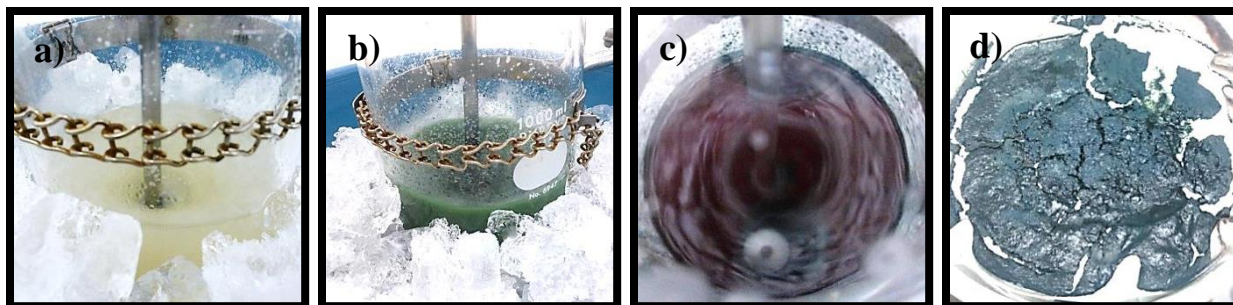
Durante la reacción de oxidación de anilina en medio ácido la mezcla reactiva adquirió una coloración rojo ciruela (Figura 3.1.a), que se oscureció hasta lucir de color púrpura intenso a medida que transcurría el tiempo de síntesis (Figura 3.1.b). En la Figura 3.1.c se muestra el producto obtenido de la reacción de síntesis de PANi, un precipitado de coloración verde intensa como describe Runge<sup>[11]</sup>.



**Figura 3.1. Cambios físicos observados durante la oxidación de anilina en ácido clorhídrico a diferentes tiempos de reacción**

#### 3.2. Síntesis de PANi-DBSA

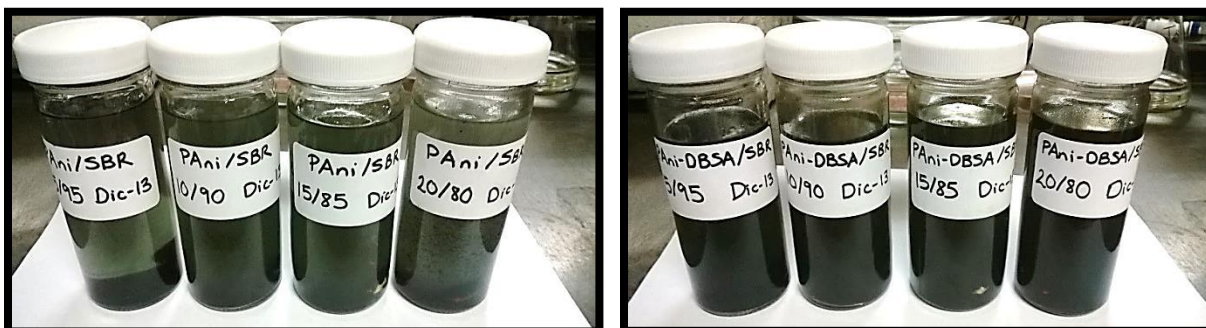
En la reacción de polimerización en emulsión de la anilina, la mezcla reactiva adquirió apariencia lechosa color marfil al inicio de la reacción (Figura 3.2.a), misma que gradualmente se tornó verde (Figura 3.2.b), para finalmente adquirir una tonalidad púrpura muy similar a la que presentó la mezcla reactiva de la polimerización en medio ácido al culminar la reacción (Figura 3.2.c). El precipitado obtenido de la reacción de síntesis de PANi-DBSA, que resultó de color verde oscuro (Figura 3.2.d), difiere de la PANi tanto en tonalidad como consistencia. Estas diferencias son atribuidas a la introducción del DBSA como agente dopante.



**Figura 3.2. Cambios físicos observados durante la oxidación de anilina en emulsión en tolueno a diferentes tiempos de reacción**

### 3.3. Mezclado en solución

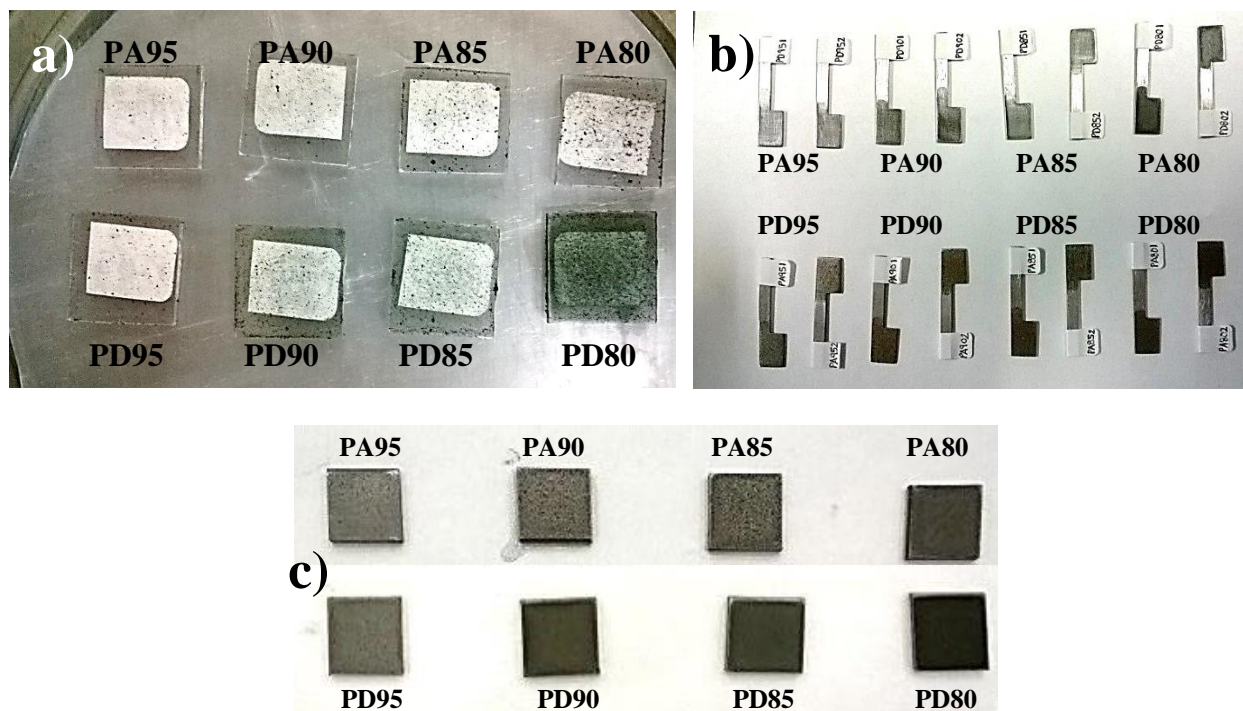
En la Figura 3.3 se observan las mezclas preparadas en solución de los materiales PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR en tolueno para las diferentes proporciones PC/SBR establecidas, antes de su posterior aplicación sobre los diferentes sustratos. Es evidente la coloración deficiente de las mezclas PANi/SBR, debida a la baja solubilidad de PANi en tolueno, lo que ocasiona que tienda a precipitarse al reposar las mezclas; por otro lado, la concentración de PANi-DBSA es homogénea en la solución dada su mayor afinidad con el tolueno, como se comprueba al observar la coloración intensa y uniforme de las soluciones PANi-DBSA/SBR.



**Figura 3.3. Mezclas de PANi/SBR (izquierda) y PANi-DBSA/SBR (derecha) en tolueno**

### 3.4. Impregnación

En la Figura 3.4 se muestran las películas de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR impregnadas sobre los respectivos sustratos. La Tabla 3.1 muestra los espesores promedio de las películas formadas sobre los sustratos de AC. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.



**Figura 3.4. Sustratos de vidrio (a) y AC (b y c) impregnados con los materiales compuestos preparados**

Cabe destacar que en los sustratos de AC se suscitó un cambio en la coloración de las películas de compuesto PAni/SBR de verde a marrón en las primeras horas posteriores a su aplicación. Por el contrario, las películas de PAni-DBSA/SBR mantuvieron su coloración verde intenso.

**Tabla 3.1. Espesores promedio de las películas secas sobre AC [ $\mu\text{m}$ ]**

<i>PAni/SBR</i>		<i>PAni-DBSA/SBR</i>	
<i>PA95</i>	$20.9 \pm 12$	<i>PD95</i>	$31.4 \pm 11$
<i>PA90</i>	$20.4 \pm 7$	<i>PD90</i>	$36.8 \pm 19$
<i>PA85</i>	$18.3 \pm 4$	<i>PD85</i>	$33.3 \pm 13$
<i>PA80</i>	$29.4 \pm 5$	<i>PD80</i>	$33.8 \pm 13$

$$SBR = 5.0 \pm 1$$

### 3.5. Caracterización química

#### 3.5.1. Espectroscopía infrarrojo (FTIR)

En la Figura 3.5 se muestran los espectros FTIR obtenidos para PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR respectivamente, en sus diferentes relaciones PC/SBR, excepto 20/80, debido a que los espectros resultantes no aportan información relevante. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.

Se identifican en la Figura 3.5 y 3.6 señales características del SBR semejantes a las señales reportadas por Willis<sup>[41]</sup> y Livtinov<sup>[42]</sup>: a  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3060\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a los estiramientos C-H de los carbonos insaturados pertenecientes al radical fenilo<sup>[41]</sup>; a  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con los estiramientos del enlace C-H en metilos y metilenos<sup>[41]</sup>; señales de baja intensidad entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  y  $1660\text{ cm}^{-1}$ , reconocidas como los sobretonos de la sustitución del anillo aromático<sup>[42]</sup>; a  $1495\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a enlaces C=C del anillo bencénico y la flexión de metilenos, respectivamente; una señal débil a  $990\text{ cm}^{-1}$ , una señal intensa a  $970\text{ cm}^{-1}$  y una señal de intensidad media a  $910\text{ cm}^{-1}$  son asociadas a flexiones fuera del plano del enlace C-H<sup>[41]</sup> y oscilaciones de grupos CH y CH<sub>2</sub> en el segmento de butadieno<sup>[42]</sup>; y finalmente, se identifican señales de media y alta intensidad a  $750\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, indicando deformaciones atribuidas a la monosustitución del anillo bencénico en el segmento de estireno<sup>[42]</sup>.

Por su parte, en la Figura 3.5 se observan las señales de PAni reportadas por Tassi<sup>[23]</sup> y Atassi<sup>[43]</sup>: una señal ancha a  $3450\text{ cm}^{-1}$  y otra de intensidad media a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , características del estiramiento y flexión en el grupo -NH<sub>2</sub> respectivamente<sup>[43]</sup>; a  $1580\text{ cm}^{-1}$  y  $1495\text{ cm}^{-1}$ , señales relacionadas con los enlaces C=N y C=C<sup>[23]</sup>; y por último, en  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1240\text{ cm}^{-1}$  y  $1140\text{ cm}^{-1}$ , señales asociadas a la flexión del enlace N-H y el estiramiento del enlace C-N en aminas aromáticas<sup>[23, 43]</sup>.

De forma particular, la señal a  $1580\text{ cm}^{-1}$  es característica de iminas protonadas, mientras que la señal a  $1240\text{ cm}^{-1}$  se asocia a los estiramientos C-N en la estructura bipolaron de la PAni; la presencia de ambas señales confirma la obtención de la sal emeraldina protonada, es decir, la forma conductora de la PAni<sup>[43]</sup>.



