



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**TESIS**

**Evaluación de Películas Compósitas de PANI-TiO<sub>2</sub>,  
PANI-CeO<sub>2</sub> y PANI-ZnO en la Resistencia a la Corrosión  
de Aceros al Carbono.**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
M. EN C. EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

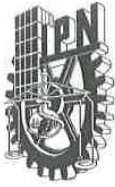
**P R E S E N T A**

**JESÚS MANUEL MACHORRO CONTRERAS**

**DIRECTOR:  
DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA**

**CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE DEL 2019.**





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14  
 REP 2017

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de  siendo las  horas del día  del mes de  del  se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis,

designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:

para examinar la tesis titulada:

por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	MACHORRO	Apellido Materno:	CONTRERAS	Nombre (s):	JESÚS MANUEL
-------------------	----------	-------------------	-----------	-------------	--------------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR**  **NO APROBAR**  la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

---



---



---





---

Comisión Revisora de Tesis

  
 DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA  
 DIRECTOR DE TESIS  
 12226-EJ-16  
 COLEGIADO TITULAR

  
 DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS  
 14204-EJ-19/6  
 COLEGIADO TITULAR

  
 DR. RICARDO DROZCO CRUZ  
 (EXTERNO UNIVERSIDAD VERACRUZANA)

  
 DR. ROMÁN CABRERA SIERRA  
 13106-EB-18 (EXTERNO DIQI)  
 COLEGIADO TITULAR

  
 DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES  
 14639-EJ-19/6  
 COLEGIO TITULAR

  
 DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA  
 12023-EJ-16  
 COLEGIADO TITULAR

Presidente del Colegio de Profesores

  
 DRA. GUADALUPE SILVA OLIVER



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 06 del mes de diciembre del año 2019, el (la) que suscribe Jesús Manuel Machorro Contreras alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B170024, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada y cede los derechos del trabajo intitulado "Evaluación de películas compósitas de PANI-TiO<sub>2</sub>, PANI-CeO<sub>2</sub> y PANI-ZnO en la resistencia a la corrosion de aceros al carbono" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [jmachorro1600@alumno.ipn.mx](mailto:jmachorro1600@alumno.ipn.mx) y/o [earce@ipn.mx](mailto:earce@ipn.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma

Jesús Manuel Machorro Contreras



## **Dedicatoria**

A mi familia.

Sabiendo que no existirá otra forma de agradecer toda una vida llena de sacrificios y esfuerzos, quiero que sientan que el objetivo logrado en esta etapa de mi vida también es suyo y que la fuerza que me impulsó a conseguirlo fue su apoyo sin condición en cada momento y principalmente en los cuales sentía que el camino se hacía difícil.

Con cariño y admiración  
Jesús M. Machorro C.



## **Agradecimientos**

Por el apoyo brindado

Al Instituto Politécnico Nacional

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

Al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana

Al CONACYT

A la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada, con quien estoy profundamente agradecido por la confianza depositada en mí, por las facilidades otorgadas para la ejecución de este trabajo, por su paciencia, asesoría y atenciones brindadas.

A mi comisión revisora, Dra. Elia G. Palacios, Dr. Román Cabrera, Dr. Héctor Dorantes, Dr. Víctor Manuel y Dr. Ricardo Orozco por el tiempo dedicado al escrutinio para la mejora del presente trabajo.

Al Dr. Ricardo Orozco Cruz, por la plena disposición de materiales y equipos del C.A de la Maestría en Ingeniería de Corrosión de la Universidad Veracruzana.

Al CONACYT, por la beca otorgada para la realización de este proyecto de investigación y a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación del IPN.

A mis amigos, Karen, Cindy, Dra. Araceli, César C., Clarisa, César, Juan, Lorena, Adrián y a todos los que directa e indirectamente influyeron en mi trabajo.

A todos quienes están y estuvieron, mil GRACIAS.



## ÍNDICE

Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos .....	v
Nomenclatura.....	i
Resumen .....	ii
Abstract.....	iii
Introducción .....	1
CAPÍTULO I.....	4
1. Antecedentes .....	4
1.1. Corrosión .....	4
1.2. Costos de la corrosión .....	4
1.3. Métodos de protección contra la corrosión .....	5
1.4. Recubrimientos como protección contra la corrosión .....	5
1.5. Estructura del sistema de recubrimiento orgánico y sus mecanismos de protección.....	6
1.6. Recubrimientos orgánicos.....	8
1.7. Polímeros.....	9
1.7.1. Microestructura .....	10
1.7.2. Longitud de cadena .....	11
1.7.3. Cristalinidad .....	13
1.7.4. Comportamiento de fase.....	14
1.7.5. Propiedades químicas.....	15



1.8. Polímeros conductores .....	16
1.8.1. Bases moleculares de la conductividad eléctrica .....	16
1.9. Polianilina (PANI).....	20
1.9.1. Métodos de síntesis .....	23
1.9.2. Polianilina compósita .....	25
1.9.3. Mecanismo de protección frente a la corrosión.....	27
CAPÍTULO II .....	31
2. Desarrollo Experimental.....	31
2.1. Materiales y reactivos .....	31
2.2. Síntesis química de polianilina.....	32
2.2.1. Síntesis por mezcla rápida.....	32
2.2.2. Lavado del producto de síntesis .....	33
2.3. Reducción de tamaño de partícula .....	34
2.4. Preparación superficial de los sustratos .....	36
2.5. Aplicación de recubrimientos .....	36
2.6. Técnicas de caracterización.....	38
2.6.1. Determinación del peso molecular viscosimétrico .....	38
2.6.2. Espectrofotometría UV-VIS.....	39
2.6.3. Espectrofotometría FTIR.....	40
2.6.4. Difracción de Rayos X.....	40
2.6.5. Análisis térmico. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial .....	40
2.6.6. Análisis morfológico. Microscopía electrónica de barrido.....	40
2.6.7. Caracterización electroquímica.....	41



CAPÍTULO III .....	43
3. Resultados y Discusión.....	43
3.1. Caracterización de la Polianilina .....	43
3.1.1. Difracción de Rayos X.....	43
3.1.2. Espectrofotometría UV-VIS.....	45
3.1.3. Espectrofotometría FTIR.....	47
3.1.4. Peso molecular promedio viscosimétrico .....	50
3.1.5. Análisis termogravimétrico .....	52
3.1.6. Análisis morfológico. Microscopía Electrónica de Barrido.....	53
3.1.5. Análisis composicional. Microscopía electrónica de barrido .....	55
3.2. Molienda mecánica. ....	57
3.2.1. Reducción del tamaño de partícula.....	57
3.3. Caracterización de la polianilina compósita .....	59
3.3.1. Difracción de Rayos x .....	59
3.3.2. Espectrofotometría UV-VIS.....	65
3.3.3. Espectrofotometría FTIR.....	68
3.3.4. Análisis termogravimétrico .....	71
3.3.5. Análisis morfológico. Microscopía electrónica de barrido.....	74
3.3.6. Análisis composicional. Microscopía electrónica de barrido .....	78
3.4. Caracterización electroquímica.....	81
3.4.1. Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos base alquídica y PANI <sub>c</sub> en HCl 0.1 M.....	81
3.4.2. Variación del potencial a circuito abierto (OCP).....	81





3.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	83
3.4.4. Extrapolación de Tafel .....	99
3.5. Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos PANI <sub>c</sub> -ZnO, PANI <sub>c</sub> - CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	103
3.5.1. Potencial a circuito abierto - PANI <sub>c</sub> -ZnO .....	103
3.5.2. Potencial a circuito abierto - PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	104
3.5.3. Potencial a circuito abierto - PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	106
3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica de PANI <sub>c</sub> -ZnO, PANI <sub>c</sub> - CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	107
3.6.1. PANI <sub>c</sub> -ZnO .....	107
3.6.2. PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	110
3.6.3. PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	112
3.7. Ajuste de impedancias a un circuito eléctrico equivalente de PANI <sub>c</sub> -ZnO, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	115
3.7.1. PANI <sub>c</sub> -ZnO .....	115
3.7.2. PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	117
3.7.3. PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	119
3.8. Evaluación de absorción de agua a través de la técnica de EIS de PANI <sub>c</sub> - ZnO, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	122
3.8.1. PANI <sub>c</sub> -ZnO .....	122
3.8.2. PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	123
3.8.3. PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	125
3.9. Evaluación del área delaminada a través de la técnica de EIS de PANI <sub>c</sub> - ZnO, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	126



3.9.1. PANI <sub>c</sub> -ZnO .....	126
3.9.2. PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	127
3.9.3. PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	128
3.10. Extrapolación de Tafel de PANI <sub>c</sub> -ZnO, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	130
3.10.1. PANI <sub>c</sub> -ZnO .....	130
3.10.2. PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	132
3.10.3. PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	134
3.11. Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos base alquídica y PANI <sub>c</sub> en NaCl 3.5 %.....	136
3.11.1. Variación del potencial a circuito abierto (OCP).....	136
3.11.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica del Acero AISI-1018, base alquídica y PANI <sub>c</sub> . .....	138
3.12. Espectroscopía de impedancia electroquímica de PANI <sub>c</sub> -ZnO, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> y ajuste a circuitos eléctricos equivalentes.....	144
3.12.2. EIS - PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	147
3.12.3. EIS - PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	149
3.13. Extrapolación de Tafel .....	155
3.13.2. PANI-ZnO .....	158
3.13.3. PANI-CeO <sub>2</sub> .....	159
3.13.4. PANI-TiO <sub>2</sub> .....	160
Conclusiones .....	163
Referencias bibliográficas.....	164



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1	Composición química nominal del acero al carbón AISI 1018	31
2	Información de los reactivos y características	32
3	Óxidos metálicos y tamaños de partícula	34
4	Condiciones de molienda	35
5	Ángulos de difracción y porcentaje de cristalinidad de la polianilina	44
6	Asignación de las interacciones en la polianilina	46
7	Asignación de los picos de absorción del espectro FTIR de la polianilina	49
8	Viscosidades relativa, específica y reducida de la polianilina en N-Metil-2-Pirrolidona	50
9	Composición elemental de la polianilina	56
10	Reducción del tamaño de partícula	57
11	Ángulos de difracción y porcentaje de cristalinidad de la polianilina compósita con ZnO	60
12	Ángulos de difracción y porcentaje de cristalinidad de la polianilina compósita con CeO <sub>2</sub>	62
13	Ángulos de difracción y porcentaje de cristalinidad de la polianilina compósita con TiO <sub>2</sub>	64
14	Valores de ajuste de impedancia para acero AISI-1018 desnudo, con base alquidática y con PANI <sub>c</sub> en HCl 0.1 M	91
15	Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 sin recubrimiento, con base alquidática y PANI <sub>c</sub> en HCl 0.1 M	101
16	Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -ZnO-0H, PANI <sub>c</sub> -ZnO-5H y PANI <sub>c</sub> -ZnO-10H en HCl 0.1 M.	116



17	Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -0H, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -5H y PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -10H en HCl 0.1 M	118
18	Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -0H, PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -5H y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -10H en HCl 0.1 M	120
19	Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-ZnO-0H (a), PANI-ZnO-5H (b) y PANI-ZnO-10H (c) en HCl 0.1 M	132
20	Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-CeO <sub>2</sub> -0H (a), PANI-CeO <sub>2</sub> -5H (b) y PANI-CeO <sub>2</sub> -10H (c) en HCl 0.1 M.	134
21	Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-TiO <sub>2</sub> -0H (a), PANI-TiO <sub>2</sub> -5H (b) y PANI-TiO <sub>2</sub> -10H (c) en HCl 0.1 M.	136
22	Valores de ajuste de impedancia para acero AISI-1018 desnudo, con base alquidática y con PANI <sub>c</sub> en NaCl 3.5%.	141
23	Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -ZnO-0H, PANI <sub>c</sub> -ZnO-5H y PANI <sub>c</sub> -ZnO-10H en NaCl 3.5%.	146
24	Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -0H, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -5H y PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -10H en NaCl 3.5%.	149
25	Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -0H, PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -5H y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -10H en NaCl 3.5%.	151
26	Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 sin recubrimiento, con base alquidática, PANI <sub>c</sub> y PANI <sub>c</sub> -ZnO en NaCl 3.5%.	157
27	Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-CeO <sub>2</sub> y PANI-TiO <sub>2</sub> en NaCl 3.5%.	161



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1	Microestructuras comunes en polímeros. a) lineal, b) ramificada y c) cruzada	11
2	Polidispersidad de un polímero. Si $D > 1$ la muestra es polidispersa, si $D = 1$ la muestra es monodispersa	12
3	Arreglo radial de laminillas de esferulitas: (a) Hidroxipropilcelulosa modificada, (b) dos dimensiones y (c) tres dimensiones	13
4	Temperatura de transición vítrea de un polímero semicristalino	14
5	Puentes de hidrógeno en polímeros	15
6	Diagrama de mecanismos de conductividad eléctrica de un polímero conductor	17
7	Bandas de conducción polarónica de un polímero conductor	18
8	Diferentes casos de la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura en polímeros conductores	19
9	Estructuras de los principales polímeros conductores	20
10	Polianilina	21
11	Diferentes estados de oxidación de la polianilina	22
12	Proceso de síntesis oxidativa convencional y por mezcla rápida	24
13	Evolución morfológica durante polimerización	24
14	Esquemas propuestos para la inhibición de la corrosión de la polianilina en metales activos en soluciones de cloruro	29
15	Reacciones entre las diversas formas de PANI oxidadas y reducidas, protonadas y no protonadas	30
16	Esquema de aplicación de recubrimiento con aplicador micrométrico	37
17	Celda electroquímica plana para evaluación de recubrimientos	41
18	Difractograma de la polianilina	43
19	Espectro de absorción de la polianilina	45
20	Espectrograma IR de la polianilina	47
21	Viscosidad reducida de la polianilina en N-Metil-2-Pirrolidona	51



22	TGA de la polianilina	52
23	Micrografía MEB de la PANI tomada de una muestra líquida	53
24	Micrografía MEB de la PANI tomada de una muestra sólida	54
25	Mapeo obtenidos por MEB de la polianilina	55
26	Difractogramas de ZnO (a), CeO <sub>2</sub> (b) y TiO <sub>2</sub> (c).	58
27	Difractograma de la polianilina compósita con ZnO	59
28	Difractograma de la polianilina compósita con CeO <sub>2</sub>	61
29	Difractograma de la polianilina compósita con TiO <sub>2</sub>	63
30	Espectro de absorción de la polianilina compósita con ZnO	65
31	Espectro de absorción de la polianilina compósita con CeO <sub>2</sub>	66
32	Espectro de absorción de la polianilina compósita con TiO <sub>2</sub>	67
33	Espectrograma IR de la polianilina y compósitos de ZnO	68
34	Espectrograma IR de la polianilina y compósitos con CeO <sub>2</sub>	69
35	Espectrograma IR de la polianilina y compósitos con TiO <sub>2</sub> .	69
36	TGA de la polianilina compósita con ZnO <sub>2</sub>	71
37	TGA de la polianilina compósita con CeO <sub>2</sub>	72
38	TGA de la polianilina compósita con TiO <sub>2</sub>	72
39	Micrografía MEB de la PANI-ZnO-0H	74
40	Micrografía MEB de la PANI-ZnO-5H	74
41	Micrografía MEB de la PANI-ZnO-10H	74
42	Micrografía MEB de la PANI-CeO <sub>2</sub> -0H	76
43	Micrografía MEB de la PANI-CeO <sub>2</sub> -5H	76
44	Micrografía MEB de la PANI-CeO <sub>2</sub> -10H	76
45	Micrografía MEB de la PANI-TiO <sub>2</sub> -0H	77
46	Micrografía MEB de la PANI-TiO <sub>2</sub> -5H	77
47	Micrografía MEB de la PANI-TiO <sub>2</sub> -10H	77
48	Micrografía MEB de la PANI-ZnO a (a) 0H, (b) 5H y (c) 10H	78
49	Micrografía MEB de la PANI-CeO <sub>2</sub> a (a) 0H, (b) 5H y (c) 10H	79



50	Micrografía MEB de la PANI-TiO <sub>2</sub> a (a) 0H, (b) 5H y (c) 10H	79
51	Potencial a circuito abierto del acero AISI-1018 con recubrimientos alquidálico y PANI <sub>c</sub> en HCl 0.1 M.	82
52	Gráfico de Nyquist para el acero AISI-1018 desnudo (a), con base alquidálica (b) y con PANI <sub>c</sub> (c) en HCl 0.1 M.	84
53	Diagrama de Bode para el acero AISI-1018 desnudo (a), con base alquidálica (b) y con PANI <sub>c</sub> (c) en HCl 0.1 M a 0 y 72 horas de exposición.	87
54	Las distribuciones de los potenciales en la interfase metal / solución (a), la resistencia de la doble capa (b) y el diagrama de circuito eléctrico equivalente (CEE I) propuesto para la solución en blanco (c).	88
55	Representación esquemática de la interfase metal / recubrimiento / solución y su respectivo circuito eléctrico equivalente (CEE II)	89
56	Las distribuciones de los potenciales en la interfase metal / solución (a), la resistencia de la doble capa (b) y el diagrama de circuito eléctrico equivalente (CEE III)	90
57	Resistencia a la polarización y eficiencia de protección del acero AISI-1018 desnudo, con base alquidálica y con PANI <sub>c</sub> en HCl 0.1 M.	93
58	Mecanismos de delaminación (a) y ampollamiento (b) en recubrimientos orgánicos.	94
59	Diagrama esquemático de la pasivación del acero por PANI <sub>c</sub> .	95
60	Fracción de agua absorbida del acero AISI-1018 con recubrimiento alquidálico y con PANI <sub>c</sub> en HCl 0.1 M.	97
61	Área delaminada del acero AISI-1018 con recubrimiento alquidálico y con PANI <sub>c</sub> en HCl 0.1 M.	99
62	Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 sin recubrimiento (a), con base alquidálica y PANI <sub>c</sub> (c) en HCl 0.1 M.	100
63	Potencial a circuito abierto del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -ZnO y alquidálico en HCl 0.1 M.	104
64	Potencial a circuito abierto del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> en HCl 0.1 M.	105
65	Potencial a circuito abierto del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> en HCl 0.1 M.	106
66	Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -ZnO (a, d), PANI <sub>c</sub> -ZnO-5H (b, e) y PANI <sub>c</sub> -ZnO-10H (c, f) en HCl 0.1 M.	107



67	Daño por ampollamiento en PANI <sub>c</sub> -ZnO-0H	108
68	Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> (a, d), PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -5H (b, e) y PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -10H (c, f) en HCl 0.1 M.	110
69	Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> (a, d), PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -5H (b, e) y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -10H (c, f) en HCl 0.1 M.	112
70	Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -ZnO-0H (46 nm), PANI <sub>c</sub> -ZnO-5H (26 nm) y PANI <sub>c</sub> -ZnO-10H (18 nm) en HCl 0.1 M.	117
71	Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -0H (65 nm), PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -5H (29 nm) y PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -10H (23 nm) en HCl 0.1 M.	119
72	Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -0H (49 nm), PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -5H (23 nm) y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -10H (14 nm) en HCl 0.1 M.	122
73	Fracción de agua absorbida por el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -ZnO-0H (46 nm), PANI <sub>c</sub> -ZnO-5H (26 nm) y PANI <sub>c</sub> -ZnO-10H (18 nm) en HCl 0.1 M.	124
74	Fracción de agua absorbida por el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -0H (65 nm), PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -5H (29 nm) y PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -10H (23 nm) en HCl 0.1 M.	125
75	Fracción de agua absorbida por el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -0H (49 nm), PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -5H (23 nm) y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -10H (14 nm) en HCl 0.1 M.	126
76	Área delaminada del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -ZnO-0H (46 nm), PANI <sub>c</sub> -ZnO-5H (26 nm) y PANI <sub>c</sub> -ZnO-10H (18 nm) en HCl 0.1 M.	127
77	Área delaminada del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -0H (65 nm), PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -5H (29 nm) y PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -10H (23 nm) en HCl 0.1M.	128
78	Área delaminada del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -0H (49 nm), PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -5H (23 nm) y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -10H (14 nm) en HCl 0.1 M.	130
79	Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -ZnO-0H (a), PANI <sub>c</sub> -ZnO-5H (b) y PANI <sub>c</sub> -ZnO-10H (c) en HCl 0.1 M	131





80	Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-CeO <sub>2</sub> -0H (a), PANI-CeO <sub>2</sub> -5H (b) y PANI-CeO <sub>2</sub> -10H (c) en HCl 0.1 M.	133
81	Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-TiO <sub>2</sub> -0H (a), PANI-TiO <sub>2</sub> -5H (b) y PANI-TiO <sub>2</sub> -10H (c) en HCl 0.1 M.	135
82	Comportamiento del potencial a circuito abierto de (A) Acero AISI-1018, PANI <sub>c</sub> y la base alquidámica; (B) PANI <sub>c</sub> -ZnO; (C) PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> ; (D) PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> en NaCl 3.5% durante 384 horas de exposición.	137
83	Diagrama de Bode para el acero AISI-1018 desnudo (A-B), con base alquidámica (C-D) y con PANI <sub>c</sub> (E-F) en NaCl 3.5% durante 384 horas de exposición.	139
84	Resistencia a la polarización y eficiencia de protección del acero AISI-1018 desnudo, con base alquidámica y con PANI <sub>c</sub> en NaCl 3.5%.	143
85	Fracción de agua absorbida del acero AISI-1018 con recubrimiento alquidámico y con PANI <sub>c</sub> en NaCl 3.5%.	143
86	Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -ZnO (A-B), PANI <sub>c</sub> -ZnO-5H (C-D) y PANI <sub>c</sub> -ZnO-10H (E-F) en NaCl 3.5%.	145
87	Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> (A-B), PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -5H (C-D) y PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> -10H (E-F) en NaCl 3.5%.	148
88	Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> (A-B), PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -5H (C-D) y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> -10H (E-F) en NaCl 3.5%.	152
89	Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI <sub>c</sub> -ZnO, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> en NaCl 3.5%.	153
90	Fracción de agua absorbida y área delaminada de los recubrimientos de PANI <sub>c</sub> -ZnO, PANI <sub>c</sub> -CeO <sub>2</sub> y PANI <sub>c</sub> -TiO <sub>2</sub> en NaCl 3.5%.	154
91	Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-ZnO-0H (A), PANI-ZnO-5H (B) y PANI-ZnO-10H (C) en NaCl 3.5%.	155
92	Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-ZnO-0H (A), PANI-ZnO-5H (B) y PANI-ZnO-10H (C) en NaCl 3.5%.	158



## Nomenclatura

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
PCI	Polímero conductor intrínseco
CP	Polímeros conductores
PANI	Polianilina
E	Emeraldina
ES	Emeraldina sal
LE	Leucoemeraldina
P	Pernigranilina
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
NP	Nanopartículas
CNT	Nanotubos de carbón
PEDOT	Poli-3,4-etilendioxitiofeno
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
ECS	Electrodo de Calomel Saturado
NMP	N-Metil-2-Pirrolidona
SSPC	Consejo de Pintura de Estructuras de Acero
EDS	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva
PPY	Polipirrol
Nm	Nanómetro
ZnO	Óxido de zinc
CeO <sub>2</sub>	Óxido de cerio
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier
UV-VIS	Espectroscopía ultravioleta visible
ADT	Análisis térmico diferencial
TGA	Análisis termogravimétrico
EE.UU.	Estados Unidos
NACE	Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión
VC	Viscosimetría capilar
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica



## Resumen

Mediante el método de polimerización oxidativa por mezcla rápida se sintetizó polianilina (PANI) y los compósitos PANI-ZnO, PANI-CeO<sub>2</sub> y PANI-TiO<sub>2</sub> para ser evaluados como recubrimientos contra la corrosión de aceros al carbón. La PANI y las mezclas con óxidos metálicos sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de Difracción de Rayos X (XRD), Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Ultravioleta (UV-VIS) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), así como por Viscosimetría Capilar (VC) y Análisis Termogravimétrico (TGA). La eficiencia de protección contra la corrosión fue evaluada mediante las técnicas de Extrapolación de Tafel (ET) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). De la síntesis se obtuvieron materiales constituidos por nanofibras conteniendo los óxidos metálicos. El peso molecular promedio de la polianilina y materiales compósitos sintetizados fue de 188,795.4 Da. FTIR y UV-VIS mostraron que los materiales obtenidos corresponden a su forma conductora. Se observó que la adición de los rellenos de ZnO, CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> a la matriz polimérica, desplaza los picos de absorción correspondientes a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ , polarón- $\pi$  y  $\pi$ -polarón característicos de la PANI<sub>c</sub>. A partir del análisis termogravimétrico se determinaron los eventos involucrados en el proceso de degradación del polímero y el efecto de la disminución del tamaño de partícula. Las propiedades de protección de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub> y sus mezclas con ZnO, CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> evaluadas por EIS y ET demostraron que en condiciones de pH neutro los recubrimientos presentan mayor resistencia que a pH ácido. El efecto de la disminución del tamaño de las nanopartículas en la matriz polimérica mejora las propiedades de protección de los recubrimientos.



## Abstract

Using the oxidative polymerization method by the rapidly mixed reaction, polyaniline (PANI) and the PANI-ZnO, PANI-CeO<sub>2</sub>, and PANI-TiO<sub>2</sub> compounds were synthesized to be evaluated as corrosion-resistant coatings of carbon steels. The synthesized materials were characterized by spectroscopic techniques of X-ray Diffraction (XRD), Infrared with Fourier Transform (FTIR), Ultraviolet (UV-VIS), and Scanning Electron Microscopy (SEM), as well as Capillary Viscosimetry (VC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Corrosion protection efficiency was evaluated by Tafel Extrapolation (ET) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques. From the synthesis, materials consisting of nanofibers containing the metal oxides were obtained. The average molecular weight of the polyaniline and synthesized composites was 188,795.4 Da. FTIR and UV-VIS showed that the materials obtained correspond to their conductive form. It was observed that the addition of the ZnO, CeO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> fillers to the polymer matrix displaces the absorption peaks corresponding to the  $\pi$ - $\pi^*$ , polar- $\pi$  and  $\pi$ -polaron transitions characteristic of PANI<sub>c</sub>. From the thermogravimetric analysis, the events involved in the polymer degradation process and the effect of the particle size decrease were determined. The protective properties of the PANI<sub>c</sub> coatings and their mixtures with ZnO, CeO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> evaluated by EIS and ET showed that under neutral pH conditions the coatings have higher resistance than at acidic pH. The effect of reducing the size of the nanoparticles in the polymer matrix improves the protective properties of the coatings.



## Introducción

La corrosión es un problema económico importante para la mayoría de los países industrializados que afecta a todos los segmentos de la producción, procesamiento y transporte de productos y equipos comerciales. En el 2002, la Administración Federal de Carreteras (FHWA), con el apoyo de la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE), reveló que 276 mil millones de dólares correspondientes al 3.1% del producto interno bruto (PIB) de los E.E.U.U fue el costo directo estimado anual de la corrosión en ese país. Casi la mitad de este costo, 121 mil millones de dólares se invirtieron en diversas metodologías para mitigar la corrosión, tales como el uso de recubrimientos protectores y de plásticos resistentes mecánicamente, aplicación de protección anódica o catódica, aplicación de inhibidores de corrosión y selección de aleaciones más resistentes a la corrosión, entre otros.

La metodología más utilizada para prevenir la corrosión es la aplicación de pinturas o recubrimientos orgánicos, cuya eficiencia depende de la capacidad del recubrimiento para proteger al metal o aleación y de la agresividad del medio ambiente. En la actualidad existe un gran interés en identificar y desarrollar recubrimientos poliméricos de última generación, capaces de inhibir y mejorar la eficiencia de protección contra la corrosión en diferentes industrias. Los polímeros intrínsecamente conductores (ICPs, por sus siglas en inglés) son una nueva e importante clase de polímeros que presentan una buena conductividad eléctrica e interesantes propiedades ópticas. Estos polímeros ofrecen una combinación única de conductividad eléctrica similar a los metales, pero con procesabilidad como la de los polímeros. Debido a su alta conductividad eléctrica y comportamiento electroquímico reversible, los polímeros conductores tienen un alto interés académico e industrial, así como aplicaciones potenciales en una gran variedad de campos, incluido el control de la corrosión. Algunos polímeros conductores como la



Polianilina (PANI) y Polipirrol (PPy) han sido ampliamente estudiados en aplicaciones como recubrimientos anticorrosivos en metales [1].

La estructura y conductividad eléctrica de los ICPs han sido identificadas como parámetros efectivos en su capacidad frente a la protección contra el fenómeno de corrosión [2]. Los polímeros conductores son materiales electroquímicamente activos que actúan como capa barrera entre el sustrato metálico y el ambiente corrosivo y también brindan protección anódica al sustrato metálico, lo que los convierte en inhibidores anódicos poliméricos [3]. Dentro de la gran variedad de ICPs, la PANI se encuentra como el candidato más prometedor para la inhibición y protección contra la corrosión de estructuras metálicas debido a su alta conductividad eléctrica, facilidad de síntesis, bajo costo, buena estabilidad ambiental y prácticas aplicaciones potenciales [4]. El alto desempeño anticorrosivo de la polianilina como recubrimiento se ha demostrado en la protección de diferentes metales en condiciones ambientales diversas [5].

Se ha demostrado que la capacidad de protección contra la corrosión de la PANI puede perderse con el tiempo debido a la degradación del polímero [6], y es por ello que muchos estudios en este campo se han orientado hacia la síntesis de compósitos y nanocompósitos de PANI para mejorar su desempeño en la protección a la corrosión [7].

Los nanocompósitos de PANI poseen propiedades mecánicas, eléctricas y estructurales únicas debido al efecto combinado y a la estrecha incorporación entre la PANI y los materiales compósitos inorgánicos [8]. Dentro de la amplia gama de rellenos inorgánicos las nanopartículas de dióxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) han sido intensamente estudiadas debido a sus propiedades catalíticas, eléctricas, ópticas y de resistencia a la corrosión para diversas aplicaciones [9].

Otro material de gran interés para elaboración de compósitos es el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), el cual es un material semiconductor multifuncional debido a su amplio valor de band gap (3,37 eV a 300 K), característica que lo hace adecuado para



fabricar polímeros nanocompuestos debido a su nivel de energía, alta movilidad electrónica y estabilidad ambiental. Películas de nanocompuestos de polímero conductor de ZnO en diferentes sustratos han mostrado interesantes propiedades anticorrosivas [10]. Recientemente se han realizado estudios sobre el uso del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en la formulación de revestimientos poliméricos, en donde se ha establecido que mejora la propiedad protectora de los recubrimientos a base de polianilina [11].

En base a investigaciones previas en este trabajo se estudiaron las propiedades anticorrosivas de películas compósitas obtenidas a partir de métodos de polimerización químicos y electroquímicos sobre sustratos de aceros al carbono en diferentes ambientes corrosivos (NaCl y HCl) y para ello se emplearán diversas técnicas de caracterización de los materiales poliméricos sintetizados tales como XRD, FTIR, UV-VIS, ADT, TGA y SEM y las propiedades anticorrosivas se determinaron mediante las técnicas de EIS y PT tanto en HCl como en NaCl.