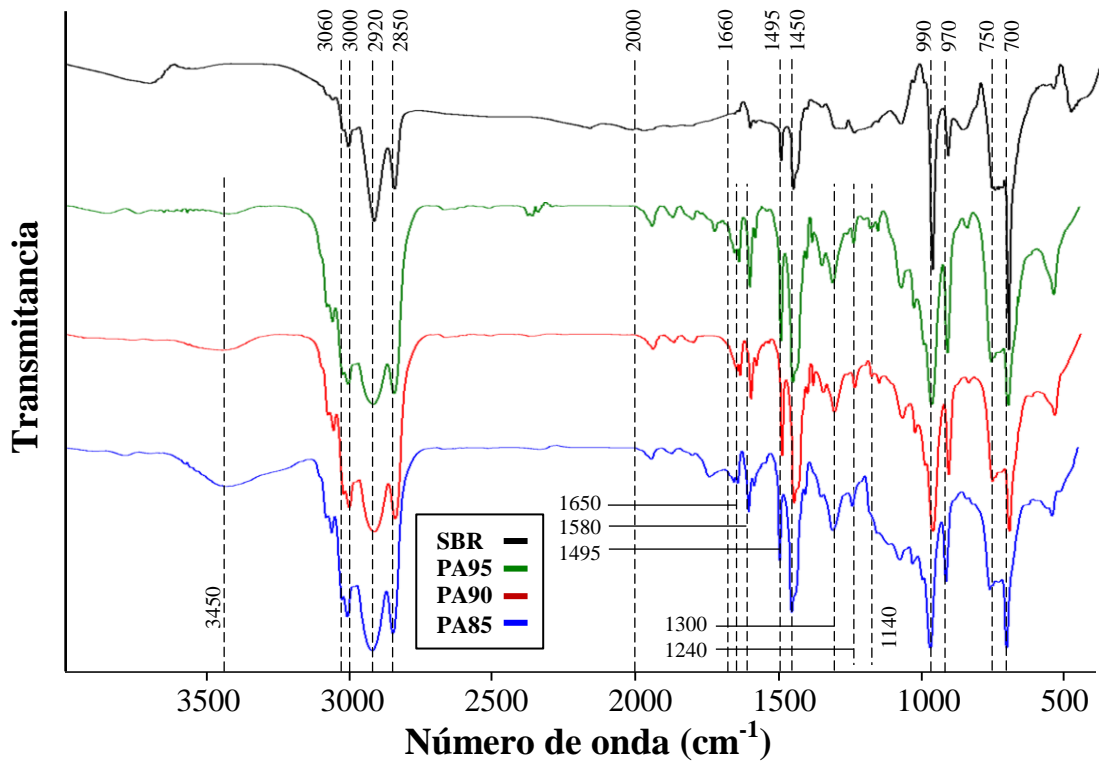


Figura 3.5. Espectros FTIR de PANi/SBR a diferentes relaciones PC/SBR

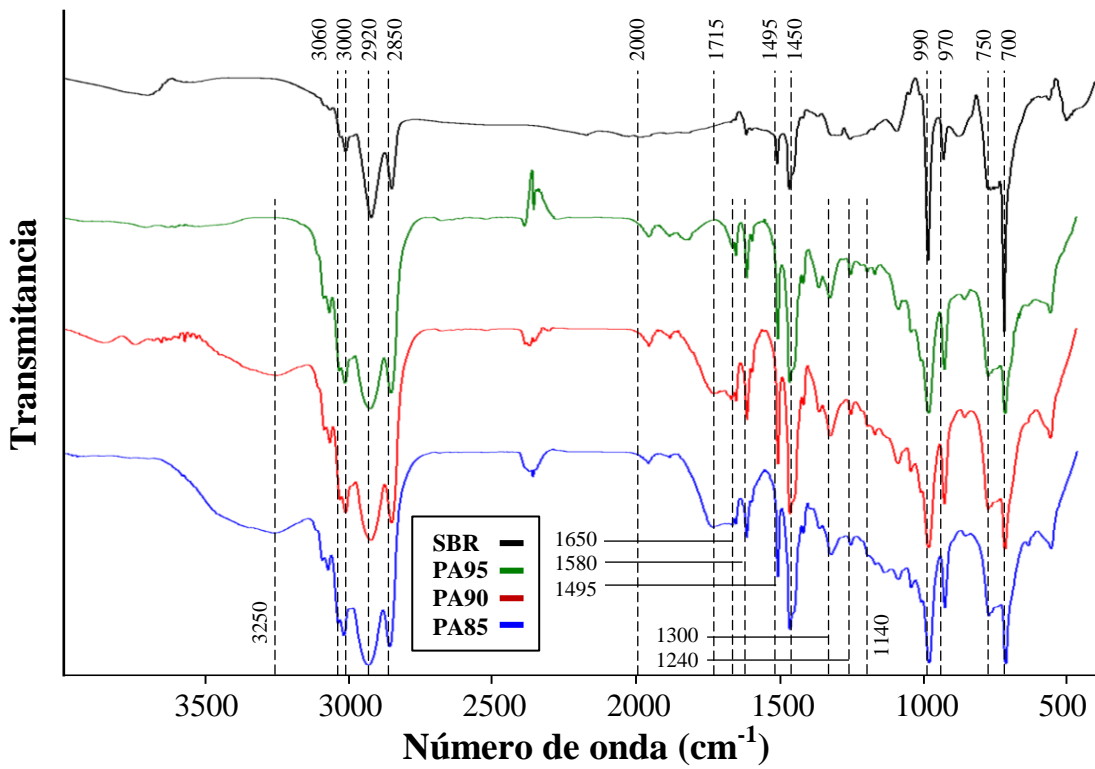


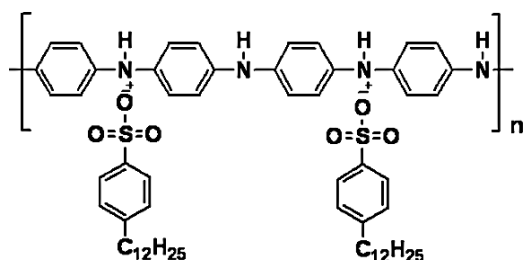
Figura 3.6. Espectros FTIR de PANi-DBSA/SBR a diferentes relaciones PC/SBR



Se observa que, de forma general, los espectros de los materiales preparados consisten en la superposición de los espectros individuales de sus componentes, predominando en intensidad las señales relacionadas con el elastómero, tal y como se reporta para este tipo de compuestos<sup>[23]</sup>. Se percibe además un incremento en la intensidad de las señales asociadas al aumento de la carga de PC en la mezcla. Ambos hechos confirman la preparación satisfactoria de los materiales compuestos y descartan la existencia de interacciones químicas entre PC y elastómero.

A pesar de lo complejo que resulta identificar las señales intrínsecas a la presencia del DBSA debido a que se traslapan con las del SBR, es posible reconocer el efecto de la incorporación del DBSA como dopante; en la Figura 3.6, se observa que la señal asociada al grupo amino de la PANi, localizada a  $3450\text{ cm}^{-1}$  en la Figura 3.5, se ve desplazada hacia  $3250\text{ cm}^{-1}$ ; así mismo, la señal que aparece en la Figura 3.5 a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la PANi<sup>[44]</sup>, se intensifica y ensancha de forma significativa.

Las alteraciones observadas en las señales demuestran la incorporación del DBSA en el nitrógeno de la cadena de PANi (Figura 3.7), pues reflejan una modificación en la naturaleza de las vibraciones moleculares de la amina en PANi-DBSA, la cual se explica debido a la gran diferencia en tamaño y composición química del anión dopante de DBSA con respecto al anión cloruro en PANi dopada con ácido clorhídrico.



**Figura 3.7. Estructura de PANi-DBSA**

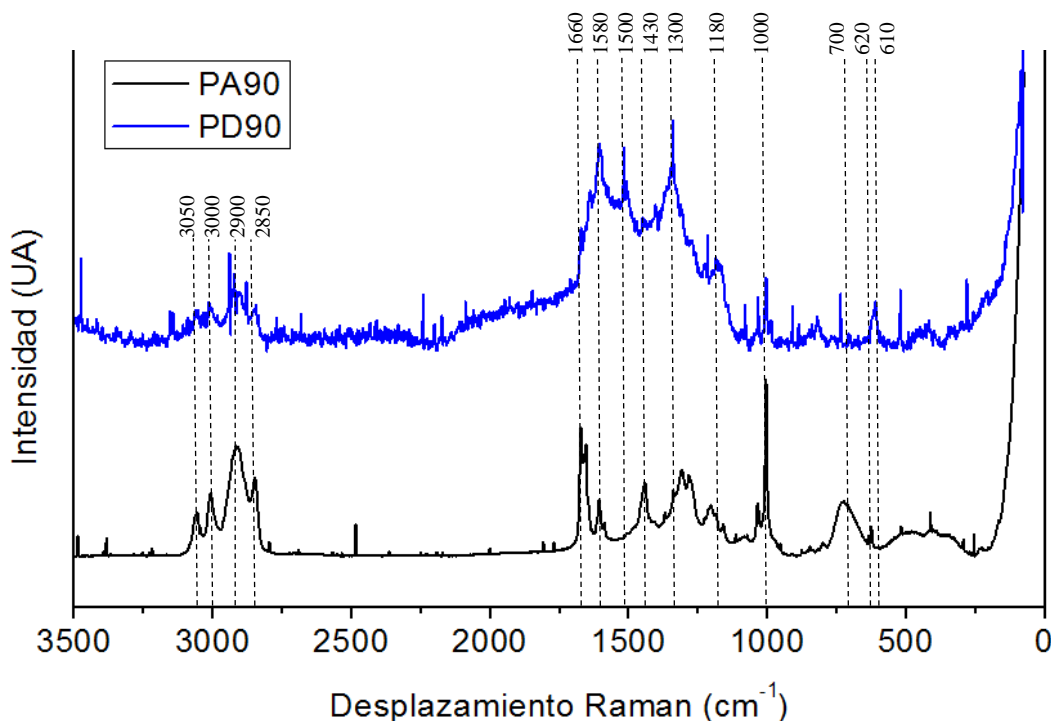
### 3.5.2. Espectroscopía RAMAN

Las Figuras 3.8, 3.9 y 3.10 muestran los espectros RAMAN de las películas de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR, obtenidos tres meses después de su impregnación sobre AC en sus diferentes relaciones PC/SBR, con excepción de 5/95 cuyos espectros no reportan información significativa. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.

Las señales características del SBR reportadas por Prasertsri<sup>[45]</sup> se reconocen con claridad en PA90, PA85 y PA80: a  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3050\text{ cm}^{-1}$ , señales asociadas al estiramiento del enlace

=C–H; a  $2850\text{ cm}^{-1}$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$ , señales atribuidas a la presencia de metilos y metilenos; a  $1640\text{ cm}^{-1}$  y  $1660\text{ cm}^{-1}$ , señales debidas a los estiramientos del enlace C=C; a  $1580\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , señales asociadas a estiramientos de enlaces de carbonos aromáticos =C–H y –C=CH; a  $1430\text{ cm}^{-1}$ , señal correspondiente a deformaciones de metilos y metilenos; a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , señal atribuida a la deformación del enlace =C–H, la torsión del grupo –CH<sub>2</sub> y la flexión del grupo –CH; a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , señal que corresponde al estiramiento en el enlace C–CH<sub>2</sub> y a  $620\text{ cm}^{-1}$ , señal asociada a la flexión del enlace –C=CH aromático. Estas señales aparecen también en PD90, PD85 y PD80. Sin embargo, la identificación de algunas señales asociadas a deformaciones de metilos, metilenos y carbonos aromáticos – entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  – se complica debido a la presencia de señales traslapadas relacionadas con la presencia del DBSA, en cuya estructura existe una cadena alifática y un anillo bencénico.

La presencia de la de PANi se confirma con la aparición de señales representativas reportadas por Trchova<sup>[46]</sup>, como la señal intensa ubicada alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$  y en  $1180\text{ cm}^{-1}$  asignadas la flexión de los enlaces N–H y C–H del anillo semiquinoide respectivamente. Estas señales se aprecian con mayor claridad en PD90, PD85 y PD80, donde también se reconocen las señales asociadas a la deformación del anillo bencenoide a  $810\text{ cm}^{-1}$  y la flexión del enlace C–N a  $420\text{ cm}^{-1}$ , así como el pico localizado en  $610\text{ cm}^{-1}$  atribuido al enlace C–S<sup>[46]</sup> asociado a DBSA.