# CAPÍTULO I

## 1. Antecedentes

### 1.1. Corrosión

Por definición, la corrosión es la interacción fisicoquímica entre un metal y el ambiente que le rodea, provocando cambios en las características del metal que conduce a una deficiencia en su integridad, así como cambios en el medio o sistema involucrados [12,13]. La principal fuerza que impulsa a la corrosión es la disminución de la energía libre de Gibbs del sistema. Como resultado, el metal tiene una fuerte afinidad para volver a su estado inicial en forma de óxido, pasando de un estado de alta energía a un estado de menor energía [14]. El proceso de corrosión, aunque es inevitable, puede resultar útil considerar la aplicación de diversos métodos de protección. El problema global de la corrosión de metales y aleaciones es un desafío complicado que ha molestado a la humanidad durante muchos años en términos tanto sociales como económicos.

### 1.2. Costos de la corrosión

Según la SSPC (Consejo de Pintura de Estructuras de Acero) la corrosión de los metales tiene un costo en los EE.UU. de alrededor de \$ 276 mil millones de dólares anuales. Mientras que, la NACE estima que la corrosión no mitigada le cuesta a la economía de los EE.UU. aproximadamente un 3,1 por ciento del PIB total del país. Por otro lado, la NACE estima que en promedio se gastan \$ 100.5 mil millones de dólares anuales en materias primas y mano de obra para combatir la corrosión. Debido a los elevados costos asociados a la corrosión y su control es de primordial interés el estudio de su control de manera eficiente y rentable.





### **1.3. Métodos de protección contra la corrosión**

En los últimos tiempos, la funcionalización de la superficie de las estructuras de acero se ha convertido en una de las áreas de investigación más activas de los ingenieros de corrosión. Se trata de la introducción de nuevas propiedades y funcionalidades a ciertos materiales con el objetivo de cumplir requisitos específicos. Una superficie funcionalizada se compone de grupos funcionales químicos nuevos y/o modificados con características morfológicas que determinan su interacción con el entorno circundante, sin comprometer la apariencia estética de los materiales. Los recubrimientos se emplean para funcionalizar superficies metálicas. Estos recubrimientos funcionales, ya sean inorgánicos, orgánicos, híbridos, nano o verdes, son una clase de materiales que se pueden usar para muchas aplicaciones para una función específica para realizar.

Los recubrimientos para la inhibición de la corrosión generalmente se aplican para servir como barreras funcionales para las estructuras metálicas en diversos medios ambientales, incluida la inmersión en agua o mar, enterrados en suelos, exposición a áreas industriales y enfrentados a la radiación ultravioleta, líquidos corrosivos calientes, aire y contaminación, entre otros ambientes.

### **1.4. Recubrimientos como protección contra la corrosión**

La protección de metales y aleaciones con recubrimientos se ha considerado un tema de gran importancia para la ciencia de los materiales durante muchos años [15-18]. Además, durante largos períodos, la variación de las reglas que rigen tanto los problemas ambientales como las preocupaciones de salud humana impuso limitaciones intensas en el uso de compuestos peligrosos como compuestos orgánicos volátiles, contaminantes peligrosos del aire y el uso de cromo (VI). Como ejemplo común, se sabe que los compuestos que contienen cromo utilizados en recubrimientos son tóxicos y cancerígenos; en consecuencia, las regulaciones



recientes imponen fuertes limitaciones en el uso futuro de compuestos que contienen cromo que apuntan a un gran esfuerzo en la fabricación de recubrimientos libres de cromo. Estas limitaciones, y la ausencia de materiales alternativos capaces de satisfacer todas las necesidades técnicas, contribuyen al desarrollo de nuevos sistemas de recubrimientos y grandes esfuerzos para la investigación de nuevos recubrimientos inteligentes y ecológicos.

### **1.5. Estructura del sistema de recubrimiento orgánico y sus mecanismos de protección.**

Un sistema de revestimiento consta de varias capas para fines específicos. Básicamente, un sistema de recubrimiento de protección contra la corrosión consta de tres capas, que incluyen lo siguiente:

- Capa primaria (primera capa de un sistema de recubrimiento)
- Capa intermedia (capa entre la primaria y la capa superior)
- Top coat (capa final de un sistema de recubrimiento)

Los sistemas de revestimiento pueden proporcionar protección contra la corrosión de sustratos metálicos mediante efecto barrera, efecto inhibidor o efecto metálico anódicamente activo (efecto galvánico). Los recubrimientos de protección de barrera causan privación de oxígeno o inhibición de resistencia. Los recubrimientos inhibidores alteran la química en la superficie del sustrato metálico. Los recubrimientos metálicos anódicamente activos generalmente están hechos de zinc, que se corroe sacrificialmente y forma un producto de corrosión que brinda protección similar a un efecto barrera [19]. El mecanismo de los recubrimientos orgánicos para la protección de sustratos metálicos puede atribuirse a una barrera y/o a un proceso electroquímico como se discute a continuación.



Los recubrimientos orgánicos tienen una alta resistencia a la conductividad iónica y, por lo tanto, ofrecen buenas propiedades de barrera y retardan la difusión de especies químicas como el agua, iones u oxígeno hacia y desde la superficie del metal [20-22]. En la práctica existen limitaciones para esta propiedad barrera debido a la permeabilidad a través del recubrimiento orgánico del agua y el oxígeno [23]. En general, la cantidad de agua que puede difundir a través de los recubrimientos orgánicos es mayor que la requerida para el proceso de corrosión [24-26], por lo que la permeabilidad del agua no es la etapa determinante de la reacción de corrosión, pero si es un factor determinante en la adhesión del recubrimiento [27]. Por otro lado, la velocidad de corrosión es mucho menor que la velocidad de la disponibilidad del oxígeno en la superficie del metal, por lo que tampoco la permeación del oxígeno a través de la película es un factor que controla la velocidad del proceso de corrosión [28], por lo que las propiedades de barrera de los recubrimientos orgánicos dependen de la permeabilidad de las especies iónicas [29].

Por otro lado, los compuestos orgánicos presentes en la región próxima a la interfase metal/solución podrían influir en las reacciones anódica y catódica al formar una película hidrofóbica sobre la superficie metálica que le brinda protección. Esta protección dependerá de la composición química, estructura molecular y afinidad con la superficie del metal. La formación de la película es debida a su adsorción la cual está influenciada por su transporte y capacidad de adsorberse en la superficie del metal. También depende de su carga iónica y la carga de la superficie metálica [30]. Si estos reducen la reacción de oxidación se les denomina como recubrimientos anódicos, o si su efecto es sobre la reacción de reducción se les denomina catódica.



## **1.6. Recubrimientos orgánicos**

### **i. Recubrimientos poliméricos**

Los recubrimientos poliméricos son recubrimientos o pinturas a base de materiales poliméricos, que se aplican sobre la superficie metálica para proporcionar una adherencia superior y protección contra la corrosión. Son resistentes a la temperatura hasta aproximadamente 280 °C. En la industria del petróleo, las estructuras de acero externas, tuberías y tanques están protegidos contra la corrosión por polímeros rociados con equipos sin aire o mezcla de aire o mediante el uso de llama, oxicombustible de alta velocidad (HVOF) o plasma dependiendo de la temperatura de fusión del polímero [34]. Se han utilizado una amplia variedad de polímeros orgánicos para recubrir tuberías de acero en la industria de petróleo y gas en alta mar para la protección contra la corrosión, y estos incluyen alquitrán de hulla o esmaltes de asfalto, mortero de cemento, epóxidos líquidos, poliuretanos, cintas de poliolefina, recubrimientos epóxicos y recubrimientos de poliolefina de dos y tres capas [35,36].

### **Recubrimientos a base de polímeros conductores**

En los últimos años, ha habido un interés creciente en el uso de polímeros conductores (PC) como recubrimientos resistentes a la corrosión. El uso de polímeros conductores fue sugerido por primera vez por DeBerry [37], y los CP comunes que se han investigado para la protección contra la corrosión incluyen a la polianilina (PANI), polipirrol (PPy), poli (fenilenvinileno) (PPV) y politiofeno (PTh).

El mecanismo de protección implica la estabilización del potencial de los metales en el régimen pasivo a través de la formación de una capa protectora. La polianilina y sus derivados se encuentran entre las PC más estudiados para la protección contra la corrosión [38–41]. Se puede lograr un mejor rendimiento de protección mediante el uso de PANI formando mezclas o compuestos con bases



alquidáticas, de epoxi y acrílico, lo que da como resultado un umbral de percolación bajo, una alta conductividad y propiedades mecánicas mejoradas en comparación con la polianilina en blanco. Por ejemplo, la mezcla acrílica formada por PANI, polimetacrilato de metilo (PMMA) y ácido alcanfor sulfónico (CSA) tienen un umbral de percolación bajo, una alta conductividad y propiedades mecánicas mejoradas en comparación con la PANI [42–45]. Gonçales y col. llevaron a cabo una investigación sobre el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos de polímeros de pinturas alquídicas que contienen PANI y derivados de PANI contra la corrosión del acero al carbono (CS) en NaCl al 3.5% y encontraron que la PANI y sus derivados otorgan propiedades electroactivas a las pinturas en base a estudios de voltametría cíclica (CV), lo que mejora el rendimiento de estos recubrimientos en comparación con los recubrimientos convencionales [50]. El rendimiento anticorrosivo mejorado del uso de recubrimientos que contienen polímeros conductores contra la corrosión del acero al carbono se atribuyó a la formación de una capa de óxido en la interfaz recubrimiento / sustrato, que se compone básicamente de  $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$  en las muestras que contienen la forma de base de emeraldina (EB) de PANI (PANI-EB), PANI dopado con ácido clorhídrico (PANI-HCl) y poli (etoxianilina) dopada con ácido p-toluenosulfónico (PE-pTSA). Para comprender como los polímeros conductores, a diferencia de los convencionales, poseen propiedades anticorrosivas superiores es necesario saber cómo se originan y las características que les otorgan dichas cualidades de protección anticorrosiva.

### **1.7. Polímeros**

Los polímeros (del griego πολυμερής *polymerés* 'compuesto de varias partes'.) son compuestos químicos, de origen natural o sintético, formados mediante un proceso de polimerización y que consisten esencialmente en unidades estructurales repetidas [46]. La unidad repetitiva del polímero es usualmente



equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero [47]. Existen diferentes tipos de unidades repetitivas, lo que resulta en una amplia gama de materiales poliméricos con propiedades físicas y químicas inherentes a cada tipo de material [48]. Tanto los polímeros sintéticos como los naturales desempeñan funciones esenciales en la vida cotidiana [49]. Los polímeros van desde los plásticos sintéticos como el poliestireno, hasta biopolímeros naturales, como el ADN y las proteínas, que son fundamentales para la estructura y función biológica.

Los polímeros, tanto naturales como sintéticos, se crean mediante la polimerización de muchas moléculas pequeñas, conocidas como monómeros. Por consiguiente, su gran masa molecular, en relación con la del monómero que le da origen, produce propiedades físicas únicas, incluida la tenacidad, viscoelasticidad y la tendencia a formar vidrios y estructuras semicristalinas en lugar de cristales [50].

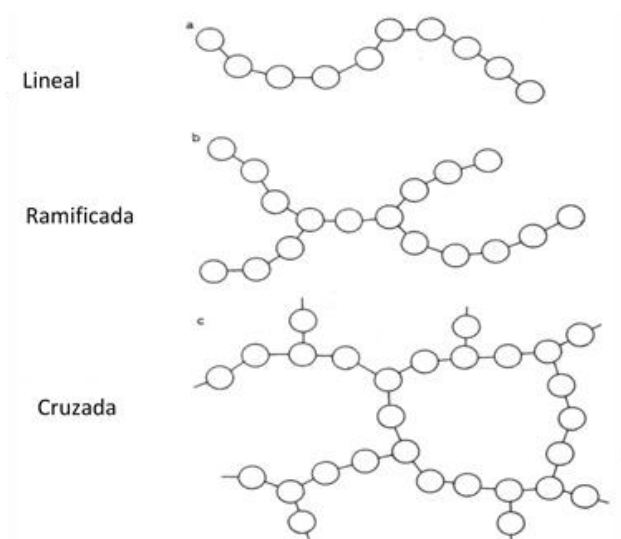
### **1.7.1. Microestructura**

La microestructura de un polímero (a veces llamada configuración) se relaciona con la disposición física de los monómeros a lo largo de la cadena principal [51]. La configuración de los monómeros tiene una fuerte influencia en las propiedades de un polímero.

Una característica microestructural importante de un polímero es su arquitectura y forma, que se relaciona con la forma en que los puntos de derivación conducen a una desviación de una cadena lineal simple [52]. Una molécula polimérica ramificada está compuesta por una cadena principal con una o más cadenas o ramas laterales sustituyentes. Los tipos de polímeros ramificados incluyen polímeros estrella, polímeros en peine, polímeros en cepillo, polímeros dendronizados, polímeros en escalera y dendrímeros como se observan en la Figura1 [53]. También existen polímeros bidimensionales que se componen de



unidades de repetición topológicamente planas. La arquitectura de un polímero afecta sus propiedades físicas, que incluyen, entre otras, la viscosidad de la solución, la viscosidad del fundido, la solubilidad en varios solventes y la temperatura de transición vítrea.



**Figura 1.** Microestructuras comunes en polímeros. a) lineal, b) ramificada y c) cruzada.

### 1.7.2. Longitud de cadena

Las propiedades físicas de un polímero dependen en gran medida del tamaño o la longitud de la cadena del polímero [53-54]. A medida que aumenta la longitud de la cadena, las temperaturas de fusión y ebullición aumentan rápidamente [55]. La viscosidad de fusión,  $\eta$ , se relaciona con la longitud de la cadena del polímero, de modo que un aumento de diez veces en la longitud de la cadena del polímero da como resultado un aumento de la viscosidad de más de 1000 veces [56]. Una forma común de expresar la longitud de una cadena es el grado de polimerización, que cuantifica el número de monómeros incorporados en la cadena [57-58]. Al igual que con otras moléculas, el tamaño de un polímero también puede expresarse en términos de peso molecular. Dado que las técnicas de polimerización sintética



generalmente producen un producto polimérico que incluye un rango de pesos moleculares, el peso a menudo se expresa estadísticamente para describir la distribución de las longitudes de cadena presentes en el mismo. Los ejemplos comunes son el peso molecular promedio en número (Ec. 1),  $M_n$ , que corresponde al número de moléculas en la unidad de volumen de disolución y el peso molecular promedio en peso (Ec. 2),  $M_w$ , el cual da como resultado una medida ponderada de las fracciones en peso de las moléculas de un determinado tamaño [59,60]. La proporción de estos dos valores es el índice de polidispersidad (Figura 2), comúnmente utilizado para expresar el "ancho" de la distribución del peso molecular [61].