**Figura 3.8. Espectros RAMAN de películas con PC/SBR=10/90 sobre AC**

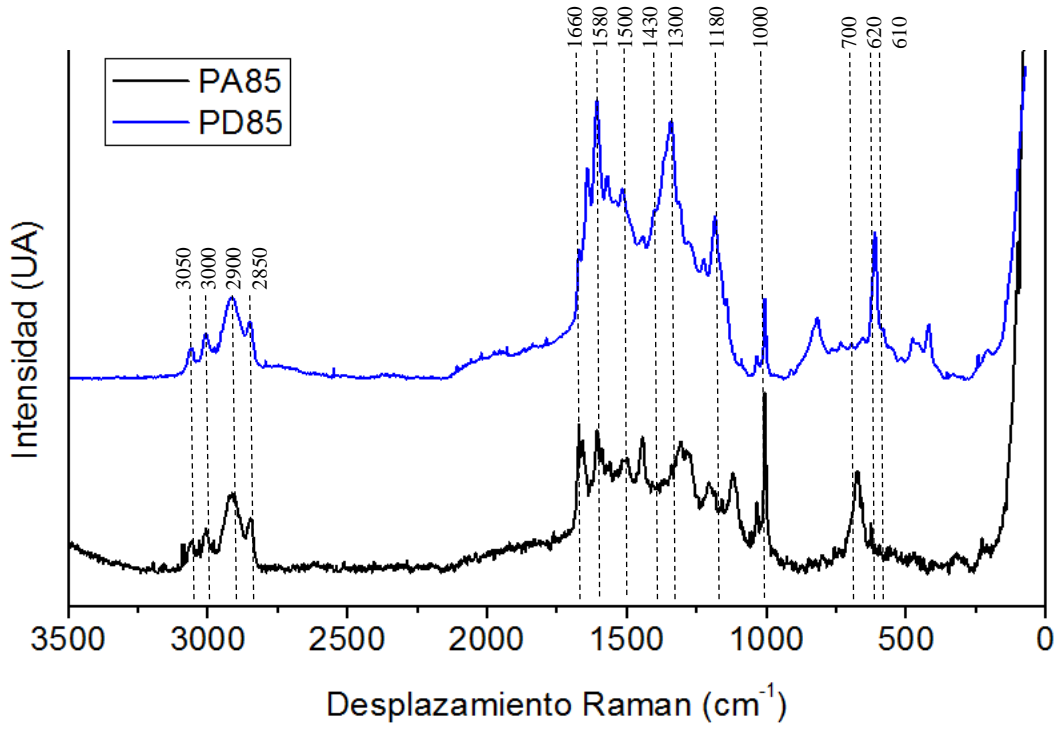


Figura 3.9. Espectros RAMAN de películas con PC/SBR=15/85 sobre AC

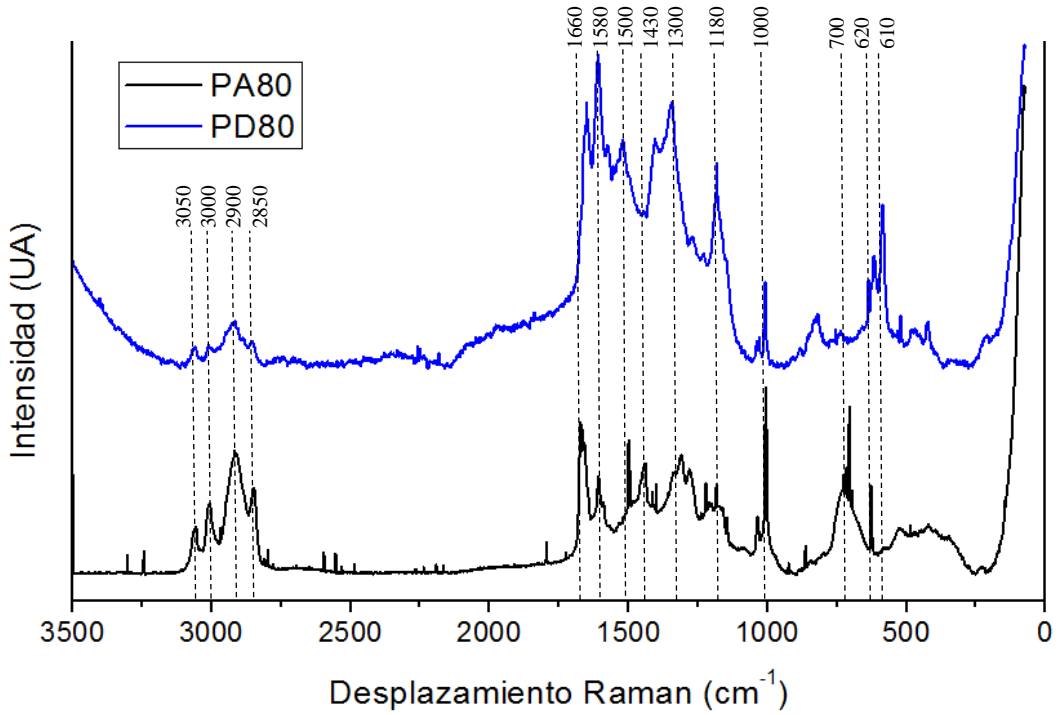


Figura 3.10. Espectros RAMAN de películas con PC/SBR=20/80 sobre AC

Finalmente, las señales intensas encontradas alrededor de  $670\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  en PA90, PA85 y PA80 revelan la formación de óxidos de hierro, tales como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>[47]</sup>, hecho que puede constatarse mediante inspección visual de los especímenes, en los que se distingue formación de herrumbre (Sección 3.6.1). Con menor intensidad, aparecen señales semejantes en PD90, PD85 y PD80, sin embargo, dado que no se cuenta con evidencia física de la formación de óxido a simple vista, su presencia puede explicarse asumiendo el desarrollo de un proceso de pasivación en la superficie del acero<sup>[17]</sup> (Sección 3.7).

### **3.6. Caracterización morfológica**

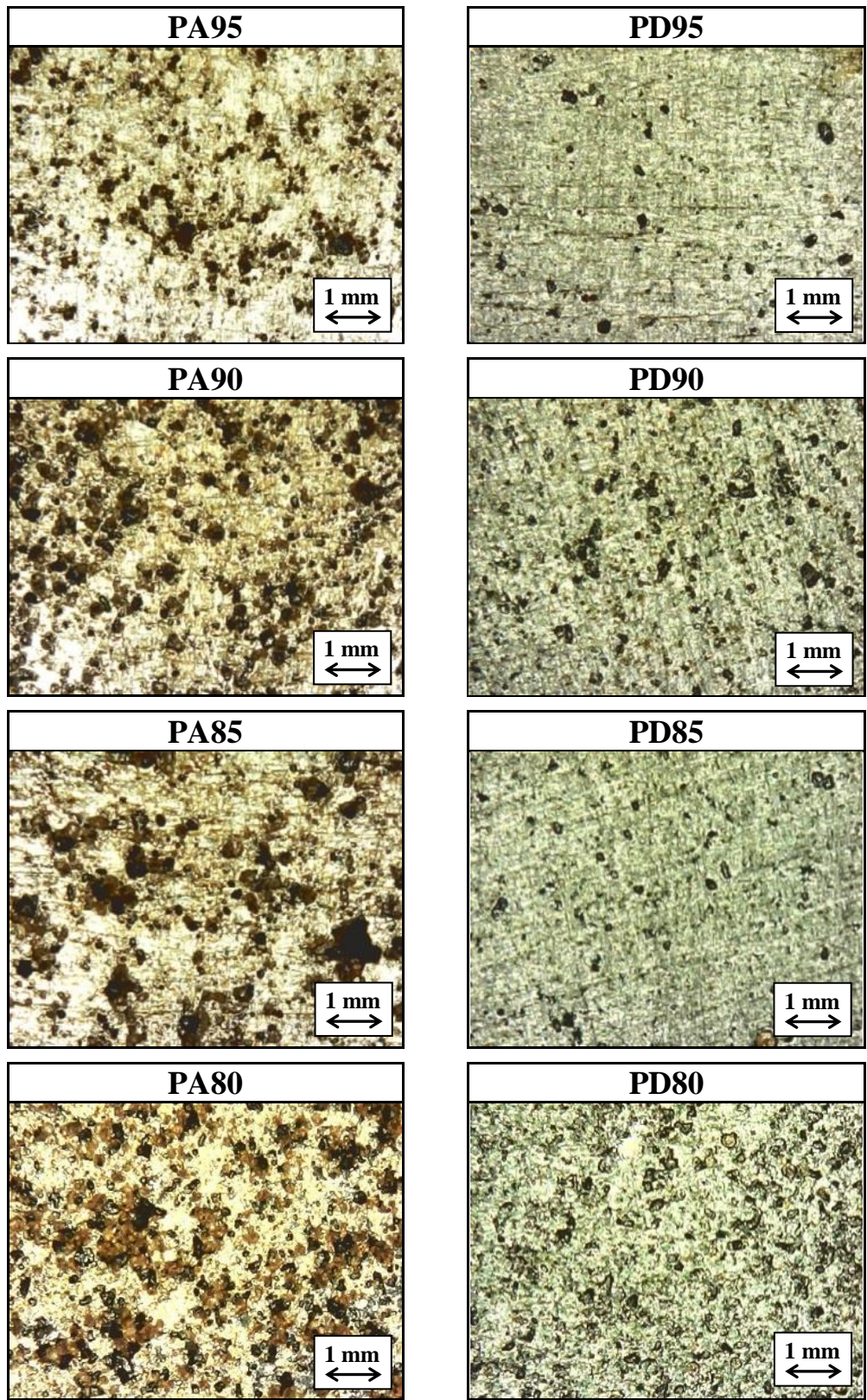
#### **3.6.1. Microscopía óptica**

La Figura 3.11 presenta las micrografías de las películas de PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR en sus diferentes proporciones PC/SBR, capturadas un mes posterior a su impregnación sobre AC. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.

En las imágenes se percibe una mejor dispersión de las partículas de PAni-DBSA en la matriz elastomérica, contrario a las partículas de PAni, que muestran una marcada tendencia a formar aglomerados. También se observa que el incremento del contenido de PC en el compuesto acentúa este comportamiento. Esto sucede porque aumenta la proximidad entre las partículas de PC cuanto más abundantes son, dando lugar a que predominen las fuerzas de atracción entre sí mismas.

Se observa que el acero recubierto con PAni/SBR, sufrió formación de herrumbre y picaduras en magnitud proporcional al contenido de PAni en el material con que fue impregnado, mientras que el metal recubierto con PAni-DBSA/SBR no exhibió dicho comportamiento.

El daño suscitado en acero recubierto con películas de PAni/SBR se atribuye principalmente a la deficiencia en la dispersión de PAni en la superficie del acero, la cual propicia que las reacciones óxido-reducción involucradas en el mecanismo de protección del PC<sup>[16, 17]</sup> se lleven a cabo en forma desordenada; esto ocasiona la generación acelerada de óxido y picaduras en la superficie del acero. Al presentar una mejor dispersión, las reacciones óxido-reducción son más controladas y promueven la oxidación uniforme de la superficie, es decir, la formación de la capa pasiva.



**Figura 3.11. Micrografías ópticas (400x) de PA<sub>n</sub>i/SBR y PA<sub>n</sub>i-DBSA/SBR sobre AC después de un mes de aplicación**

### **3.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las micrografías obtenidas por SEM de las películas de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR sobre vidrio en sus diferentes relaciones PC/SBR se muestran en las Figuras 3.12 – 3.15. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.

Las imágenes confirman que la tendencia a la aglomeración de PANi es superior a la que presenta PANi-DBSA, tal y como se observó por microscopía óptica (Figura 3.11). Puede apreciarse que los aglomerados de PANi-DBSA son en general de menor tamaño que los de PANi, e incluso es evidente la presencia de una mayor cantidad de partículas aisladas de polímero en las películas de PANi-DBSA/SBR.

El mejoramiento en la dispersión de PANi mediante la incorporación del DBSA es asociado al incremento en la compatibilidad entre PANi-DBSA y SBR debido a que, de acuerdo con Österholm<sup>[15]</sup>, el anión dopante del DBSA modifica la solubilidad del PC, confiriéndole mayor afinidad con el SBR.

Se observa además que al reducir el contenido de PANi en las películas se disminuye el nivel de aglutinamiento, con lo que se obtienen mejores dispersiones. De acuerdo con lo observado en las Figuras 3.11 – 3.15, las proporciones 10/90 y 5/95 son las más adecuadas para minimizar la aglomeración y, con ello, evitar la oxidación no homogénea del acero y sus respectivos efectos negativos (Sección 3.6.1).

## **3.7. Caracterización electroquímica**

### **3.7.1. Potencial de circuito abierto (OCP)**

En la Figura 3.16 se muestran las curvas de potencial con respecto al tiempo para el AC recubierto con PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR en sus diferentes relaciones PC/SBR y con SBR sin PC. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.

Se observa en la Figura 3.16 que los valores de potencial de reposo  $E_{\text{corr}}$  para las películas de PANi/SBR son cercanos al valor de  $E_{\text{corr}}$  para AC sin recubrimiento alguno – entre -450 mV y -550 mV –, mientras que para las películas de PANi-DBSA/SBR se obtienen valores de  $E_{\text{corr}}$  similares al del SBR en ausencia de PC, el cual se ubica alrededor de los -150 mV.