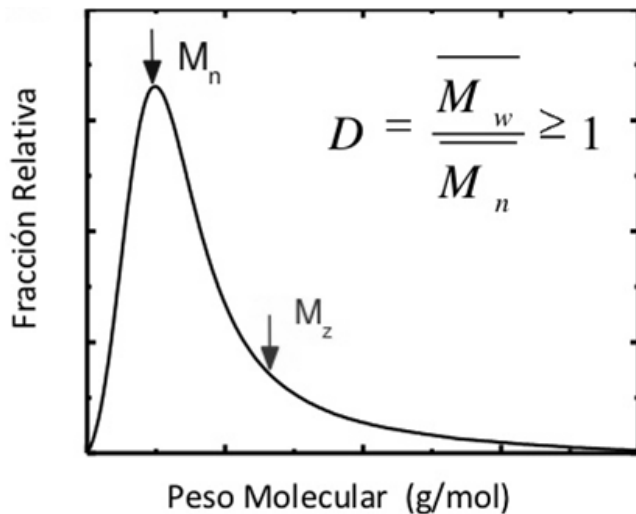
$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{Ec. 1}$$

$$M_w = \sum \omega_i M_i \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$N_i$ =número de especies de peso molecular  $M_i$

$\omega_i$ =número de especies de peso molecular  $M_i$



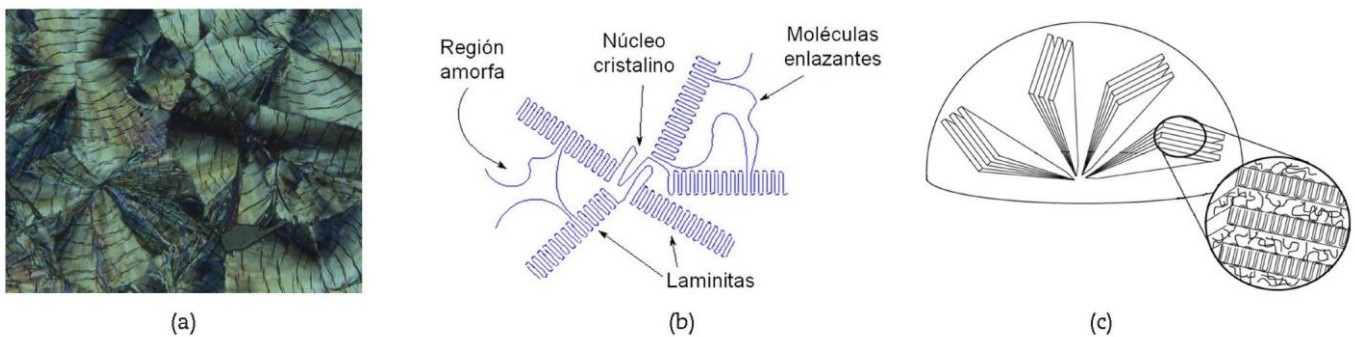
**Figura 2.** Polidispersidad de un polímero.  
Si  $D > 1$  la muestra es polidispersa, si es igual 1 la muestra es monodispersa.





### 1.7.3. Cristalinidad

Cuando se aplica a polímeros, el término cristalino tiene un uso idéntico al utilizado en la cristalografía convencional. Un polímero sintético puede describirse libremente como cristalino si contiene regiones de ordenamiento tridimensional en escalas de longitud atómica (en lugar de macromolecular), que generalmente surgen del plegamiento intramolecular y del apilamiento de cadenas adyacentes. Los polímeros sintéticos pueden consistir en regiones tanto cristalinas como amorfas (Figura 3); el grado de cristalinidad se puede expresar en términos de una fracción en peso o una fracción en volumen de material cristalino. Pocos polímeros sintéticos son completamente cristalinos [50].



**Figura 3.** Arreglo radial de laminitas de esferulitas: (a) Hidroxipropilcelulosa modificada, (b) dos dimensiones y (c) tres dimensiones [50].

La cristalinidad de los polímeros se caracteriza por su grado de cristalinidad, que varía de 0 para un polímero completamente no cristalino, a 1 para un polímero teóricamente completamente cristalino. Los polímeros con regiones microcristalinas son generalmente más resistentes (se pueden doblar más sin romperse) y son más resistentes al impacto que los polímeros totalmente amorfos [62]. Los polímeros con un grado de cristalinidad que se aproxima a 1 tenderán a ser transparentes, mientras que los polímeros con grados intermedios de cristalinidad tenderán a ser opacos debido a la dispersión de la luz por regiones cristalinas o vítreas.



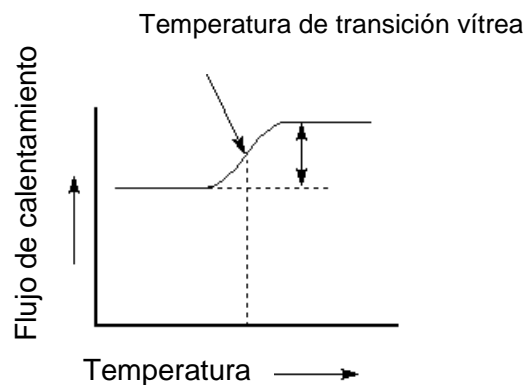
#### 1.7.4. Comportamiento de fase

##### Punto de fusión

El término punto de fusión, cuando se aplica a polímeros, sugiere no una transición de fase sólido-líquido sino una transición de una fase cristalina o semicristalina a una fase sólida amorfa. Aunque abreviado como simplemente  $T_m$ , la propiedad en cuestión se denomina más adecuadamente como la temperatura de fusión cristalina. Entre los polímeros sintéticos, la fusión cristalina solo se discute con respecto a los termoplásticos, ya que los polímeros termoestables se descomponen a altas temperaturas en lugar de fundirse [124].

##### Temperatura de transición vítrea

Un parámetro de particular interés en la fabricación de polímeros sintéticos es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), en la cual los polímeros amorfos experimentan una transición de un líquido viscoso a un sólido amorfo frágil y vítreo al enfriar como se presenta en la Figura 4. La temperatura de transición vítrea puede diseñarse alterando el grado de ramificación mediante la adición de plastificantes [63].



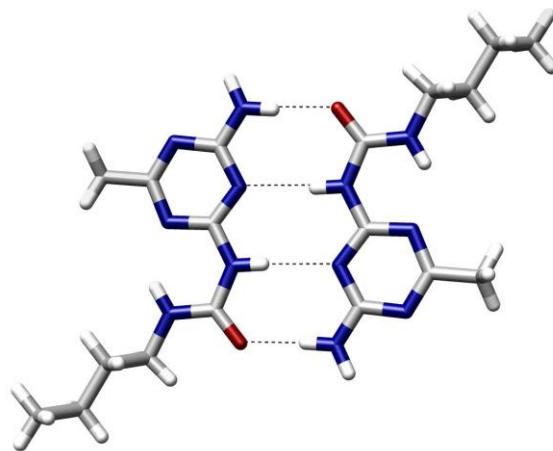
**Figura 4.** Temperatura de transición vítrea de un polímero semicristalino



### 1.7.5. Propiedades químicas

Las fuerzas atractivas entre las cadenas del polímero juegan un papel importante en la determinación de las propiedades del polímero. Debido a que las cadenas de polímeros son tan largas, estas fuerzas entre cadenas se amplifican mucho más allá de las atracciones entre las moléculas convencionales. Diferentes grupos laterales en el polímero pueden presentar enlaces iónicos o puentes de hidrógeno entre sus propias cadenas. Estas fuerzas más fuertes suelen dar como resultado una mayor resistencia a la tracción y mayores puntos de fusión cristalina.

Las fuerzas intermoleculares en los polímeros pueden verse afectadas por dipolos en las unidades monoméricas. Los polímeros que contienen grupos amida o carbonilo pueden formar puentes de hidrógeno entre cadenas adyacentes (Figura 5); donde los átomos de hidrógeno parcialmente cargados positivamente en los grupos N-H de una cadena, son fuertemente atraídos por los átomos de oxígeno parcialmente cargados negativamente en los grupos C=O. Estos puentes de hidrógeno, por ejemplo, dan como resultado la alta resistencia a la tracción y el punto de fusión de los polímeros que contienen uretano o enlaces de urea.



**Figura 5.** Puentes de hidrógeno en polímeros [123].



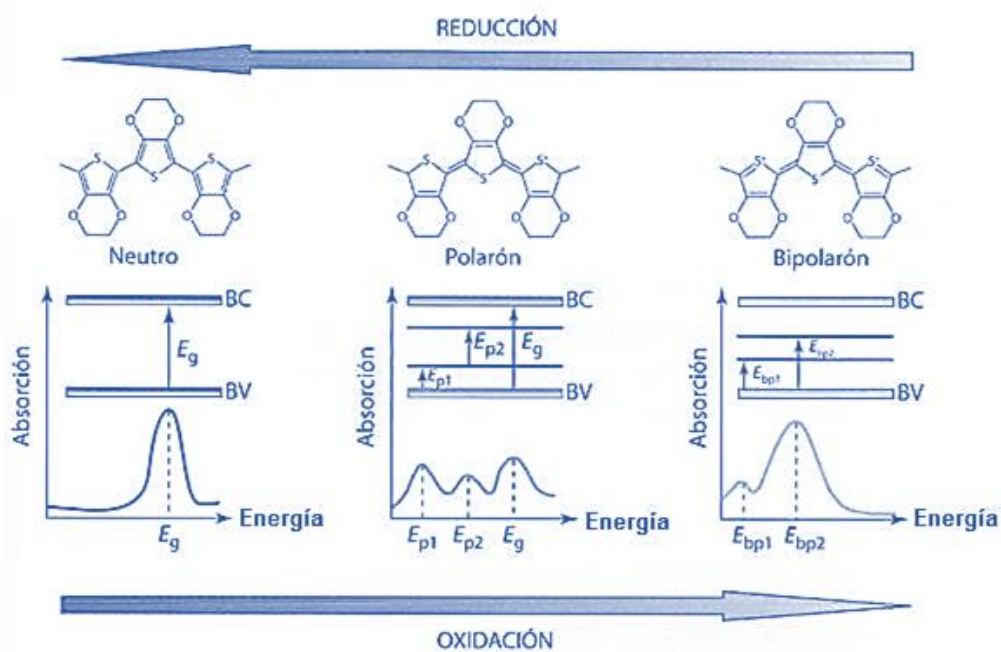
## **1.8. Polímeros conductores**

Son aquellos polímeros sintéticos que deben su conductividad a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones en la cadena principal. Los polímeros intrínsecamente conductores (ICP) son polímeros orgánicos que poseen la capacidad de conducir la electricidad [64].

Los polímeros extrínsecamente conductores son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores tales como metales, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimérica, generalmente termoplástica [65].

### **1.8.1. Bases moleculares de la conductividad eléctrica**

Una corriente eléctrica resulta del movimiento ordenado de cargas en un material como respuesta a las fuerzas que actúan sobre ellas, cuando se aplica un voltaje. Las cargas positivas fluyen en la dirección del campo eléctrico aplicado, mientras que las cargas negativas se mueven en la dirección opuesta. En la mayoría de los materiales, una corriente es resultado del flujo de electrones, conocido como conducción eléctrica [66]. En la estructura de estos materiales se presentan cadenas conjugadas, es decir, enlaces simples y dobles alternados. El proceso de dopaje de los polímeros conductores se vuelve más fácil debido a estos enlaces conjugados. En este proceso, se forman defectos y deformaciones en la cadena polimérica. Un par electrón-deformación, o también un par electrón-fonón, reciben el nombre de polarones, que son los responsables de la conductividad de los polímeros. Los bipolarones y solitones, otro tipo de cuasipartículas, también participan en el mecanismo de conductividad en polímeros como se muestra en la Figura 6. El tipo de solitón, bipolarón o polarón formado depende del dopante utilizado.



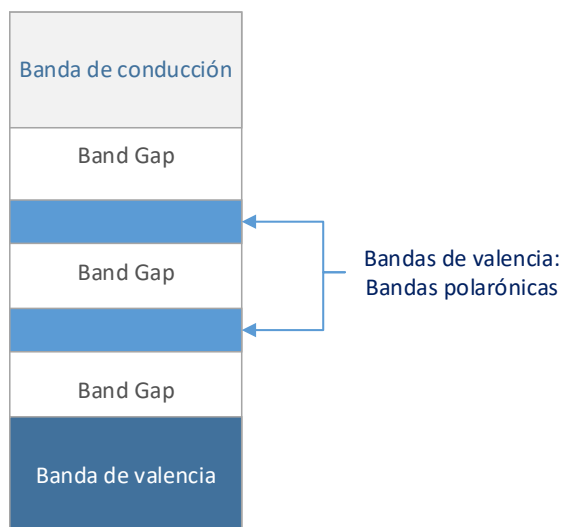
**Figura 6.** Diagrama de mecanismos de conductividad eléctrica de un polímero conductor [67].

En la Figura 6, la flecha de izquierda a derecha muestra la generación de niveles polarónicos y bipolarónicos dentro del intervalo de energías prohibidas que se producen al someter a un proceso de oxidación a un polímero conductor típico, como el PEDOT (poli-3,4-etilendioxitiofeno). La flecha de derecha a izquierda muestra como desaparecen los niveles electrónicos situados dentro del band gap, como consecuencia del proceso de reducción.  $E_{p1}$ ,  $E_{p2}$  indican las energías de los niveles polarónicos,  $E_{bp1}$  y  $E_{bp2}$  las energías de los niveles bipolarónicos y  $E_g$  es el intervalo de energías prohibidas, band gap, o distancia de separación energética entre los bordes, superior de la banda de valencia (BV, HOMO) e inferior de la banda de conducción (BC, LUMO) del polímero.

Las cargas resultantes del proceso de dopaje en los polímeros conductores son la razón de su gran conductividad. El movimiento constante de los dobles



enlaces para estabilizar la carga en los átomos vecinos causa, por lo tanto, el movimiento de la carga dando como resultado la conductividad. Este movimiento de dobles enlaces se llama resonancia y describe los electrones deslocalizados dentro de una molécula. Un electrón deslocalizado es un electrón presente en un enlace  $\pi$ , que es compartido por tres o más átomos. Debido a este proceso de formación de polarones, hay un cambio en la estructura de las bandas del polímero conductor generándose bandas de conducción polarónicas permitidas en el intervalo del band gap, reduciendo la energía del intervalo de bandas, haciendo que el polímero sea capaz de conducir, como se muestra en la Figura 7 [68].

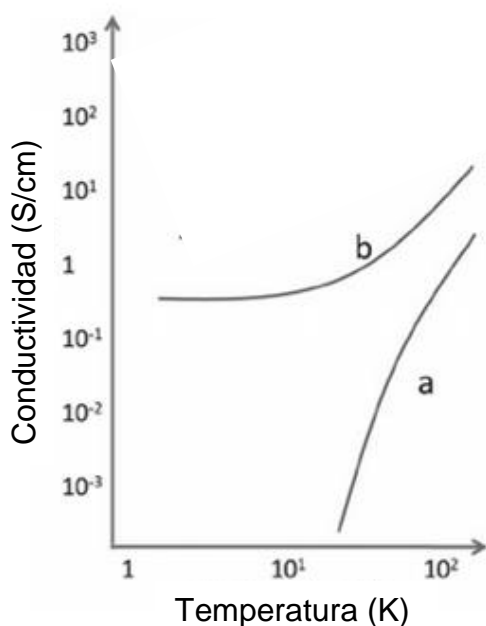


**Figura 7.** Bandas de conducción polarónica de un polímero conductor [68].

Dado que la conductividad de un polímero conductor se debe a la carga formada por el dopante (generalmente un ácido) a medida que aumenta el nivel de dopaje, se forman más cargas en el polímero, y por lo tanto, se obtiene una mayor conductividad. La conductividad de un polímero conductor también depende de la temperatura, dado que a medida que la temperatura aumenta, las moléculas se alejan unas de otras. Por lo tanto, dependiendo del grado de desorden (energía-



espacial), los polímeros conductores muestran varios tipos de dependencia a la temperatura con la conductividad eléctrica. Para muestras desordenadas, la conductividad es baja y aumenta cuando se eleva la temperatura. Los polímeros conductores se comportan como aislantes con alta energía de activación ( $< 0.1$  eV) y coeficientes de temperatura positivos (curva a, Fig.8). La reducción del grado de desorden provoca el aumento de la conductividad eléctrica y la reducción de la energía de activación (curva b) [69].