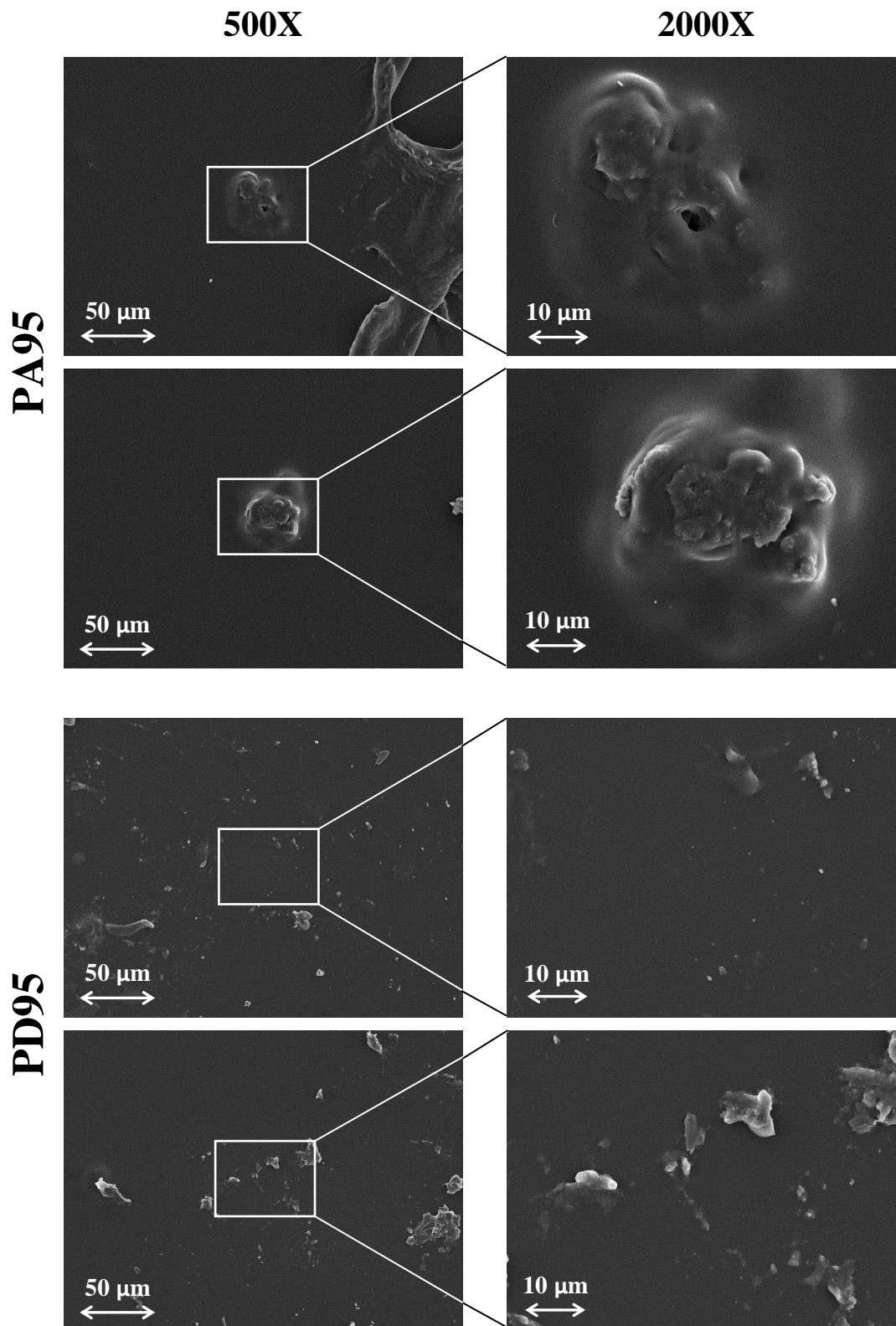


Figura 3.12. Micrografías SEM de PA95/SBR y PA95-DBSA/SBR con PC/SBR=5/95

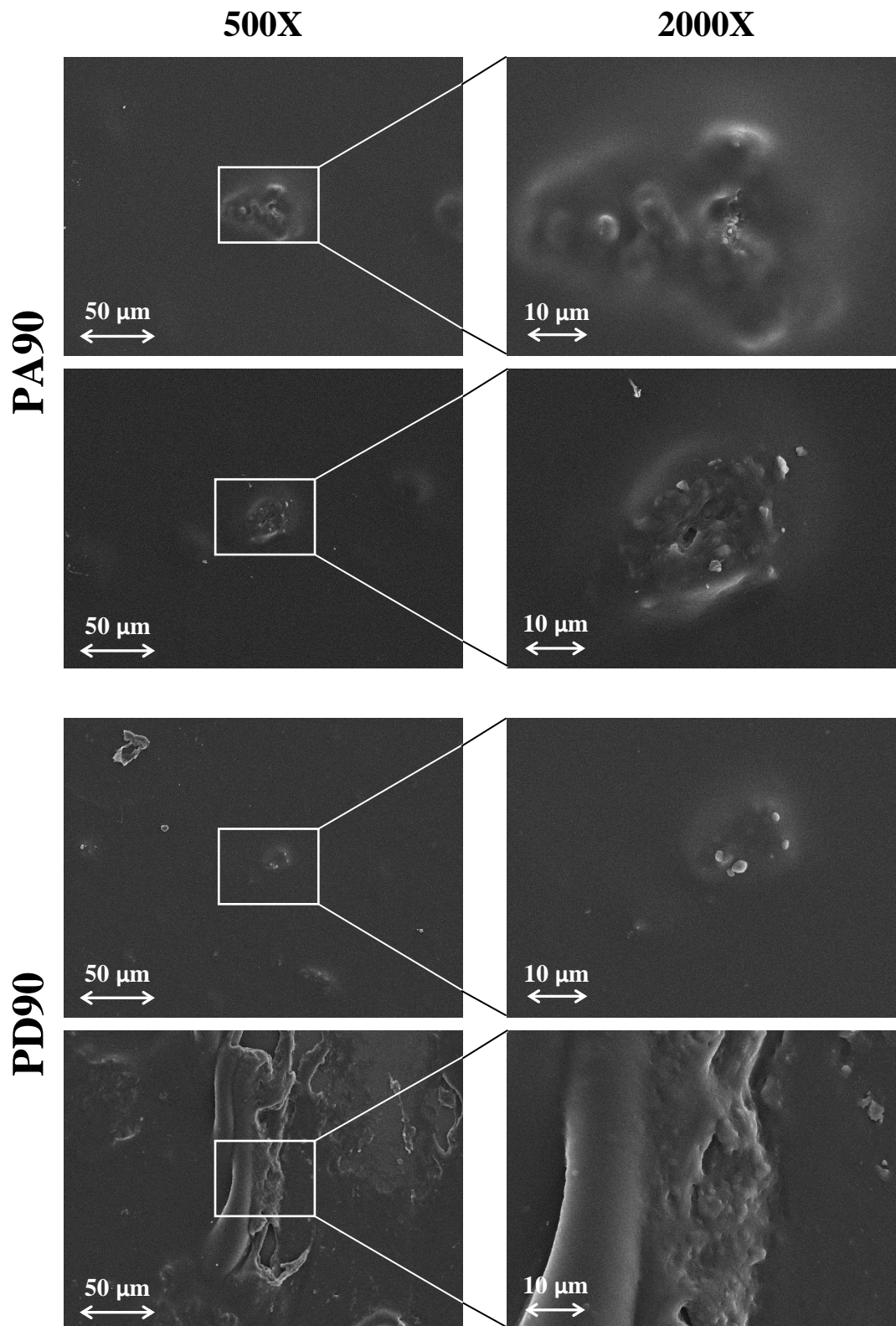


Figura 3.13. Micrografías SEM de PA90/SBR y PA90-DBSA/SBR con PC/SBR=10/90



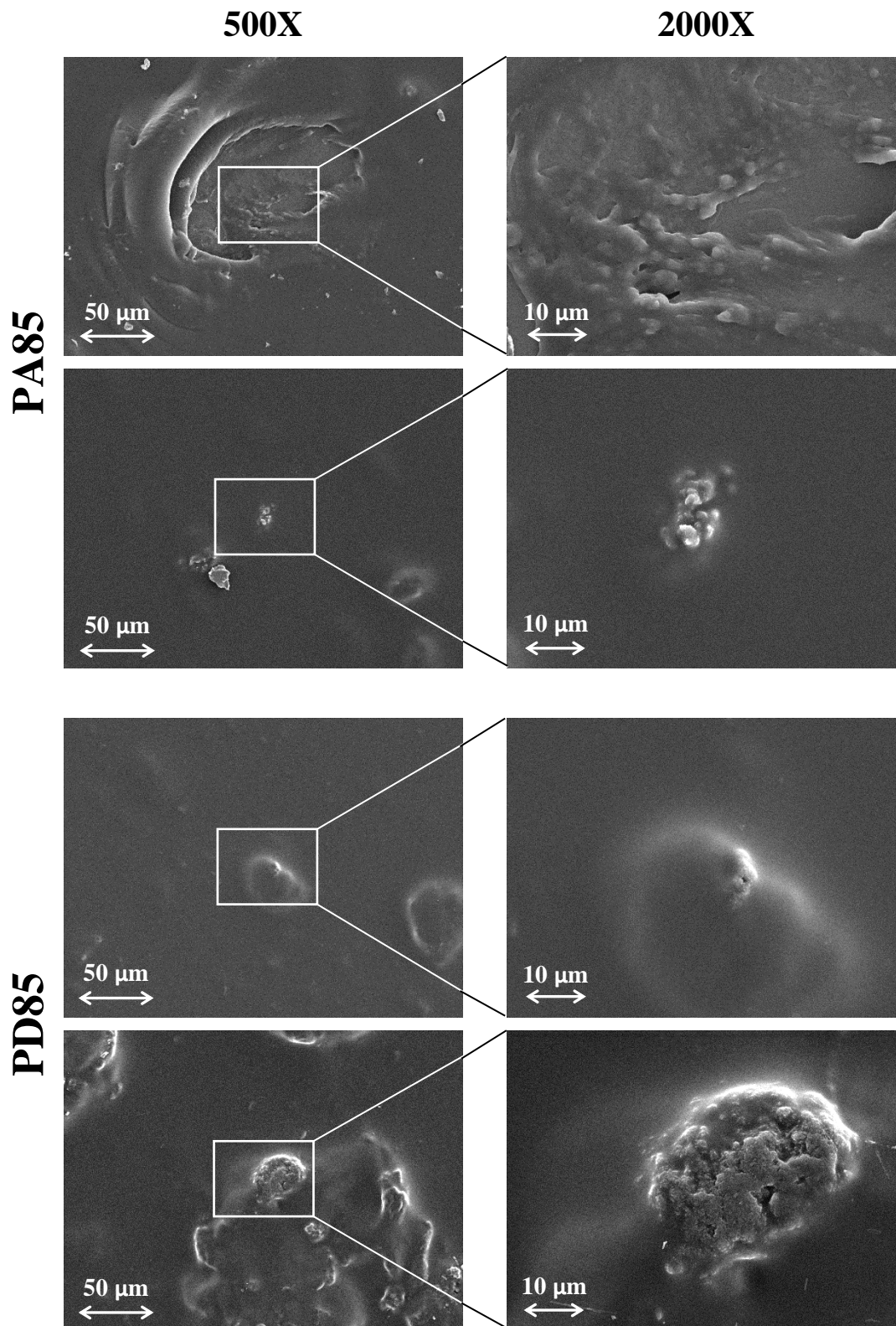


Figura 3.14. Micrografías SEM de PA85/SBR y PA85-DBSA/SBR con PC/SBR=15/85

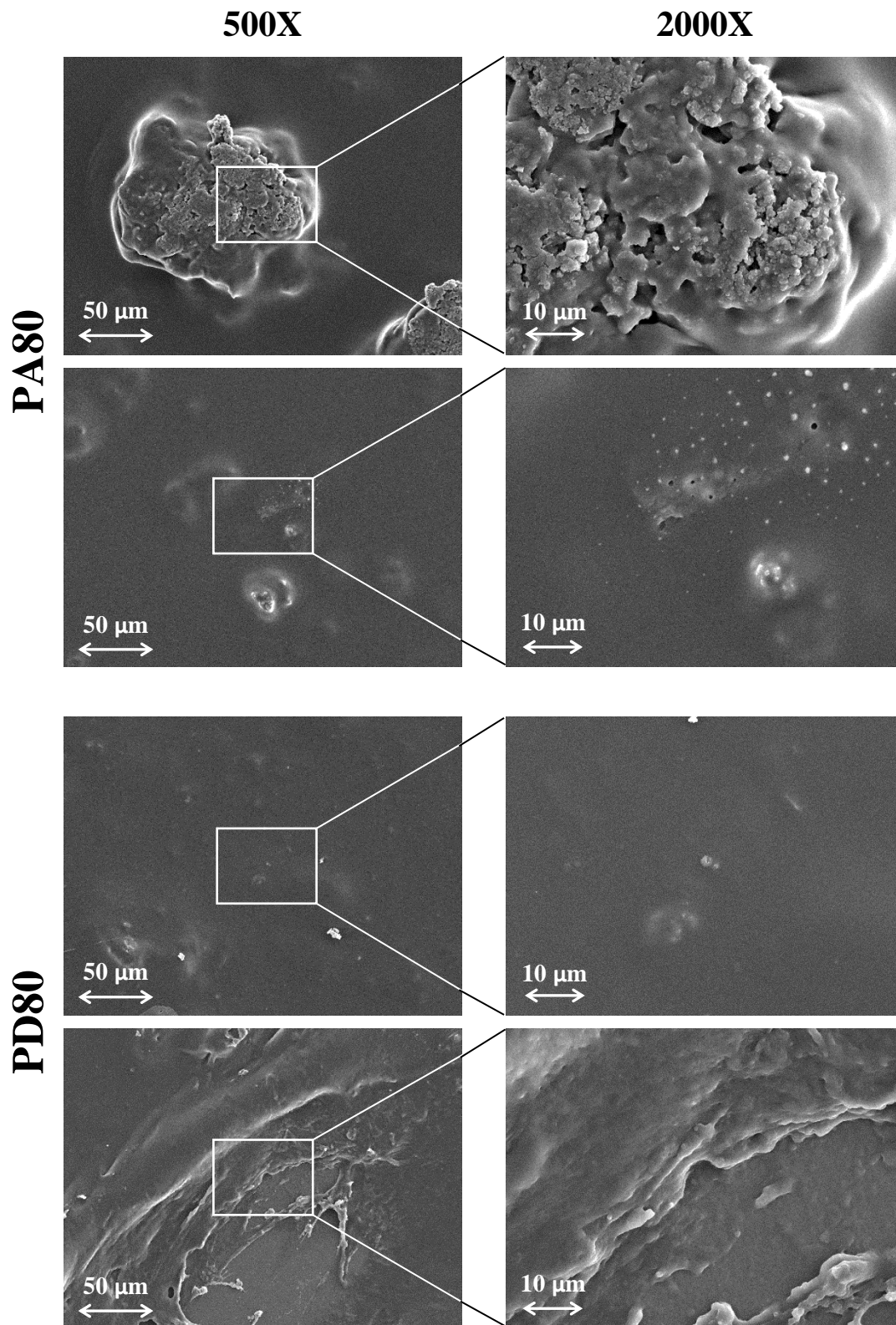
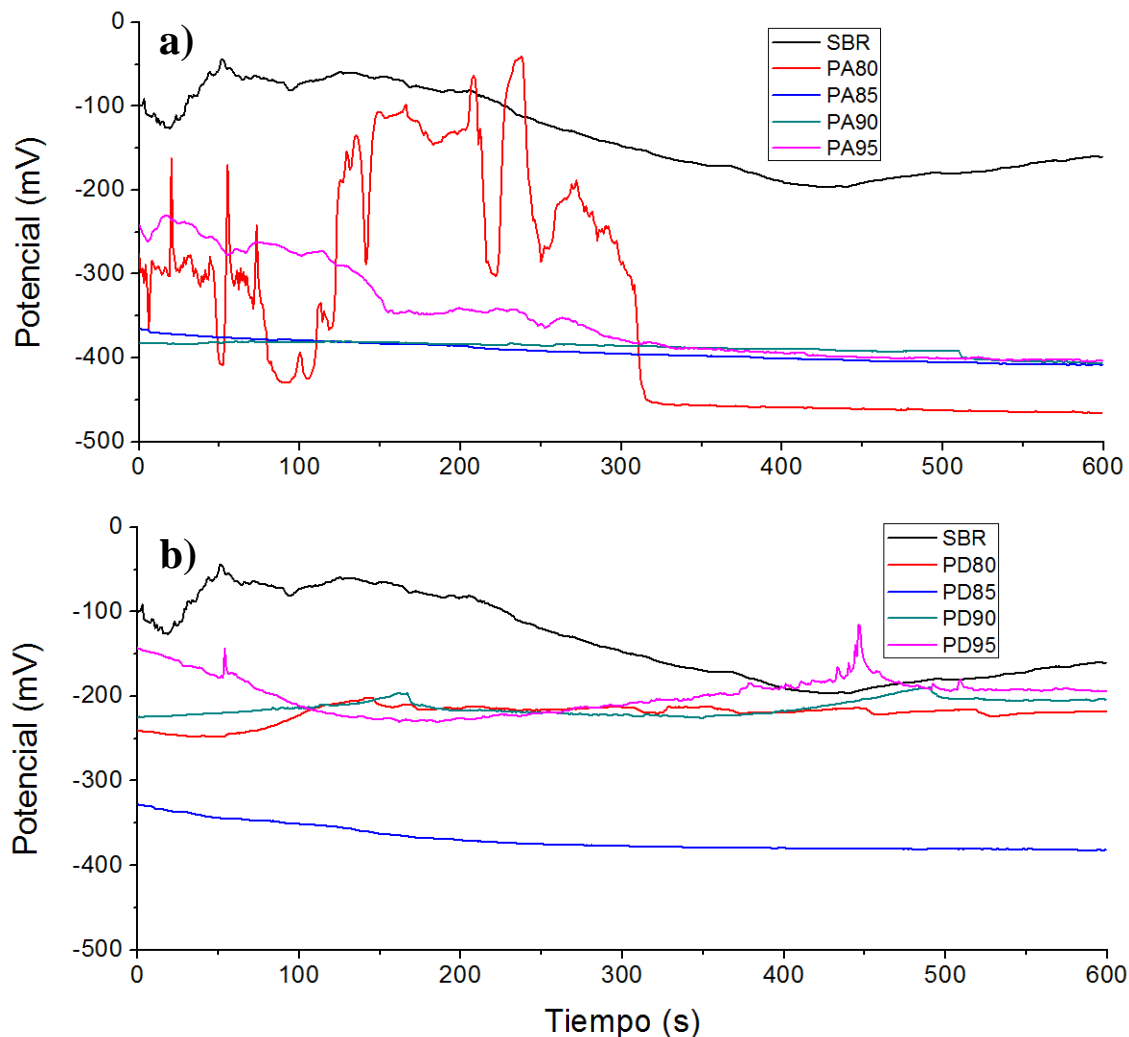


Figura 3.15. Micrografías SEM de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR PC/SBR=20/80



**Figura 3.16. Curvas de potencial vs. tiempo del SBR y películas de a) PANi/SBR y b) PANi-DBSA/SBR, sobre AC en ausencia de polarización**

La incorporación de DBSA produce un efecto positivo en el desempeño protector de las películas, ya que desplaza los valores de  $E_{\text{corr}}$  hacia potenciales menos negativos, es decir, se vuelven sistemas más nobles, menos propensos a sufrir corrosión desde el punto de vista termodinámico<sup>[38]</sup>.

Se aprecia en la Figura 3.16 que PD90 y PD95 presentan la mejor respuesta de entre todos los materiales compuestos probados; no obstante, no superan el valor de  $E_{\text{corr}}$  para el SBR – el menos negativo de todos los materiales estudiados – debido a que la presencia de PC facilita el flujo de electrones en el material, acentuando la predisposición termodinámica de las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso corrosivo<sup>[38]</sup>.

Por otro lado, no es posible definir una correlación precisa entre la cantidad de PC y el valor de  $E_{corr}$  pues el comportamiento de algunas películas fue altamente inestable – PA80, por ejemplo –, circunstancia asociada a la presencia de ruido en el sistema al momento de practicar el ensayo; se descarta que esta situación comprometa en forma significativa la confiabilidad de los resultados de  $E_{corr}$ , pues todos los sistemas alcanzan valores de potencial estables al concluir la prueba.