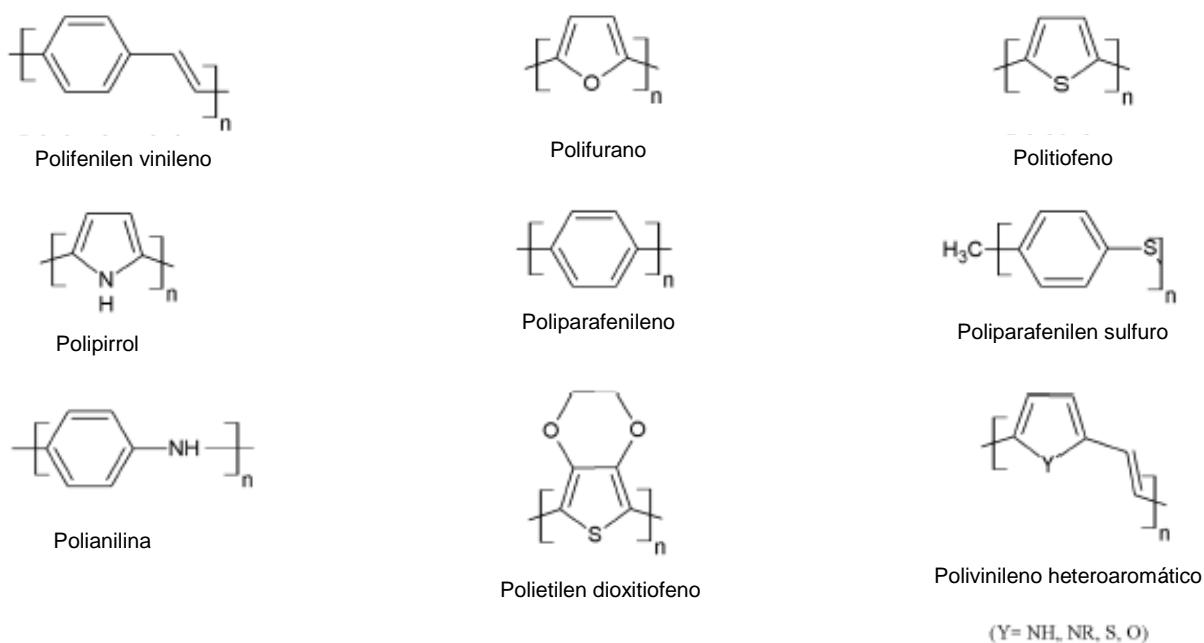
**Figura 8.** Diferentes casos de la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura en polímeros conductores: a) aislante, b) conductor [69].

Además, la energía de un electrón está relacionada con la temperatura por la relación de Boltzmann. Debido a eso, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la energía de los electrones y, en consecuencia, más fácil es excitar el electrón a la banda de conducción. El transporte de carga en polímeros dopados y desordenados se describe mediante el mecanismo de salto. Tanto los bipolarones moleculares



como los polarones se pueden transportar mediante un proceso de salto asistido térmicamente [69].

Los polímeros conductores más conocidos y más estudiados son el poliacetileno, la polianilina y el polipirrol, debido a su amplia gama de aplicaciones, Figura 9.



**Figura 9.** Estructuras de los principales polímeros conductores [70].

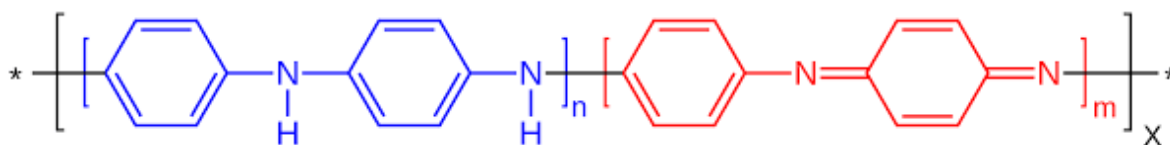
### 1.9. Polianilina (PANI)

A partir del descubrimiento de que los polímeros conjugados se les ha dopado para conducir electricidad [71] y se ha llevado a cabo una gran cantidad de investigación en el campo de la conducción de polímeros [72, 73]. La polianilina





(Figura 10) es un excelente ejemplo de un polímero conjugado que se puede adaptar para aplicaciones específicas a través del proceso de dopaje.



**Figura 10.** Polianilina

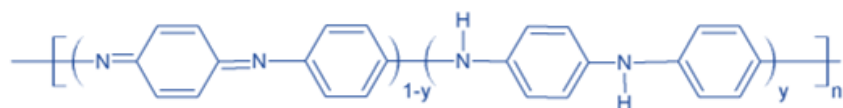
Desde que se descubrieron sus propiedades conductoras a principios de la década de 1980, la polianilina se ha estudiado para muchas otras aplicaciones, incluidos los electrodos de baterías [74], dispositivos de protección electromagnética [75] y como recubrimientos anticorrosivos [76]. La polianilina es eléctricamente conductora en su estado de oxidación de emeraldina cuando se dopa con una sal que protona los nitrógenos de la imina en la cadena principal del polímero. Los dopantes se pueden agregar en cualquier cantidad hasta que todos los nitrógenos de la imina (la mitad del total de los nitrógenos) estén dopados, simplemente mediante el control del pH de la solución dopante [77].

Durante las últimas tres décadas, la PANI se convirtió en uno de los polímeros conductores más ampliamente estudiados por sus múltiples aplicaciones y síntesis simple. La propiedad única de la polianilina, a diferencia de otros polímeros conductores, es la existencia en diferentes formas dependiendo del grado de oxidación (Figura 11), conocidas como: leucoemeraldina, emeraldina y pernigranilina. La leucoemeraldina, se refiere a la forma completamente reducida, la emeraldina base al estado medio oxidado, mientras que pernigranilina base es la forma completamente oxidada de polianilina. La forma más conductora de polianilina es la sal de emeraldina, obtenida por dopaje o protonación de la emeraldina base que se obtienen por diferentes métodos de síntesis [78].

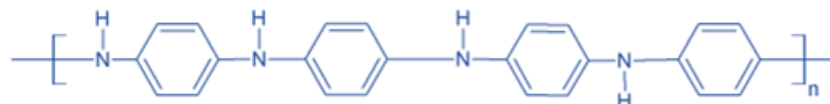


El dopado implica la formación de cargas positivas en el polímero debido a la sustracción (oxidación) de electrones  $\pi$  deslocalizado de las cadenas poliméricas. Debido a esto, y para contrarrestar tales cargas, es necesario que especies presentes, generalmente en la solución (llamados dopantes), ingresen a la matriz polimérica. Si en este estado el polímero se reduce, las cargas positivas sobre él desaparecerán y por lo tanto las especies que las balanceaban deberán abandonar al polímero.

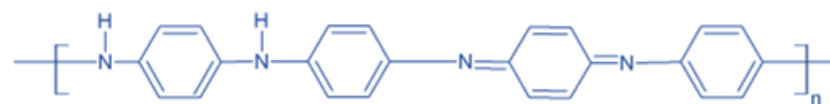
La polianilina ocupa un lugar especial entre los ICPs, en virtud a que el proceso de dopado, y por consecuencia su condición conductora, puede producirse por oxidación (química o electroquímica) o por protonación.



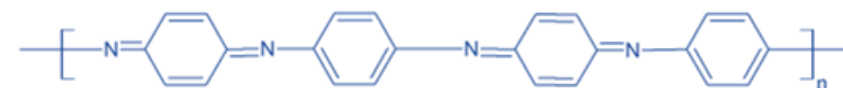
Polianilina base



Leucoemeraldina



Emeraldina



Perniuranilina

**Figura 11.** Diferentes estados de oxidación de la polianilina [82].



### **1.9.1. Métodos de síntesis**

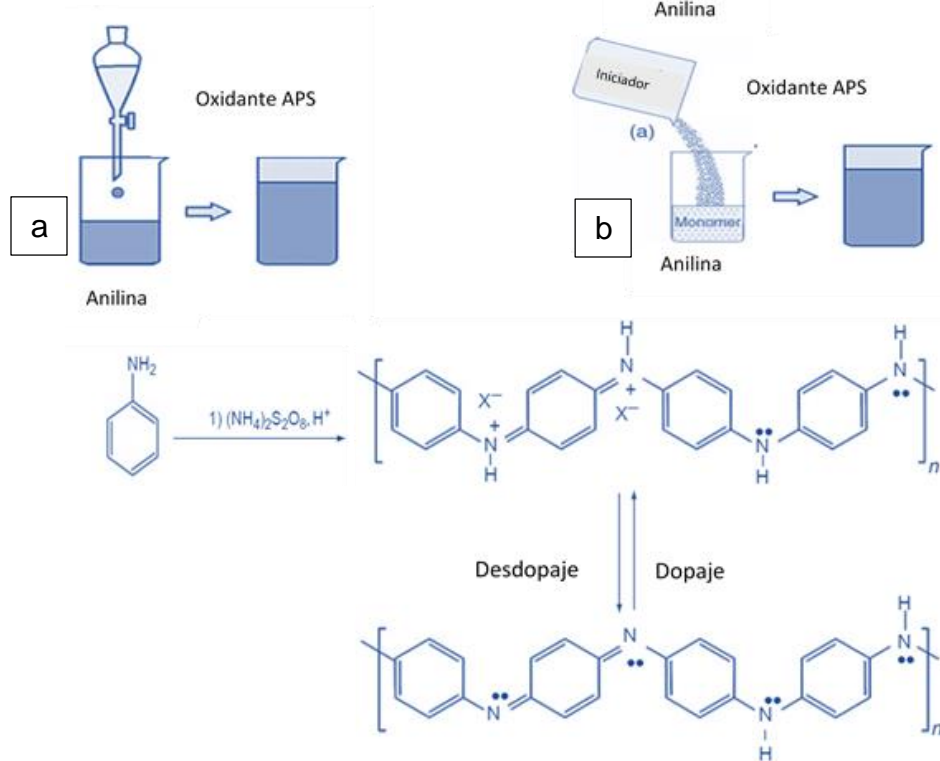
Existen muy variados métodos de síntesis para la obtención de la PANI, aunque principalmente suele obtenerse por métodos químicos y electroquímicos en medio ácido. La síntesis electroquímica posee la ventaja de obtener muestras de alta pureza, pero la síntesis química, presenta la posibilidad de obtener una mayor cantidad de polímero.

#### **Síntesis química**

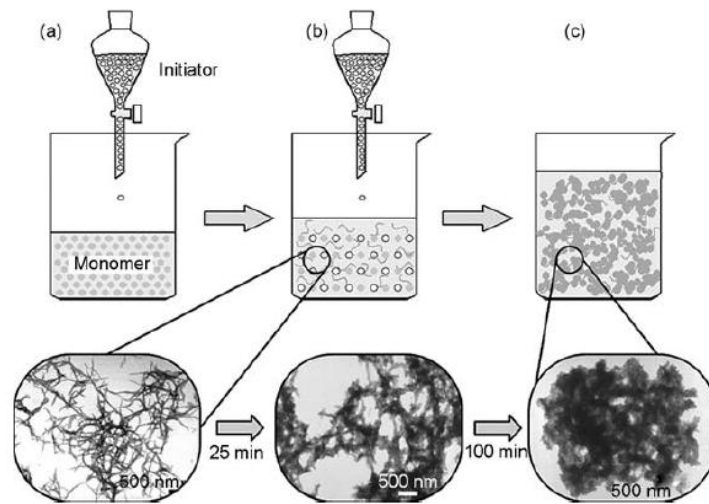
La polimerización química oxidativa convencional de la anilina se lleva a cabo en una solución acuosa en la que la anilina se disuelve en una solución ácida fuerte (por ejemplo, HCl 1 M) a 0° C y la polimerización se inicia agregando un oxidante (por ejemplo, peroxidisulfato de amonio) a la solución como se muestra en la Figura 12-a [78]. La ruta tradicional de polimerización química oxidativa produce polianilina granular [79,80]. Las nanoestructuras de polianilina como las nanofibras, nanocables, nanorods y nanotubos se pueden obtener mediante la introducción de "directores estructurales" durante la polimerización química [121].

#### **Evolución morfológica durante la polimerización química**

Debido a que se puede encontrar una pequeña cantidad de nanofibras incluso en la polianilina convencional, es de gran interés observar la evolución morfológica de la polianilina durante la polimerización química tradicional. En una polimerización típica convencional, una solución oxidante de peroxidisulfato de amonio disuelto en HCl 1 M se alimenta gota a gota continuamente en una solución de anilina disuelta en HCl 1 M obteniéndose como producto, inicialmente nanofibras, pero al seguir con la adición del agente oxidante, se lleva a cabo un crecimiento secundario permitiendo así el desarrollo de estructuras aglomeradas como se muestra en la Figura 13.



**Figura 12.** Proceso de síntesis oxidativa convencional (a) y polimerización por mezcla rápida (b).



**Figura 13.** Evolución morfológica durante polimerización convencional.



A fin de prevenir el crecimiento secundario de las nanofibras de polianilina, se diseñaron varios métodos de síntesis alternos en los que destaca el método de síntesis por mezcla rápida.

### **Polimerización por mezcla rápida**

Sabiendo que la clave para sintetizar nanofibras de polianilina es prevenir el crecimiento secundario, se diseñó un método aún más simple para hacer nanofibras de polianilina pura como se muestra en la figura 12-b [81].

La idea es que, si todos los reactivos se pueden consumir durante la formación de nanofibras, el crecimiento secundario se suprimirá en gran medida porque no habrá reactivos disponibles para una reacción posterior.

Para lograr este objetivo, la solución del iniciador (peroxidisulfato de amonio en HCl 1 M) se agrega a la solución del monómero (anilina en HCl 1 M) de una vez, en lugar de alimentarla lentamente gota a gota. Usando un agitador o agitador magnético, se puede lograr una mezcla suficiente para distribuir uniformemente las moléculas iniciadoras y monoméricas antes de la polimerización. Cuando comienza la polimerización, las moléculas iniciadoras inducen la formación de nanofibras polimerizando rápidamente los monómeros de anilina en sus proximidades. Por lo tanto, todas las moléculas iniciadoras se consumen para formar nanofibras de polianilina, suprimiendo el crecimiento secundario de la polianilina. El producto de una reacción de mezcla rápida en un baño de hielo, es casi exclusivamente nanofibras de polianilina de tamaño uniforme [81].

### **1.9.2. Polianilina compósita**

El desarrollo de la nanociencia y nanotecnologías ha permitido crear materiales nanométricos con propiedades electrónicas y ópticas interesantes diferentes de las de su estado general [83]. Recientemente, el interés en el desarrollo de nanocompuestos inorgánicos- orgánicos ha crecido rápidamente por



su amplia gama de usos potenciales en diversos dispositivos. Entre estos materiales, una clase importante son los polímeros conductores como la polianilina (PANI) y polipirrol, entre otros [84]. Más recientemente, se ha reportado que el dopaje con óxidos inorgánicos ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en la PANI permite la modificación de sus propiedades físicas y el desarrollo de nuevos materiales en el campo de la ciencia y la tecnología [9-18]. que tienen propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas únicas que conducen a la amplia gama de aplicaciones tecnológicas en diversos campos, como el blindaje de interferencias electromagnéticas, sensores, recubrimientos de protección contra la corrosión, absorción de microondas, diodos emisores de luz, etc.

### **Rellenos poliméricos**

La PANI se usó con frecuencia como agente de relleno polimérico para mejorar el rendimiento y la aplicabilidad de otros materiales. La preparación, caracterización y aplicaciones de algunos tipos específicos de compuestos de PANI se han revisado ocasionalmente [85], por ejemplo, compósitos de PANI con óxidos metálicos y metaloides, metales (Au, Pt, Pd, Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Ta, Zn, Mn, Zr, Ce, Bi, Al), nanopartículas (NP), nanotubos de carbono (CNT) poseen propiedades mecánicas, eléctricas y estructurales únicas debido a la efecto combinado y a la incorporación cercana entre PANI y estos compuestos inorgánicos a nivel molecular y atómico [86].