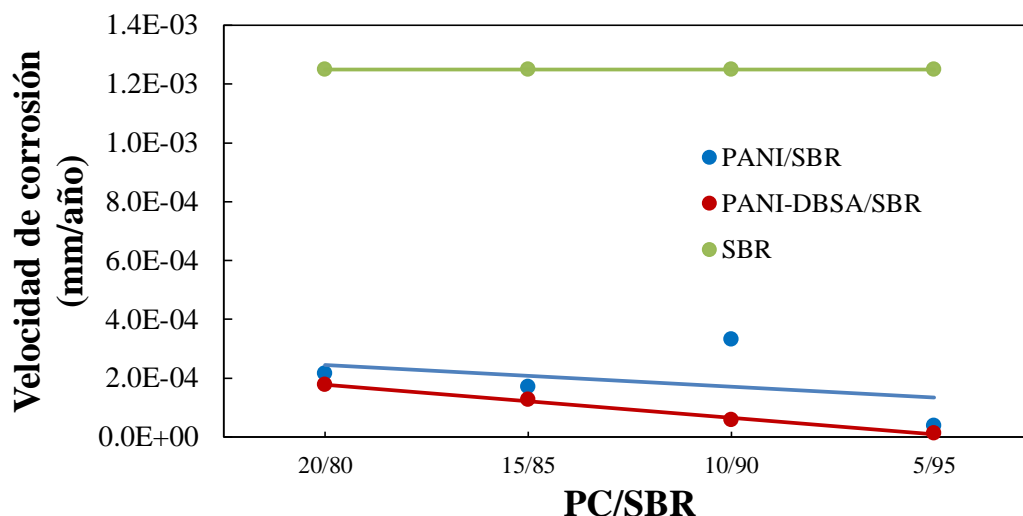
### 3.7.2. Resistencia a la polarización (LPR)

Los valores de  $E_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $i_{corr}$  y  $V_{corr}$  obtenidos para las películas de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR sobre AC se muestran en la Tabla 3.2, mientras que en la Figura 3.17 se presenta el efecto de la relación PC/SBR y la incorporación de DBSA en la  $V_{corr}$ . Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.

En la Tabla 3.2, es evidente que las velocidades de corrosión son menores para el acero recubierto con PANi-DBSA/SBR al comparar cualquiera de las relaciones PC/SBR. También resalta en la Figura 3.17 la tendencia a la reducción de la velocidad de corrosión al disminuir la cantidad de PC en las películas, efecto que se aprecia en forma más consistente para PANi-DBSA/SBR.

**Tabla 3.2. Parámetros de corrosión del AC recubierto con PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR**

ID	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)
SBR	-147.91	0.24E+05	1.08E-04	1.25E-03
PA80	-485.83	1.39E+06	1.87E-05	2.16E-04
PA85	-438.34	1.76E+06	1.48E-05	1.71E-04
PA90	-476.44	9.07E+05	2.87E-05	3.32E-04
PA95	-399.73	7.86E+06	3.31E-06	3.84E-05
PD80	-219.40	1.70E+06	1.53E-05	1.77E-04
PD85	-381.91	2.38E+06	1.09E-05	1.27E-04
PD90	-197.74	5.23E+06	4.98E-06	5.77E-05
PD95	-189.49	2.25E+07	1.16E-06	1.34E-05



**Figura 3.17. Efecto de la relación PC/SBR sobre la velocidad de corrosión**

Al igual que en las pruebas de OCP, PD90 y PD95 presentaron la mejor respuesta, mostrando los valores más bajos de  $V_{corr}$ . Este hecho se atribuye principalmente a que estos sistemas presentan la mejor dispersión de PC en la matriz de SBR, permitiendo que las reacciones implicadas en el mecanismo anticorrosivo<sup>[16, 17]</sup> se lleven a cabo de manera más uniforme, proporcionando así una protección más efectiva de la superficie metálica.

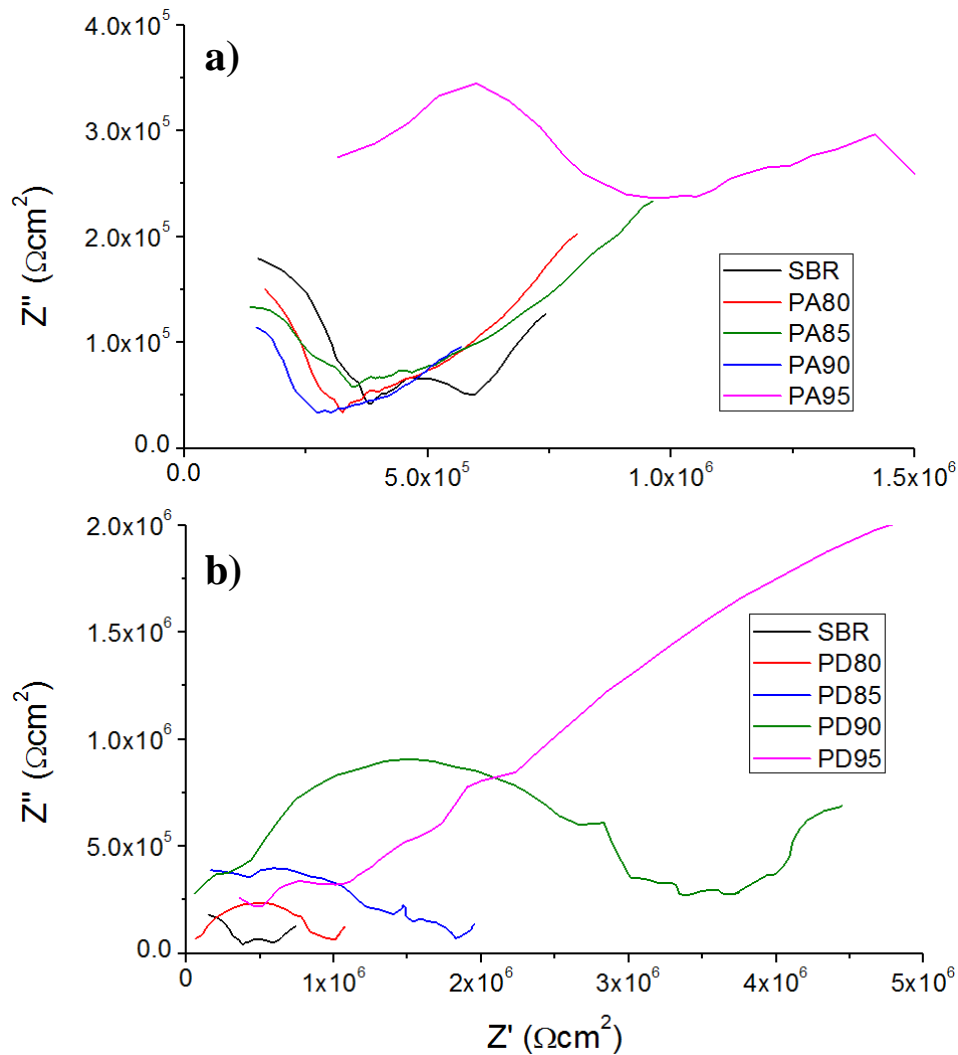
### 3.7.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los diagramas de Nyquist y Bode (módulo de impedancia y ángulo de fase) para PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR sobre AC se muestran a continuación en las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20, respectivamente. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2. Para las películas con menor contenido de PC, no fue posible observar una respuesta inicial en los diagramas de Nyquist bajo las condiciones de análisis establecidas.

Se observa en la Figura 3.18 que el comportamiento del acero recubierto con PANi/SBR – excepto PA95 – es similar al del acero recubierto únicamente con SBR, el cual ofrece una resistencia del orden de  $10^6 \Omega\text{cm}^2$ , es decir, la PANi por sí misma no coadyuva en forma significativa a la protección intrínseca que ofrece el elastómero como barrera resistiva, contrario al comportamiento obtenido por Predeep<sup>[32]</sup>, quien observó un incremento considerable en los valores de impedancia en PANi/SBR con respecto al SBR puro. Estas diferencias se asocian a la técnica de síntesis, pues la ruta electroquímica permite la obtención de películas altamente uniformes y, por consiguiente, más eficientes.

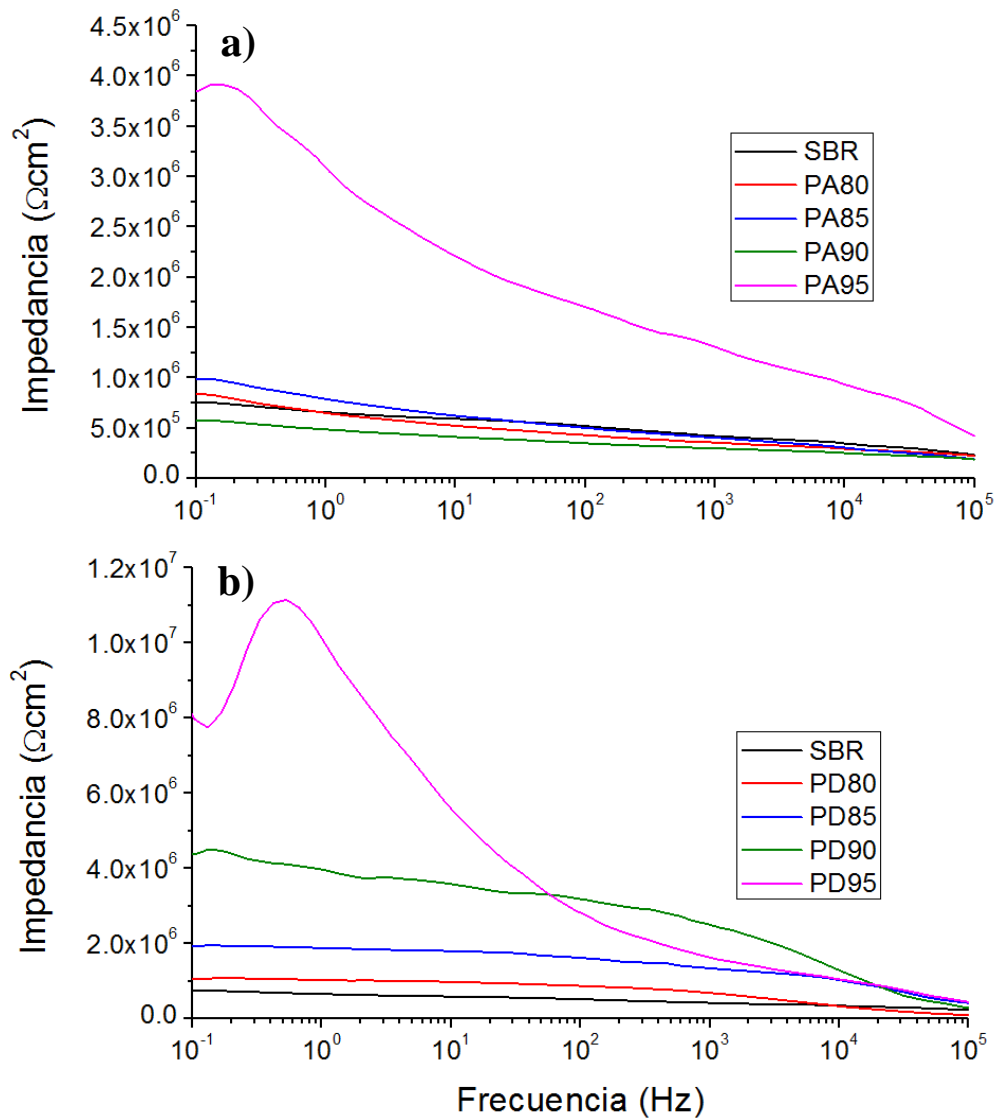
En contraste con PANi/SBR, para PANi-DBSA/SBR se registró un aumento en los valores de impedancia en un orden de magnitud en comparación al SBR, de  $10^6$  a  $10^7 \Omega\text{cm}^2$ . El incremento de la resistencia con la incorporación de DBSA puede explicarse mediante el aumento en la dispersión del polímero conductor dentro de la matriz de SBR y la pérdida en el grado de deslocalización en la cadena base de la PANi debido a la presencia de los aniones de DBSA, factores que dificultan el flujo de electrones a lo largo del polímero.

El dopado de PANi con DBSA se traduce en valores más bajos de conductividad eléctrica – de acuerdo con Li et. al.<sup>[48]</sup> – y, por consiguiente, mayor resistencia. Es importante destacar que los rangos de impedancia obtenidos en este estudio son mayores a los encontrados por Predeep en una escala de 4 a 5 órdenes de magnitud<sup>[32]</sup>.



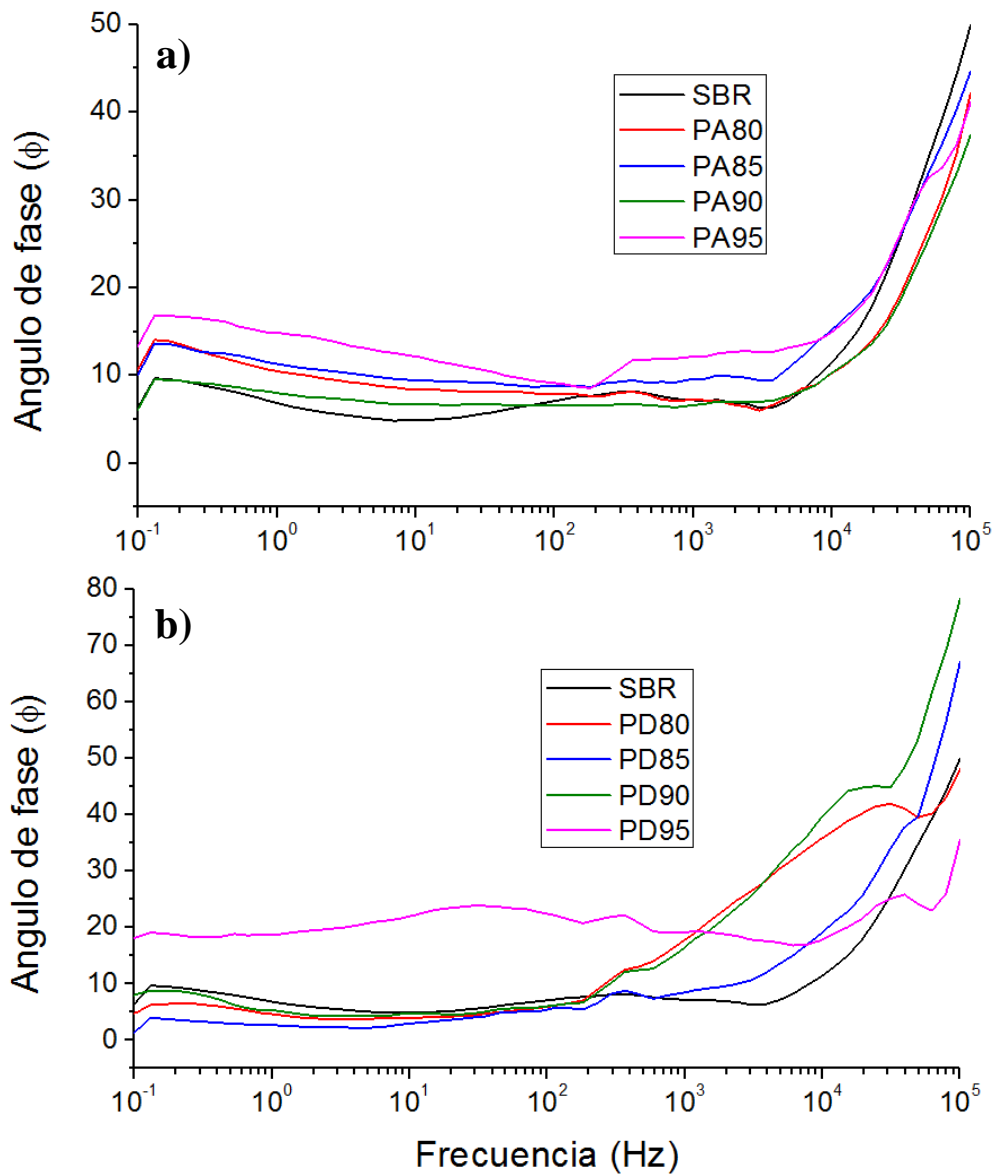
**Figura 3.18. Diagramas de Nyquist de a) PANi/SBR y b) PANi-DBSA/SBR sobre AC**

En los diagramas de Nyquist de PANi/SBR se puede observar la presencia de una constante de tiempo atribuida a la resistencia del recubrimiento (cerca del eje vertical) y otra asociada a la resistencia a la transferencia de carga ( $R_T$ ) en todos los sistemas. En PANi-DBSA/SBR se observa una tercera constante de tiempo, la cual puede asociarse a la formación de una capa pasiva que provee resistencia adicional al sistema. Es importante recalcar que dicha capa pasiva se forma como consecuencia de las reacciones óxido-reducción promovidas por la interacción entre PC y metal<sup>[16, 17]</sup>.