Las nanopartículas de óxido de cerio se han utilizado en muchas aplicaciones industriales, como catalizadores, agentes de pulido de semiconductores y aditivos completos, y se están estudiando para muchas otras, como electrodos, electrolitos, antioxidante, absorbentes de UV, así como pigmentos funcionales [87]. Actualmente, hay un interés creciente en la aplicación potencial del óxido de cerio en la protección contra la corrosión de los metales debido a que en algunos trabajos



han demostrado su efectividad, pero hasta ahora el mecanismo de inhibición de la corrosión no ha sido completamente comprendido [88].

Sharmila et al. demostraron que el óxido de cerio muestra una buena eficiencia como inhibidor de la corrosión para el acero en HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [89]. La evaluación de las propiedades de inhibición de nanopartículas de óxido de cerio sometidas a un tratamiento con nitrato de cerio fue estudiada por Montemor et al. [90], en donde añadieron nanopartículas de CeO<sub>2</sub> y iones Ce<sup>3+</sup> como relleno en películas de silano sobre acero galvanizado evidenciando que las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> promueven la estabilización de una película pasiva sobre acero galvanizado.

El ZnO es un material adecuado para fabricar polímeros nanocompuestos debido a su nivel de energía, alta movilidad electrónica y estabilidad ambiental. Por lo tanto, las películas de nanocompuestos de polímero conductor de ZnO en diferentes sustratos han mostrado interesantes propiedades anticorrosivas por su forma de inhibir el proceso de corrosión, actuando como ánodo de sacrificio en la película polimérica [91]. Se han realizado numerosos estudios sobre el uso del compuesto PANI-TiO<sub>2</sub> en la formulación de revestimiento ya que se ha descubierto que la polianilina mejora la propiedad protectora de los recubrimientos por la presencia de este óxido [92], sin embargo, los mecanismos de acción protectora de los compósitos no han sido comprendidos completamente.

### **1.9.3. Mecanismo de protección frente a la corrosión**

El mecanismo más comprobado de protección contra la corrosión mediante una capa de polímero conductor puro se basa en dos aspectos: el efecto de barrera física y la protección anódica. El primero es similar al producido por un revestimiento de pintura que impide que la sustancia corrosiva esté en contacto con el sustrato.

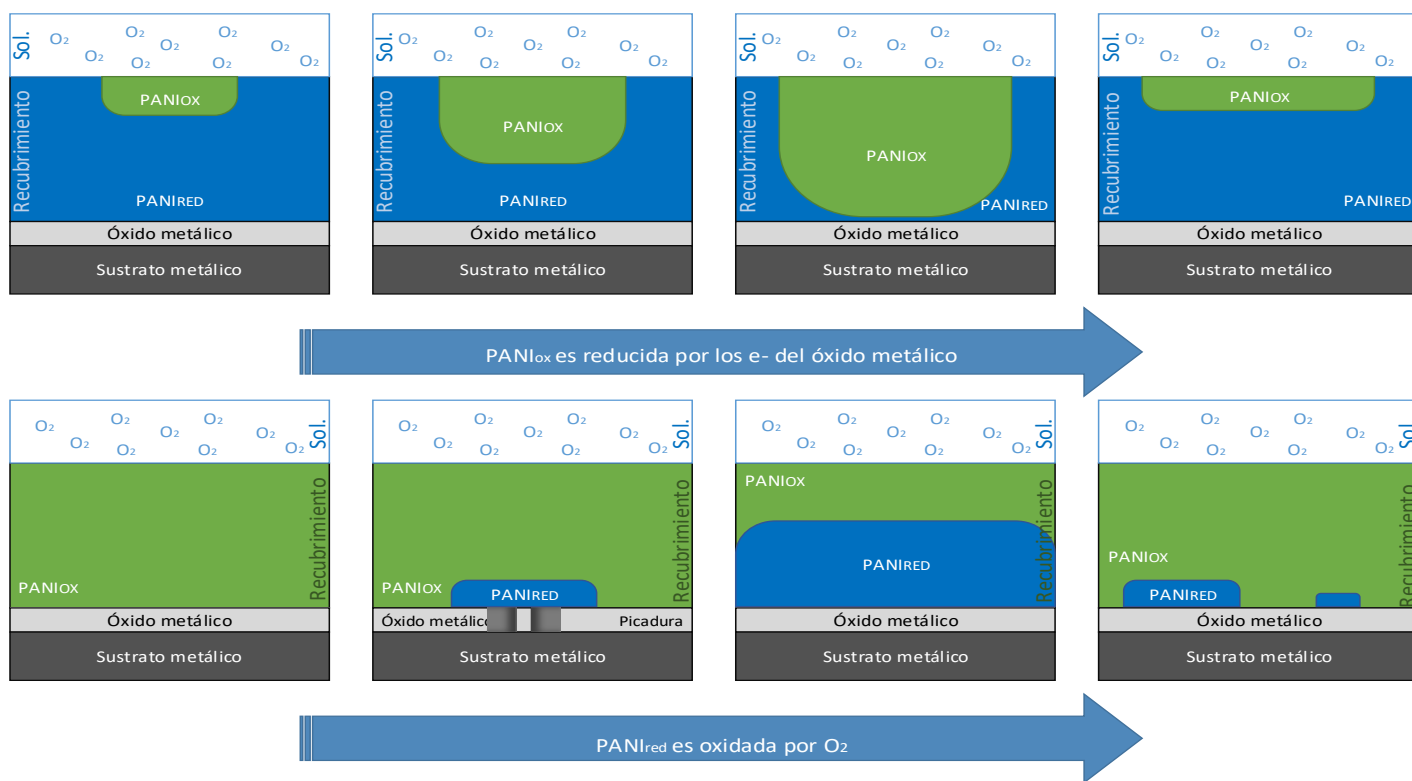
Por lo que respecta a la protección anódica, el polímero conductor funciona como un oxidante para el sustrato metálico, desplazando el potencial hacia el estado



pasivo. Sin embargo, estos dos aspectos no son completamente distintos, ya que, en presencia de un revestimiento de polímero conductor, la corriente máxima en la transición activa-pasiva está limitada por el efecto barrera, y luego el potencial se puede cambiar fácilmente a un potencial más alto en el estado pasivo por la propiedad fuertemente oxidativa del polímero conductor. Por lo tanto, tanto el efecto de barrera como la capacidad oxidativa inducen la protección anódica del sustrato de soporte [93].

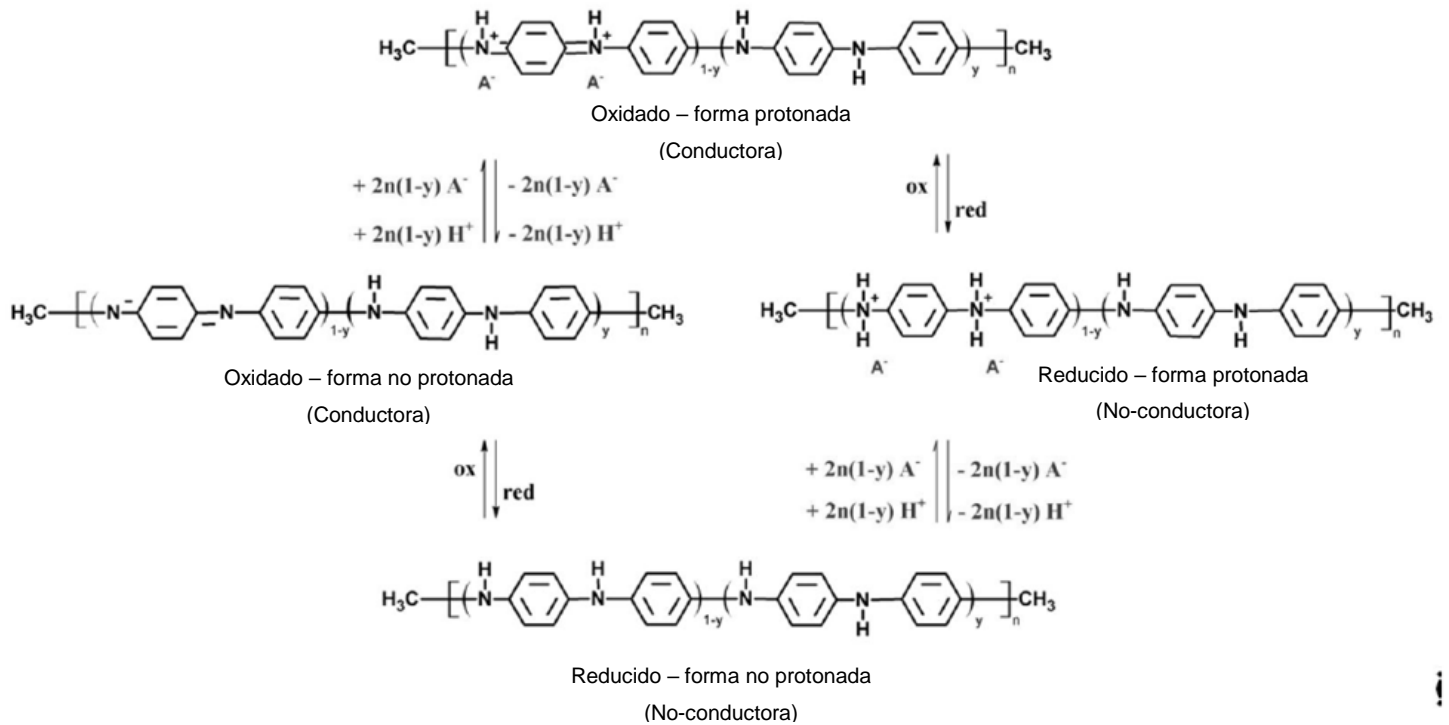
Un esquema propuesto para la inhibición de la corrosión de la PANI en metales activos se relaciona con la oxidación de la PANI por el  $O_2$  a una forma parcialmente oxidada y conductora. El polímero oxidado actúa como un catalizador entre  $O_2$  y la superficie del metal, eliminando electrones del sustrato metálico y formando una capa de óxido pasivo. Kilmartin utilizó la PANI y la Poli (metoxianilina) para proteger al acero inoxidable [94]. Mantuvo que la PANI no puede permanecer en un estado parcialmente oxidado en hierro puro en soluciones ácidas, ya que la velocidad a la que los electrones pasan a la PANI debido a la corrosión del metal es mayor que la velocidad a la que el polímero conductor puede ser oxidado por el  $O_2$ . Sin embargo, incluso en un estado predominantemente reducido, cualquier unidad de polianilina cargada positivamente puede eventualmente pasar su carga al sustrato, formando una capa de óxido de hierro pasivante que sirve para reducir la velocidad de corrosión. En presencia de cloruro, con mayores tasas de corrosión, la carga generada dentro de la película del polímero por la acción del  $O_2$  no siempre se produce lo suficientemente rápido como para reparar la película pasiva a la velocidad a la que se descompone bajo la influencia de los iones cloruro. En este caso, hay más material catalítico disponible para pasivar al metal y más tiempo el sistema permanece protegido antes del inicio de la corrosión por picadura. Por lo tanto, existe una competencia entre la polianilina que se oxida con el  $O_2$  disuelto y el metal subyacente que utiliza la carga de polianilina para mantener una película de óxido pasivo como se muestra en la Figura 14.





**Figura 14.** Esquemas propuestos para la inhibición de la corrosión de la polianilina en metales activos en soluciones de cloruro.

La mayoría de los estudios sobre protección contra la corrosión por PC informan sobre la forma dopada del polímero, donde se incorpora un anión (ion dopante) en la oxidación, y se libera al reducirse. El ion dopante tiene un papel importante en el control de los mecanismos de corrosión. Cuando la oxidación del metal y la reducción del polímero causan un daño en el recubrimiento, el recubrimiento puede liberar un ion dopante especial con función de inhibición que detiene o ralentiza la corrosión (Figura 15) [96]. Si el anión se libera como consecuencia del proceso de intercambio aniónico, puede funcionar como una barrera física para evitar la penetración de iones agresivos o para inhibir la reducción de oxígeno.



**Figura 15.** Reacciones entre las diversas formas de PANI oxidadas y reducidas, protonadas y no protonadas [137].

En el presente estudio se analizará el efecto de la adición de rellenos poliméricos a base de óxidos metálicos de zinc, cerio y titanio a la matriz polimérica de polianilina, en la cual se busca reducir el tamaño de partícula de los óxidos mencionados para analizar sus contribuciones en las propiedades anticorrosivas que ofrece el polímero a las superficies metálicas cuando se integra a un recubrimiento base de resina alquídica en condiciones de pH ácido y neutro.



## CAPÍTULO II

### 2. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen los materiales, metodología de síntesis y técnicas de caracterización elemental, morfológica y estructural, estabilidad térmica y comportamiento electroquímico del recubrimiento a base de polianilina y óxidos metálicos.

#### 2.1. Materiales y reactivos

Se empleó acero al carbón AISI 1018 en placas de 5"x 3"x 1/8" de largo, ancho y espesor respectivamente, cuya composición química nominal se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición química nominal del acero al carbón AISI 1018

<b>Elemento</b>	<b>Carbono</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Silicio</b>	<b>Fósforo</b>	<b>Azufre</b>	<b>Hierro</b>
<b>(%)</b>	0.15 -0.2	0.6 a 0.9	n/a	0.04	0.05	Balance

Toda la información relevante de los reactivos empleados en este trabajo se presenta en la Tabla 2, donde se menciona la función de cada uno de ellos.



**Tabla 2.** Información de los reactivos y características

Nombre	Fabricante	Grado	Pureza	Función	Fórmula condensada
Anilina	Aldrich	Reactivo	≥ 99.5%	Monómero	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
Ácido clorhídrico	Fermont	Reactivo	37%	Dopante	HCl
Persulfato de amonio	Fermont	Reactivo	99.7%	Oxidante	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
N-metil-2-pirrolidona	Aldrich	Reactivo	99.5%	Solvente	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO
Óxido de cerio	Aldrich	Reactivo	99.9%	Dopante	CeO <sub>2</sub>
Óxido de zinc	Aldrich	Reactivo	99.9%	Dopante	ZnO
Óxido de titanio	Aldrich	Reactivo	99.8%	Dopante	TiO <sub>2</sub>

## 2.2. Síntesis química de polianilina

### 2.2.1. Síntesis por mezcla rápida

Para llevar a cabo la síntesis se seleccionó la relación del monómero/agente oxidante en 1:1. Se preparó una solución de HCl 1 M + C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N (anilina) 0.5 M (solución dopante) y otra de HCl 1 M + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.05 M (solución oxidante). Ambas soluciones se mantuvieron en agitación durante 30 minutos. Posteriormente se procedió a la polimerización y para ello bajo condiciones de agitación, a la solución de anilina 0.5 M se le agregó la solución oxidante de persulfato de amonio 0.5 M.



La formación del polímero se verificó visualmente al observar un vire en el color de la solución pasando de una solución incolora a un verde esmeralda, lo cual ocurrió durante los primeros 15 minutos de iniciada la reacción. La reacción se dejó transcurrir durante 6 horas con el fin de asegurar la formación y crecimiento de la cadena polimérica manteniendo la agitación constante y la temperatura entre 0-5 °C.

Para la síntesis de la polianilina con los óxidos metálicos, a la solución que contiene el monómero de anilina se le agregó directamente 1 g del óxido (ZnO, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>) prolongando el tiempo de agitación de 30 minutos a 120 minutos para disolverlo completamente. Acto seguido, a la solución del monómero se le agregó la solución oxidante para así dar inicio a las reacciones de polimerización. Las siguientes etapas del proceso no se modificaron.

### **2.2.2. Lavado del producto de síntesis**

Concluido el proceso de polimerización, la polianilina en solución se dejó reposar durante 24 horas en el reactor a fin de que se sedimentara todo el producto. Posteriormente se tomó una alícuota de 10 ml del fondo de la solución y se colocó en un tubo de centrifuga para retirar oligómeros y el sobrenadante de la polimerización. Esta alícuota se empleó para realizar el estudio microestructural de la anilina sintetizada.