**Figura 3.19. Diagrama de Bode, módulo de impedancia vs frecuencia de a) PANi/SBR y b) PANi-DBSA/SBR sobre AC**

Al observar el módulo de impedancia de los diagramas de Bode (Figura 3.19) es posible confirmar que para PAni/SBR se tiene una constante de tiempo para el material y valores de impedancia semejantes a los del SBR en el orden de  $10^6 \Omega\text{cm}^2$  – excepto para PA95, donde se reconocen dos constantes de tiempo y la impedancia es considerablemente mayor –. A su vez, con la disminución de la relación PC/SBR y la adición de DBSA la impedancia se incrementa en un orden de magnitud y se propicia la formación de la constante de tiempo asociada a la presencia de una capa pasiva<sup>[38]</sup>.



**Figura 3.20. Diagramas de Bode, ángulo de fase vs frecuencia de a) PAni/SBR y b) PAni-DBSA/SBR sobre AC**



Asimismo, el ángulo de fase (Figura 3.20) permite vislumbrar con mayor claridad la constante de tiempo adicional en PA95 y PAni-DBSA/SBR, atribuida al proceso de pasivación. Se observa que para los materiales PAni/SBR el ángulo de fase asociado al recubrimiento alcanza su valor máximo entre  $40^\circ$  y  $50^\circ$  en  $10^5$  Hz. Adicionalmente, en PA95 se logra identificar un ángulo de  $15^\circ$ , localizado entre  $10^2$  y  $10^3$  Hz.

En los sistemas PAni-DBSA/SBR se obtienen ángulos de fase de mayor magnitud que los de PAni/SBR, y estos incrementan a medida que se disminuye la relación PC/SBR, hasta llegar a los  $80^\circ$  en PD90 – sin considerar PD95 – y muestran también un ángulo alrededor de  $10^4$  Hz, asignado a la capa pasiva.

Recapitulando en forma general los resultados de la técnica de impedancia, el uso de PAni-DBSA en el compuesto con baja relación PC/SBR son las condiciones más adecuadas para la obtención de recubrimientos con mejor carácter anticorrosivo desde el enfoque electroquímico. El hecho de que el comportamiento de PA95 y PD95 difiera de sus respectivos análogos con distintas concentraciones de PC indica la posible existencia de una relación PC/SBR crítica para este tipo de materiales, ya que se observa que la reducción extrema de PC produce modificaciones significativas en los diagramas de Nyquist y Bode; estos cambios en la apariencia de los diagramas pueden denotar alteraciones en el mecanismo protector del material o en los fenómenos desarrollados en la interfase recubrimiento–metal<sup>[38]</sup>.

#### **3.7.4. Curvas de polarización**

La Figura 3.21 presenta las curvas de polarización del acero AC recubierto PAni/SBR y PAni-DBSA/SBR. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.

Las curvas correspondientes a PAni/SBR arrojan valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  semejantes al del acero recubierto únicamente con SBR; por otra parte, las curvas de PAni-DBSA/SBR aparecen desplazadas hacia valores más bajos de  $i_{\text{corr}}$ , así como valores menos negativos de  $E_{\text{corr}}$ , tendencia que se observa más claramente a medida que se reduce el contenido de PAni-DBSA. Este comportamiento refleja una disminución en la predisposición de los sistemas a sufrir corrosión, como reporta Predeep para los materiales PAni/SBR electrosintetizados<sup>[32]</sup>.

Nuevamente se manifiesta que no es posible correlacionar directamente los valores de  $E_{\text{corr}}$  con la relación PC/SBR; sin embargo, como se corrobora en la Tabla 3.2, en los materiales PAni-DBSA/SBR los valores de  $i_{\text{corr}}$  presentan disminución al reducir el contenido de PC.

Se hace evidente también el fenómeno de pasivación mediante la aparición de irregularidades con tendencia a valores más bajos de densidad de corriente en la región anódica de las curvas de PANi-DBSA/SBR – excepto en PD95, que al parecer no se rige por este mecanismo – (Figura 3.21), a diferencia de las curvas de PANi/SBR, donde únicamente se revela el proceso de oxidación en el sistema a excepción de PA95, donde se observan indicios de este fenómeno.

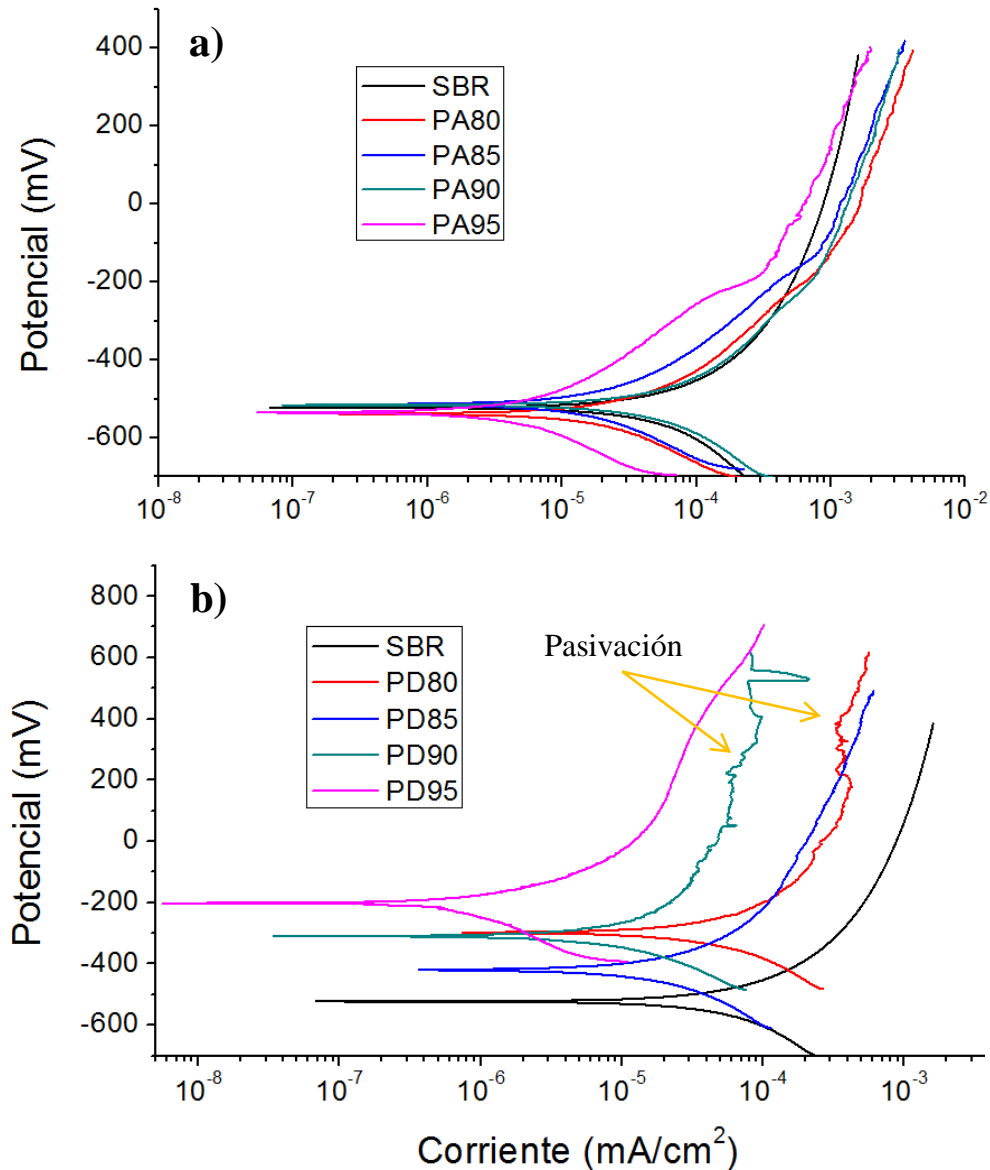


Figura 3.21. Curvas de polarización de de a) PANi/SBR y b) PANi-DBSA/SBR sobre AC

### 3.8. Impermeabilidad al agua de mar; ángulo de contacto

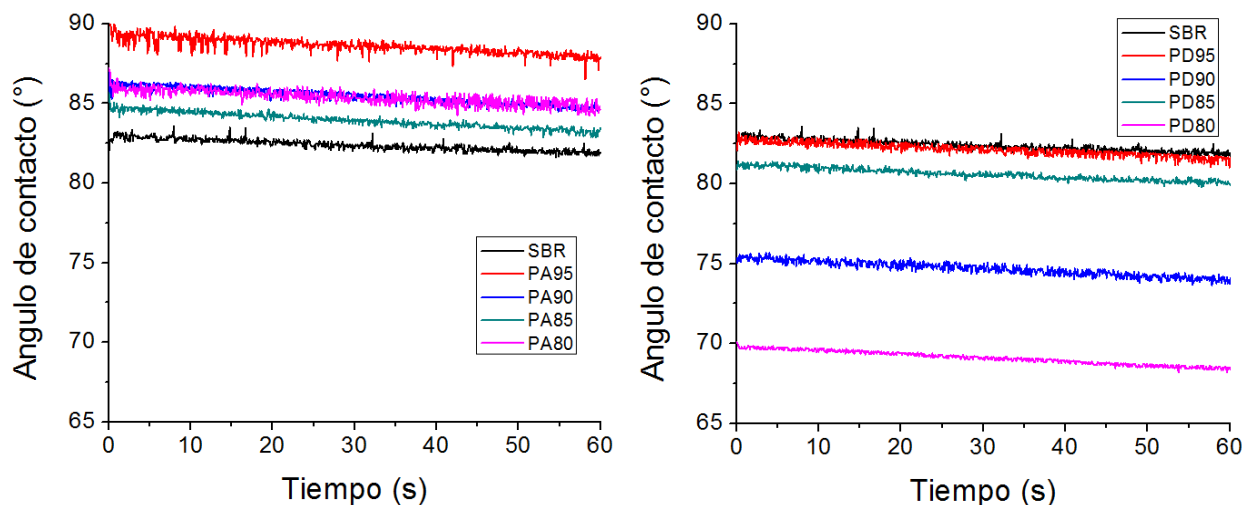
Se muestran a continuación en la Tabla 3.3 los valores de ángulo de contacto iniciales ( $\theta_0$ ) y el ángulo promedio durante 60 segundos ( $\theta_m$ ) de las gotas de solución de NaCl al 3% sobre las películas de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR. La Figura 3.22 presenta las mediciones del ángulo de contacto en tiempo real durante 60 segundos a partir de la colocación de la gota sobre los sustratos. Se aplica la nomenclatura especificada en la Tabla 2.2.

Tanto en la Tabla 3.3 como en la Figura 3.22 es posible identificar que los ángulos de contacto de las películas de PANi/SBR son mayores que los observados en acero recubierto únicamente con SBR ( $\sim 82^\circ$ ). Esta condición contribuye a la prevención de la corrosión puesto que el aumento en la repulsión que ofrecen estos materiales hacia la solución salina implica mayor dificultad para que este agente corrosivo permee a través de la película hacia la interfase recubrimiento – metal. El incremento en la fobicidad se atribuye entonces a la presencia de PANi, dado que la disposición de sus cargas confiere repulsión adicional a la que ofrece el SBR por sí mismo.

Por el contrario, las muestras de PANi-DBSA/SBR arrojan valores de ángulo de contacto por debajo de la referencia de SBR. Este comportamiento resultó inesperado, puesto que el dopaje de PANi con DBSA tiene como propósito modificar su polaridad para conferirle afinidad hacia las fases orgánicas, lo que implica carácter no polar en PANi-DBSA a diferencia de la PANi dopada con ácido clorhídrico. Sin embargo, es importante considerar que el ángulo de contacto no depende exclusivamente de la esencia química del sustrato, sino también de su preparación, morfología y distribución de cargas.

**Tabla 3.3. Ángulo de contacto inicial y promedio de PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR**

<i>ID</i>	$\theta_{t=0}$ , ( $^\circ$ )	$\theta_m$ , ( $^\circ$ )
<i>SBR</i>	81.94	82.38
<i>PA80</i>	87.19	85.36
<i>PA85</i>	85.66	83.94
<i>PA90</i>	87.24	85.47
<i>PA95</i>	90.53	88.61
<i>PD80</i>	70.11	69.10
<i>PD85</i>	80.85	80.58
<i>PD90</i>	75.35	74.67
<i>PD95</i>	82.07	82.13



**Figura 3.22. Ángulo de contacto de las películas a) PANi/SBR y b) PANi-DBSA/SBR con respecto al tiempo**

El anión de DBSA, con mucho mayor tamaño que el anión cloruro, representa un impedimento estérico para las cargas, reduciendo la intensidad de las mismas y, con ello, su grado de repulsión. A su vez, en los resultados de morfología se encontró que PANi/SBR exhibe una marcada predisposición a la formación de aglomerados, lo que conlleva mayor cantidad de regiones pobres en PC en la película. En cambio, PANi-DBSA/SBR muestra una mejor dispersión, la cual supone mayor presencia de partículas de polímero distribuidas en la totalidad de la matriz elastomérica, por lo que es posible que el nivel de dispersión de partículas de PC impacte en la medición del ángulo de contacto en las películas de PANi-DBSA/SBR.