La purificación se llevó a cabo con un sistema de filtrado al vacío compuesto por un embudo Büchner, un matraz Kitasato, sistema de vacío y papel filtro Whatman™ 602H. Una vez encendida la bomba de vacío se vertió la solución decantada sobre el embudo y se dejó drenar completamente la solución y se procedió a realizar lavados con una solución de HCl 1 M por 4 ocasiones con el fin de eliminar oligómeros y reactivos que no hubiesen reaccionado durante la síntesis. Posterior, se lavó con agua desionizada y finalmente con acetona. La torta de polímero depositada sobre el papel filtro se colocó en un crisol para proceder a su



secado en una mufla durante 24 horas a una temperatura de 60°C con objeto de eliminar toda la humedad contenida en él. Transcurrido el tiempo de secado se pulverizó en un mortero a fin de obtener un polvo muy fino.

### 2.3. Reducción de tamaño de partícula

A fin de reducir el tamaño de partícula de los óxidos metálicos a emplear en este trabajo, se recurrió al método de molienda mecánica de alta energía. Inicialmente los rellenos contaban con los tamaños de partícula que se muestran en la Tabla 3. La reducción del tamaño de los óxidos se llevó a cabo en un molino de alta energía SPEX™ 8000M Mixer/Mill (~1080 RPM).

**Tabla 3.** Óxidos metálicos y tamaños de partícula

<b>Compuesto</b>	<b>Pureza</b>	<b>Partícula</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Grado</b>
<b>ZnO</b>	99.9 %	<5 µm	Aldrich	Reactivo
<b>CeO<sub>2</sub></b>	99.9 %	<5 µm	Aldrich	Reactivo
<b>TiO<sub>2</sub></b>	99.8 %	<5 µm	Aldrich	Reactivo



El diseño de molienda se basó en dos tiempos de 5 y 10 horas, respectivamente. Las condiciones fijadas se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Condiciones de molienda

<b>Condiciones de molienda</b>	
<b>Tiempo</b>	5 y 10 horas
<b>Agente de control</b>	Isopropanol
<b>Tipo de bolas</b>	Óxido de zirconia
<b>Tamaños iniciales</b>	5 y 10 mm
<b>Relación óxido/bolas</b>	1:4

Se pesaron 6 g de cada óxido y (de acuerdo a la relación O/B) 24 g de bolas (4 de 10 mm y el resto de 5 mm) de zirconia fueron lavadas con acetona para eliminar grasa y polvo que pudiera contaminar la molienda. El contenedor de molienda, de igual forma, se lavó con acetona y se dejó secar durante 3 h. Del agente de control, se midió un volumen de 0.76 ml correspondiente al 10 % en peso del óxido a moler.

La preparación del contenedor se realizó en una atmósfera controlada de nitrógeno dentro de una bolsa de guantes Atmosbag de Aldrich®. Se hizo vacío 7 veces alternando con inyección de gas inerte entre cada proceso para eliminar el oxígeno dentro de la bolsa. Logrado el objetivo, cada uno de los elementos se introdujeron dentro del contenedor el cual se selló dentro de la bolsa. Posteriormente a la preparación del contenedor, éste se colocó en el molino y se dio inicio a la reducción del tamaño de partícula.



## 2.4. Preparación superficial de los sustratos

La superficie de los sustratos se preparó de la siguiente manera:

- Las placas de acero AISI 1018 se sometieron a una limpieza por el método de Sandblast, de acuerdo a la norma SSPC al grado SSPC 5, que corresponde a limpieza con abrasivo a metal blanco, con objeto de proporcionarles un buen perfil de anclaje para la adherencia del recubrimiento. Después de la limpieza superficial, las placas se lavaron con agua y acetona y se almacenaron en un desecador.

Acto seguido a la preparación superficial de las placas, éstas se sometieron al proceso de aplicación del recubrimiento polimérico como se detallará en el siguiente punto.

## 2.5. Aplicación de recubrimientos

Las técnicas de aplicación de recubrimientos en solución permiten la deposición de películas a presión atmosférica con un costo mínimo de equipo. En este trabajo se optó por la aplicación de un recubrimiento líquido que requiere un procesamiento adicional para eliminar el disolvente y producir la fase deseada.

Este método implica la aplicación de una solución de recubrimiento, que luego se distribuye, suaviza y adelgaza a través de la superficie del sustrato con una cuchilla. Durante el perfilado el espesor de la película se controló mediante el espacio entre la cuchilla y el sustrato. Para este propósito se empleó un aplicador micrométrico Elcometer® 3570 que se rige bajo las normas ASTM D 3022 y ASTM D 823. Para ellos se procedió de la siguiente manera:

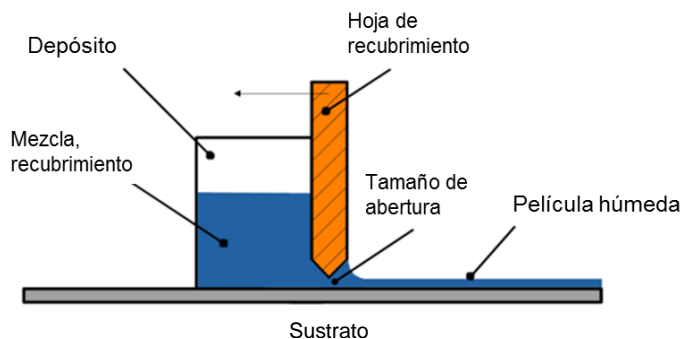
- La tinta del recubrimiento se preparó con 7 g de resina alquidámica comercial COMEX® 100 mezclado con el 3.5 % en peso del polímero y sus compósitos,





la cual se mezcló con una varilla de vidrio hasta homogenizar la solución añadiendo 1 ml de adelgazante comercial, Thinner estándar COMEX® y posteriormente se llevó a baño ultrasónico durante 10 minutos para desgasificar la mezcla y eliminar las burbujas de aire.

- La solución viscosa obtenida se vertió en el depósito del aplicador micrométrico, en el cual previamente se había seleccionado el espesor de película húmeda deseado, y se corrió sobre el sustrato dejando una película homogénea sobre éste como se muestra en la Figura 16. Posteriormente, el sustrato se llevó a calentamiento por 24 horas en una estufa a temperatura de 60°C para eliminar el solvente dejando como resultado una película seca de espesor uniforme.



**Figura 16.** Esquema de aplicación de recubrimiento con aplicador micrométrico.



## 2.6. Técnicas de caracterización

A continuación, se describen los métodos empleados para la caracterización del polímero y los recubrimientos obtenidos.

### 2.6.1. Determinación del peso molecular viscosimétrico

Para la determinación del peso molecular promedio viscosimétrico, se prepararon soluciones 0.002, 0.004, 0.006 y 0.009 g cm<sup>-3</sup> en 10 ml de N-metil-2-pirrolidona. Las viscosidades reducidas de estas muestras se determinaron utilizando un viscosímetro Oswald, sabiendo que la viscosidad reducida depende del peso molecular del polímero, esta se sustituyó en la Ecuación de Mark y colaboradores para determinar el peso molecular promedio del compuesto (Ec. 3).

$$[\eta] = K(M)^a \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $M$  es el peso molecular promedio,  $K$  y  $a$  son constantes. Para este caso,  $K= 1.95 \times 10^{-6}$  y  $a= 1.36$  [138].  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca también llamada número viscosimétrico o índice de Staudinger, el cual está relacionado a otras cantidades como lo son la viscosidad relativa, la viscosidad específica y la viscosidad reducida.

Como se mencionó en el apartado anterior, se prepararon las soluciones y se mantuvieron en un baño ultrasónico para dispersar completamente el polímero y evitar aglomeraciones. Inicialmente se hizo la medición de la viscosidad de la solución base, que fue la N-metil-2-pirrolidona, la cual se hizo pasar por el tubo capilar durante 4 ocasiones tomando como resultado final el promedio de estos registros. Para las soluciones concentradas del polímero se hizo el mismo procedimiento. La prueba se realizó con el tubo capilar dentro de un baño de temperatura constante, el cual mantuvo todo el sistema a 25°C durante todas las



mediciones. En cada medición, después del vaciado de la solución en el capilar, se esperaron 10 minutos para que el volumen añadido al sistema estuviera en equilibrio térmico y alcanzara los 25°C.

Finalmente, a partir de los registros obtenidos y considerando las ecuaciones 4, 5 y 6 se determinó la viscosidad intrínseca, la cual se sustituyó en la ecuación de Mark et al, (Ecuación 3), para obtener el peso molecular promedio viscosimétrico.

Viscosidad relativa	$\eta_{rel} = t/t_s$	Ec. 4
---------------------	----------------------	-------

Viscosidad específica	$\eta_{sp} = (t/t_s) - 1$	Ec. 5
-----------------------	---------------------------	-------

Viscosidad reducida	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$	Ec. 6
---------------------	----------------------------	-------

### 2.6.2. Espectrofotometría UV-VIS

Los espectrogramas se obtuvieron en el rango de 200 a 900 nm en un espectrómetro marca PerkinElmer® modelo Lambda 35, con celdas apareadas de sílice con una longitud de paso óptico de 1 cm.

Las muestras se prepararon disolviendo 0.001 g de polímero en 10 ml de agua desionizada y posteriormente se llevaron a baño ultrasónico con el objetivo de disolverlo completamente en la solución. Después de la agitación ultrasónica, la solución se dejó reposar por 4 horas con el fin de sedimentar el polímero no disuelto.

El sobrenadante se extrajo y fue el que se ocupó en las mediciones, ya que el exceso de polímero en solución podría afectar las mediciones del espectro.



### **2.6.3. Espectrofotometría FTIR**

El análisis de las muestras se realizó en un espectrómetro de la marca Perkin Elmer® Modelo System 2000 en un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al IR medio. Las muestras se prepararon con el método de la pastilla de KBr, el cual se realiza dispersando un poco del polvo del polímero sobre KBr de grado espectroscópico, seguido por su compactación para la obtención de la pastilla que se introduce en el equipo para poder hacer la medición.

### **2.6.4. Difracción de Rayos X**

Se obtuvieron difractogramas de los polímeros en polvo mediante un difractómetro de Rayos X marca Bruker, modelo Focus D8 que cuenta con una fuente de radiación de cobre ( $K\alpha=1.54055 \text{ \AA}$ ), las mediciones se realizaron en el rango  $2\Theta$  de 10 a 90° a una velocidad de barrido de 4° por minuto.

### **2.6.5. Análisis térmico. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial**

La estabilidad térmica de los polímeros obtenidos se determinó con un analizador térmico de la marca NETZSCH®, Modelo STA 2500 REGULUS. El rango de temperatura analizado fue de 25 a 700°C en una atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

### **2.6.6. Análisis morfológico. Microscopía electrónica de barrido**

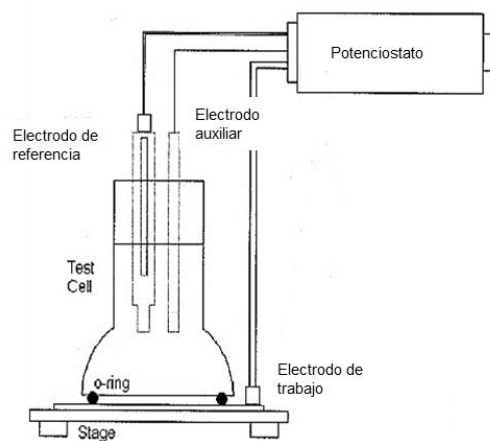
A fin de obtener la morfología de los polímeros sintetizados, las muestras se analizaron en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución de la marca JEOL, Modelo JSM-6701 F. Las condiciones de trabajo empleadas fueron 5 y 10 kV como voltaje de aceleración y 20,000 y 50,000 aumentos en la magnificación.



Una gota de la muestra en estado líquido, se colocó sobre la cinta conductora de grafito pegada al portamuestras y se dejó evaporar el solvente, una vez eliminado todo el solvente, se introdujeron a la cámara del microscopio para su análisis. Para el análisis composicional se realizaron mapeos generales de la muestra y obtuvieron EDS.

### 2.6.7. Caracterización electroquímica

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron con exposición de las muestras en soluciones de NaCl 3.5 % y HCl 0.1 M. Para las probetas en placa se empleó una celda plana de la marca Gamry modelo PTC1 Paint Test Cell ilustrada en la Figura 17.



**Figura 17.** Celda electroquímica plana para evaluación de recubrimientos.

El tipo de electrodo de referencia empleado fue de calomel saturado cuyo potencial con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) es de +0.241 V. El contraelectrodo empleado en las mediciones fue el de grafito. Todos los ensayos



electroquímicos se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato de la marca Autolab modelo PGSTAT302N conectado a una PC para el control y adquisición de datos.

#### **2.6.7.1. Extrapolación de Tafel**

Se obtuvieron curvas de polarización potenciodinámicas del material estudiado de acuerdo a la norma ASTM G5. Este ensayo se realizó mediante la imposición de un potencial eléctrico dado entre la probeta y el electrodo de referencia de calomel saturado, que genera un paso de la corriente entre la probeta y el contraelectrodo.

El potencial impuesto fue de  $\pm 250$  mV sobre el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) con una velocidad de barrido de  $v = 60$  mV/min.

#### **2.6.7.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica**

Se utilizó el mismo montaje que para las técnicas de polarización lineal y Tafel. Se aplicó un barrido de frecuencias de 100 000 Hz a 0.01 Hz, mediante la imposición de un potencial eléctrico de tipo sinusoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia con una señal de amplitud de 10 mV con respecto al potencial a circuito abierto.



## CAPÍTULO III

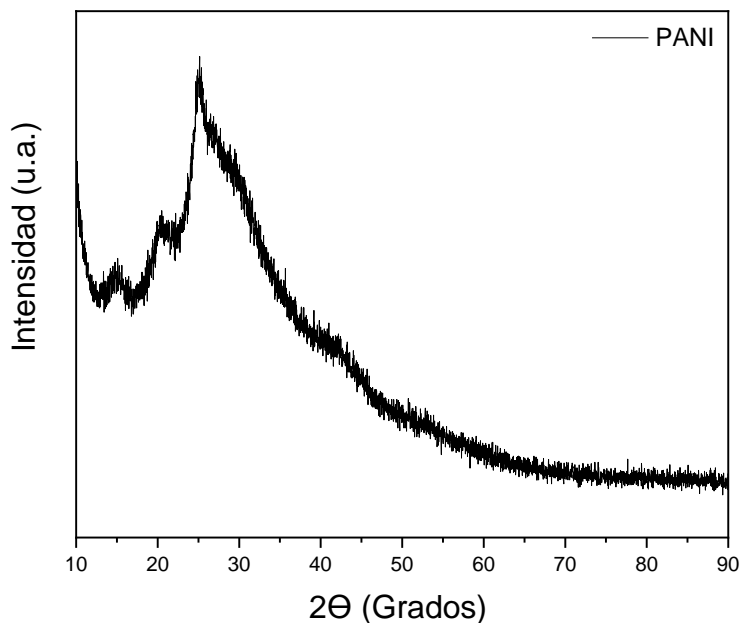
### 3. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización y pruebas experimentales, iniciando con la correspondiente a la polianilina y posteriormente a la polianilina con la incorporación de los óxidos en la matriz.

#### 3.1. Caracterización de la Polianilina

##### 3.1.1. Difracción de Rayos X

En la Figura 18 se muestra el difractograma obtenido de la polianilina sintetizada.