No se presenta una tendencia clara en relación al efecto del contenido de PC sobre el ángulo de contacto en los materiales estudiados, ya que el comportamiento mostrado en la Figura 3.21 es disperso tanto en PANi/SBR como en PANi-DBSA/SBR. Sin embargo, de acuerdo con la Tabla 3.3, los valores de  $\theta_m$  difieren en un orden del 2% en comparación con el valor a tiempo cero  $\theta_0$ ; esto quiere decir que todas las muestras alcanzan su estabilidad en periodos de tiempo relativamente cortos, sin presentar modificaciones significativas.

## Conclusiones

Mediante caracterización química, se confirmó la preparación satisfactoria de los materiales compuestos PANi/SBR y PANi-DBSA/SBR. La incorporación de DBSA se comprobó por espectroscopía infrarrojo, a través de las alteraciones observadas en las señales características de las interacciones moleculares asociadas al grupo amino de la PANi.

Se determinó por medio de las técnicas de microscopía que el dopado de PANi con DBSA y la disminución de la proporción PC/SBR contribuyen a la reducción del nivel de aglomeración de la PANi, lo cual repercute positivamente en su dispersión dentro de la fase elastomérica y, finalmente, en su función anticorrosiva.

Al llevar a cabo la evaluación electroquímica de las películas sobre acero al carbón se constató que los compuestos PANi/SBR, además de aportar escasa protección, promueven la oxidación prematura del acero, lo cual se confirmó a simple vista y mediante sus espectros RAMAN. Por otra parte, se encontró que el uso del DBSA como agente dopante modificó considerablemente el comportamiento de la PANi, favoreciendo su mecanismo de pasivación de acuerdo a los resultados de las pruebas de caracterización efectuadas.

Se concluye también que la relación PC/SBR debe seleccionarse de tal forma que la cantidad de PC presente en el sistema sea suficiente para propiciar la pasivación de la superficie y que al mismo tiempo no sea excesiva al grado de perjudicar la dispersión y de comprometer de manera significativa el carácter resistivo del sistema.

En este trabajo, las películas de PANi-DBSA/SBR con baja relación PC/SBR mostraron las propiedades más adecuadas para su aplicación como recubrimientos anticorrosivos para el acero al carbón bajo las condiciones corrosivas de humedad y salinidad estudiadas; desde la perspectiva electroquímica, el desempeño de estos materiales es equivalente al de los recubrimientos comerciales de desempeño medio-alto<sup>[49]</sup>.

## Contribuciones

Los resultados obtenidos a raíz del desarrollo de este proyecto se han presentado en diferentes congresos nacionales e internacionales, los cuales se listan a continuación. Los reconocimientos obtenidos se incluyen en el Anexo.

### Congresos Nacionales:

- Segundo Congreso de Materiales Sustentables. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Guanajuato, México. 2013
- II Congreso Internacional de Academia Journals. Celaya, Guanajuato, México. 2013.
- VII Encuentro de Investigadores. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Cd. Madero, Tamaulipas, México. 2013.
- 6° Congreso de la Academia Mexicana Multidisciplinaria. “Creatividad e Innovación. Factores de Vanguardia”. Tampico, Tamaulipas, México. 2014
- XXXV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. Puerto Vallarta, Jalisco. 2014

### Congresos Internacionales:

- XXII International Materials Research Congress. Sociedad Mexicana de Materiales. Cancún, Quintana Roo, México. 2013.
- XXIII International Materials Research Congress. Sociedad Mexicana de Materiales. Cancún, Quintana Roo, México. 2014.
- Eurocoat 2014. Exhibition and Congress. Association Française des Techniciens des Peintures, Vernis, Encres d'imprimerie, colles et Adhésifs. Paris, Île de France, France. 2014.

## **Proyección a futuro**

El estudio de los materiales compuestos polímero conductor / elastómero enfocados a la corrosión ofrece aún una amplia perspectiva de posibilidades.

Debido a las limitaciones de tiempo y alcances de este proyecto, se dejaron de lado aspectos no menos importantes de la evaluación de recubrimientos, como los ensayos acelerados en atmósferas corrosivas controladas – cámara de niebla salina – y la caracterización mecánica mediante pruebas de adherencia.

Algunas técnicas electroquímicas adicionales, como la voltamperometría cíclica y el ruido electroquímico pueden efectuarse para complementar los resultados de este trabajo con información adicional acerca de la respuesta de estos materiales.

Otra área de oportunidad se encuentra en los análisis térmicos, para el estudio del efecto de la temperatura en el desempeño y propiedades viscoelásticas de las películas.

Estudiar el efecto de las condiciones del SBR en los materiales y proponer el uso de otros elastómeros y diferentes técnicas de mezclado constituyen alternativas interesantes de estudio.

Por último, enfrentar los materiales diseñados con recubrimientos comerciales es un reto importante que permitiría determinar la factibilidad de llevar estos materiales a la práctica.

## Bibliografía

1. Schweitzer, P.A., *Fundamentals of metallic corrosion. Atmospheric and media corrosion of metals*. 2007: CRC Press.
2. Roberge, P.R., *Handbook of corrosion engineering*. 2000: McGraw Hill.
3. Koch, G.H., et al., *Corrosion costs and preventive strategies in the United States* U.D.o.T.F.H. Administration, Editor. 2002, NACE International.
4. Jackson, J.E. *Cost of corrosion estimated to exceed \$1 trillion in the United States in 2013*. 2011; Available from: <http://www.g2mtlabs.com/2011/06/nace-cost-of-corrosion-study-update/>.
5. Skotheim, T.A., R.L. Elsenbaumer, and J.R. Reynolds, *Handbook of conducting polymers*. Second Edition ed. 1998: MacelDekker.
6. Bardal, E., *Corrosion and protection*. 2004: Springer.
7. Wicks, Z.W., et al., *Organic coatings. Science and technology*. Third ed. 2007: Wiley.
8. Ángeles San Martín, M.E., *Efecto de la temperatura en la evaluación de recubrimientos anticorrosivos. Tesis Doctoral*. in *Departamento de Ingeniería Metalúrgica*. 2006, Universidad Nacional Autónoma de México: México.
9. Munger, C.G., *Corrosion prevention by protecting coatings*. 1984: National Association of Corrosion Engineers.
10. Molapo, K.M., et al., *Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012. **7**(12): p. 11859-11875.
11. Marjanović, G.Ć., *Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications*. *Synthetic Metals*, 2013. **177**(1): p. 1-47.
12. Ramakrishnan, S., *Conducting polymers: From a laboratory curiosity to the market place*. *Resonance*, 2011. **16**(12): p. 1254-1265.
13. Jaymand, M., *Recent progress in chemical modification of polyaniline*. *Progress in Polymer Science*, 2013. **38**(9): p. 1287– 1306.
14. Gazotti, W.A. and M.A. De Paoli, *High yield preparation of a soluble polyaniline derivative*. *Synthetic Metals*, 1996. **80**(3): p. 263-269.
15. Österholm, J.E., et al., *Emulsion polymerization of polyaniline*. *Synthetic Metals*, 1993. **55**(2-3): p. 1034-1039.



16. Kukačková, H. and A. Kalendová, *Investigation of mechanical resistance and corrosion–inhibition properties of surface-modified fillers with polyaniline in organic coatings*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012. **73**(12): p. 1556-1561.
17. Wessling, B., *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results*. Materials and Corrosion, 1996. **47**(8): p. 439-445.
18. Ebewele, R.O., *Polymer science and technology*. 2000: CRC Press.
19. Harper, C.A., *Handbook of plastics, elastomers and composites*. Fourth ed. 2004: McGraw Hill.
20. Ciesielski, A., *An introduction to rubber technology*. 1999: Rapra Technology Limited.
21. Smith, W.F. and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 2006: McGraw-Hill.
22. Pud, A., et al., *Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers* Progress in Polymer Science, 2003. **28**(12): p. 1701–1753.
23. Tassi, E.L. and M.A. De Paoli, *An electroactive elastomer: polyaniline / nitrile rubber*. Polymer, 1992. **33**(11): p. 2427-2470.
24. Gazotti, W.A., R. Faez, and M.A. De Paoli, *Thermal and mechanical behavior of a conductive elastomeric blend based on a soluble polyaniline derivative*. European Polymer Journal, 1999. **35**(1): p. 263-269.
25. Faez, R., W.A. Gazotti, and M.A. De Paoli, *An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing*. Polymer, 1999. **40**(20): p. 5497-5503.
26. Xie, H.Q., Y.M. Ma, and J.S. Guo, *Conductive polyaniline-SBS composites from in situ emulsion polymerization*. Polymer, 1999. **40**(1): p. 261–265.
27. Faez, R. and M.A. De Paoli, *A conductive rubber based on EPDM and polyaniline. I. Doping method effect*. European Polymer Journal, 2001. **37**(6): p. 1139-1143.
28. Faez, R. and M.A. De Paoli, *A conductive rubber based on EPDM and polyaniline. II. Effect of the crosslinking method*. European Polymer Journal, 2002. **38**(12): p. 2459-2463.
29. Leyva, M.E., G.M.O. Barra, and S.B. G., *Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution*. Synthetic Metals, 2001. **123**(3): p. 443-449.

30. Gomes de Souza, F., et al., *Preparation of a semi-conductive thermoplastic elastomer vulcanizate based on EVA and NBR blends with polyaniline*. *Polymer Testing*, 2007. **26**(5): p. 692-697.
31. Barra, G.M.O., et al., *Thermoplastic elastomer/polyaniline blends: Evaluation of mechanical and electrochemical properties*. *Polymer Testing*, 2008. **27**(7): p. 886-892.
32. Mathew, A.M. and P. Predeep, *Styrene butadiene co-polymer based conducting polymer composite as an effective corrosion protecting coating*. *Progress in Organic Coatings*, 2012. **74**(1): p. 14-18.
33. Çolak, N. and B. Sökmen, *Doping of chemically synthesized polyaniline*. *Designed Monomers and Polymers*, 2000. **3**(2): p. 181-189.
34. Seidel, A., *Characterization and Analysis of Polymers*. 2008: Wiley.
35. Instruments, P., *Raman Spectroscopy Basics*.
36. Chalmers, J.M. and R.J. Meier, *Molecular Characterization and Analysis of Polymers*, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, D. Barceló, Editor. 2008, Elsevier.
37. Yao, N. and Z. Lin Wang, *Handbook of microscopy for nanotechnology*. 2005: Springer.
38. González Fernández, J.A., *Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. 1989.
39. Baboian, R., *Corrosion tests and standards: application and interpretation*. 2005: ASTM International.
40. Vaamonde, A.J.V., J.J. de Damborenea, and J.J.D. González, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. 2001: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
41. Willis, J.N. and X. Liu. *A study of styrene butadiene rubber using GPC-FTIR*. in *International GPC Symposium*. 1994. Florida: Waters Corporation.
42. Litvinov, V.M. and P.P. De, *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials*. 2002: Rapra Technology.
43. Atassi, Y., M. Tally, and M. Ismail *Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization. Doping effects on electrical conductivity* 2008.

44. Silverstein, R.M., T.C. Morrill, and G.C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds [By] Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler [And] Terence C. Morrill.* 1974: Wiley.
45. Prasertsri, S., et al., *Raman spectroscopy and thermal analysis of gum and silica-filled NR/SBR blends prepared from latex system.* Polymer testing, 2013. **32**(5): p. 852–861.
46. Trchova, M., et al., *Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films.* Electrochimica Acta, 2014. **122**(10): p. 28–38.
47. Li, Y., J.S. Church, and A.L. Woodhead, *Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012. **324**(8): p. 1543–1550.
48. Li, J., et al., *Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines.* Synthetic Metals, 2004. **142**(1–3): p. 107-111.
49. Oliveira, C.G. and M.G.S. Ferreira, *Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings.* Corrosion Science, 2003. **45**(1): p. 123-138.