**Figura 18.** Difractograma de rayos X de la polianilina.



En el espectro de DRX, la PANI mostró picos de reflexión nítidos en  $2\theta$  a 14.83, 20.29 y 25.01°, que representan los planos cristalinos (011), (100) y (110), respectivamente (Tabla 5). El pico en  $2\theta \sim 14^\circ$  indica que la PANI se encuentra en su estado de oxidación de emeraldina altamente dopada, el pico centrado en  $2\theta \sim 20^\circ$  puede atribuirse a la periodicidad paralela a la cadena del polímero, mientras que el pico en  $2\theta \sim 25^\circ$  puede ser causado por la periodicidad del arreglo atómico en la cadena del polímero [97].

**Tabla 5.** Ángulos de difracción y porcentaje de cristalinidad,  $X_c$  %, de la polianilina

PANI		
Ángulo $2\theta$	( h k l )	$X_c$ (%)
14.83	011	5.56
20.29	100	
25.01	110	

A partir del difractograma obtenido de la polianilina, se realizó el cálculo de su cristalinidad haciendo uso de la Ecuación 7. Para ello, se trazó una línea base y se diferenciaron dos zonas: la región cristalina ( $I_c$ ), representada por los picos y la región amorfa ( $I_a$ ), representada por el resto del difractograma; ambas regiones fueron integradas en el espacio  $2\theta$ . A partir de las áreas de los picos integrados ( $I_c$ ,  $I_a$ ), la relación  $X_c / X_a$  se puede calcular a partir de  $X_c / X_a = 1.8 (I_c / I_a)$ . Un factor Ryland de 1.8 es adecuado para polímeros semicristalinos [98].

$$X_c (\%) = 100 - \frac{100}{(1 + X_c / X_a)} \quad \text{Ec. 7}$$

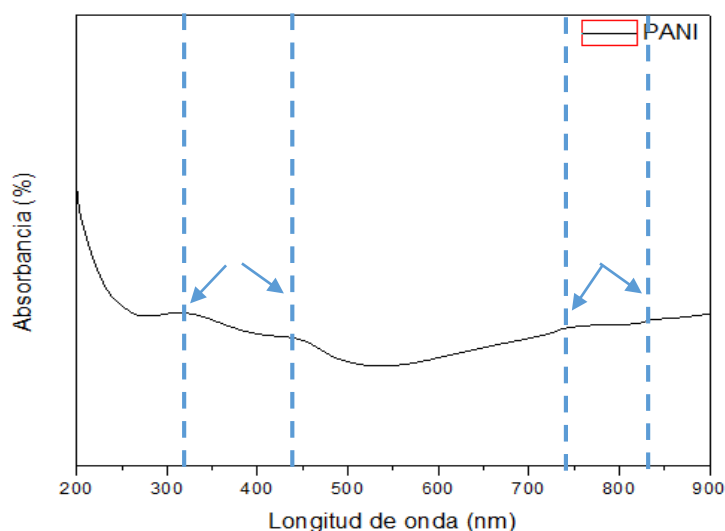




El porcentaje de cristalinidad para la polianilina fue de 5.56 % y su región amorfa de 94.44 %. El valor de cristalinidad es bajo comparado con algunos reportados en la literatura: Hichem et al [99], cuyos valores de cristalinidad llegan a 9.64 % para la PANI-EB sintetizada en HCl. Sin embargo, para la PANI sintetizada en ácido poliitacónico alcanza un valor de 2.03 % en el arreglo periódico de las cadenas poliméricas [100].

### 3.1.2. Espectrofotometría UV-VIS

En la Figura 19 se muestra el espectro de absorción UV-VIS de la polianilina suspendida en agua desionizada.



**Figura 19.** Espectro de absorción de la polianilina.

El espectro muestra cuatro picos característicos que están a ~ 319, 445, 750 y 832 nm, los cuales se encuentran asignados a fenómenos bien identificados. El pico a 319 nm surge de la transición electrónica dentro de los segmentos bencenoides, mientras que los picos de absorción a 445 nm, 750 nm y 832 nm se



originan por las vibraciones de las especies catiónicas cargadas conocidas como polarones [101].

En la Tabla 6 se definen las asignaciones a los dos grupos de interacciones características que aparecen en el polímero, donde al primer grupo se le denomina G1 que corresponde al surgimiento de la transición electrónica dentro de los segmentos bencenoides y al segundo G2 que se origina a partir de los polarones. La banda de absorción en la región UV se atribuye a la cadena de los núcleos aromáticos y corresponde a las transiciones  $\pi-\pi^*$  y la banda de absorción que aparece en la región visible, atribuida a una interacción entre los núcleos bencénicos y la estructura de quinona di-imina [102].

**Tabla 6.** Asignación de las interacciones en la polianilina

PANI	
Posición del pico	Asignación
320-360 nm	$\pi - \pi^*$
400-460 nm	Polarón- $\pi$
745-835 nm	Transiciones $\pi$ - polarón

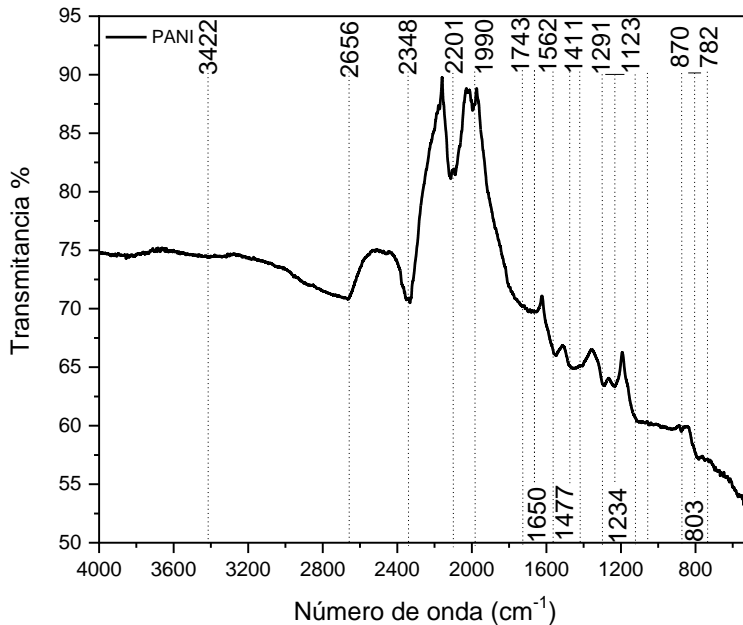
La primera región comprendida entre 320-360 nm, como se mencionó anteriormente, se encuentra relacionada a la transición electrónica  $\pi-\pi^*$  dentro de los segmentos bencenoides y quinoides. La protonación de la cadena principal de la polianilina, así como la transición polarón- $\pi$  corresponde a las longitudes de onda comprendidas entre 400-460 nm. Y, por último, la tercera región entre 780-835 nm, se conoce como banda de polarón, dado que esta confirma la formación de los polarones o defectos de carga que son los responsables de la conducción. Esta



banda representa la transición enlace  $\pi$ -polarón de la estructura quinoide, y se encuentra relacionada del mismo modo con el salto electrónico de los polarones entre las cadenas del polímero. De acuerdo con Tursun et al [103], los picos en las regiones de 320-360 y 745-835 nm están relacionadas al nivel de dopaje y a la formación del polarón. Según la investigación anterior, el alcance del dopaje puede estimarse aproximadamente a partir de los espectros de absorción de la polianilina, en los cuales la relación de absorbancias a 745–835 nm ( $\pi$  – polarón) y 320–360 nm (transición  $\pi$  –  $\pi^*$ ) indican el nivel de dopaje de polianilina conductora [104]. Los resultados indican que la PANI permanece en su estado dopado y adopta una mezcla de conformaciones en forma compacta y expandida en los compuestos.

### 3.1.3. Espectrofotometría FTIR

En la Figura 20 se muestra el espectrograma IR de la polianilina.



**Figura 20.** Espectrograma IR de la polianilina



Los picos característicos de PANI se asignaron de la siguiente manera: el pico ubicado en  $3422\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los enlaces N-H, los picos en  $2656\text{ cm}^{-1}$  y  $2348\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos de los enlaces C-H, mientras que para los picos de absorción comprendidos en  $2201\text{ cm}^{-1}$  y  $1990\text{ cm}^{-1}$  representan la existencia de los anillos bencenoides. Los picos en  $1743\text{ cm}^{-1}$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=N para la imina. A  $1562$  y  $1477\text{ cm}^{-1}$  fueron atribuibles a los enlaces C=C y C=N en su modo de estiramiento para los anillos de quinooides y benzenoides, respectivamente; los picos a  $1291$  y  $1234\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron al modo de estiramiento del enlace C-N para el anillo bencenoide; mientras que el pico a  $1174\text{ cm}^{-1}$ , que se formó durante la protonación, se asignó a una vibración de flexión en el plano de C-H del anillo quinoide [105]. Los picos entre  $1481\text{ cm}^{-1}$  a  $1440.56\text{ cm}^{-1}$  son debidos al estiramiento C-C en el anillo bencenoide y vibraciones mixtas C-H, la señal en  $1411\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-C en el anillo quinoide y la flexión C-H en el anillo bencenoide, a  $803\text{ cm}^{-1}$  aparece la unión C-H fuera del plano en el anillo de bencenoide y a  $882\text{ cm}^{-1}$  el enlace C-C y C-H en modo de enlace H del anillo aromático. En la Tabla 7 se presentan los picos de absorción característicos del espectro FTIR de la polianilina. Las posiciones de los picos comparados con los reportados en la literatura muestran ligeras variaciones de acuerdo al método y medio de síntesis, así como el dopante. Estas variaciones se ven reflejadas en el desplazamiento del centro del pico. De acuerdo con Lu et al [104], las vibraciones de los enlaces C=C y C=N en modo de estiramiento para los anillos de quinooides y benzenoides respectivamente, son consistentes con la presencia de los anillos de anilina en la estructura y se los identifican en  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1509\text{ cm}^{-1}$  para la PANI sintetizada en ácido canforsulfónico (CSA), mientras que para este método de síntesis en ácido clorhídrico las vibraciones de los enlaces se les encuentra en  $1562$  y  $1477\text{ cm}^{-1}$ .



**Tabla 7.** Asignación de los picos de absorción del espectro FTIR de la polianilina [105, 106, 107]

<b>Picos de absorción característicos obtenidos del espectro FTIR de PANI</b>	
<b>Longitud de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación</b>
<b>3422</b>	<b>N-H</b> Vibración de estiramiento de la imina
<b>2656</b>	<b>C-H</b> Vibraciones de estiramiento simétrico del benceno
<b>2348</b>	<b>C-H</b> Vibraciones de estiramiento asimétrico del benceno
<b>2201</b>	Vibraciones de anillos bencenoides
<b>1990</b>	Vibraciones de anillos bencenoides
<b>1743</b>	<b>C=N</b> Vibraciones de estiramiento de la imina
<b>1650</b>	<b>C=C</b> Vibración de enlace de dienos y polienos
<b>1562</b>	<b>C=O</b> Estiramiento del anillo quinoide, grupos carboxílicos
<b>1477</b>	<b>C=C</b> Estiramiento de anillos benzenoides
<b>1411</b>	<b>C-N</b> Estiramiento del anillo quinoide, <b>C-H</b> plegado del anillo benzenoide
<b>1291</b>	<b>C-N</b> Estiramiento, <b>C-H</b> flexión
<b>1234</b>	<b>C-N</b> Modo de estiramiento para el anillo benzenoide
<b>1174</b>	<b>C-N</b> modo de flexión en plano de anillo quinoide
<b>1166</b>	Vibración de la estructura <b>-N=Q=N</b>
<b>870</b>	<b>C-H</b> Unión fuera del plano en anillo benzenoide
<b>803</b>	<b>C-H</b> Unión fuera del plano en anillo benzenoide
<b>782</b>	<b>C-H, C-C</b> Modo de enlace del anillo aromático



### 3.1.4. Peso molecular promedio viscosimétrico

Las viscosidades reducidas de las muestras de polianilina se determinaron utilizando un viscosímetro Oswald cuyos valores se resumen en la Tabla 8.

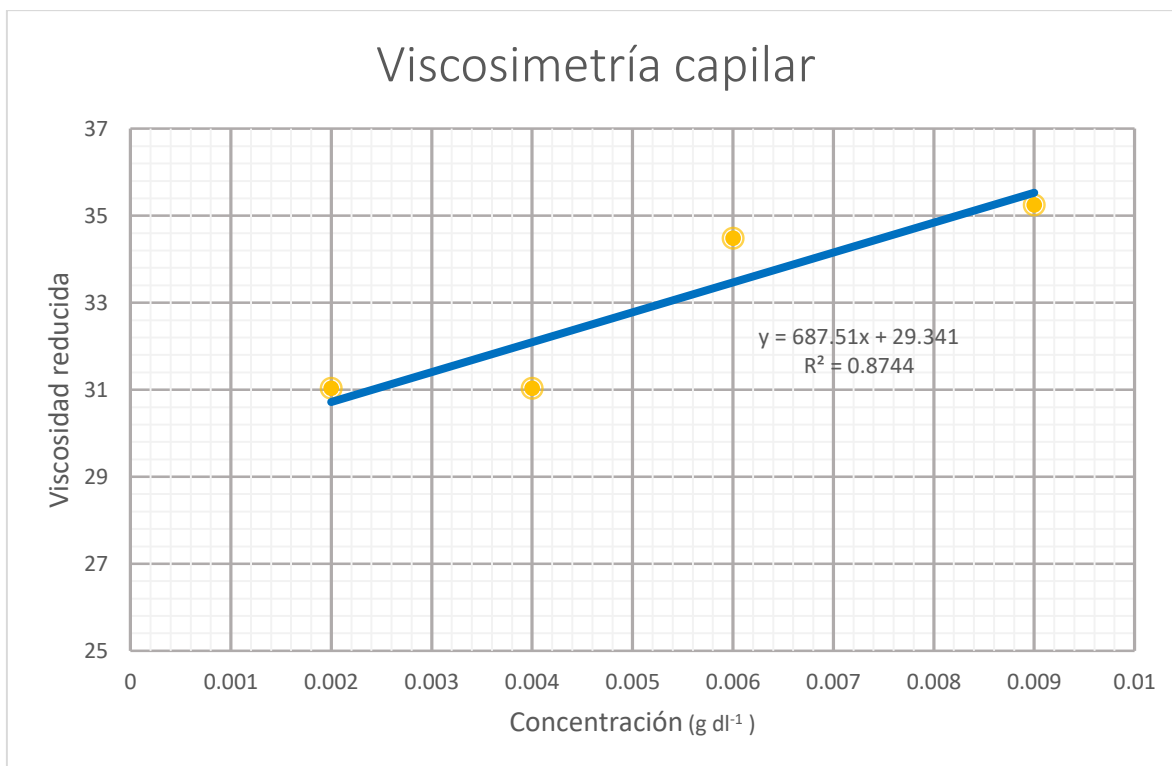
**Tabla 8.** Viscosidades relativa, específica y reducida de la polianilina en N-Metil-2-Pirrolidona.

Concentración (g dl <sup>-1</sup> )	Tiempo NMP-PANI (s)	Tiempo NMP (s)	Viscosidad Relativa	Viscosidad Específica	Viscosidad Reducida (dl g <sup>-1</sup> )
0.002	154	145	1.06	0.06	31.03
0.004	163	145	1.12	0.12	31.03
0.006	175	145	1.21	0.21	34.48
0.009	191	145	1.32	0.32	35.25

La viscosidad reducida se representó gráficamente frente a la concentración de las cuatro soluciones, y una extrapolación lineal a concentración cuando tiende a cero dando un valor de 29.341 como se muestra en la Figura 21.

La viscosidad reducida cuando la concentración tiende a cero fue introducida a la Ecuación (3) de Mark y colaboradores para determinar el peso molecular promedio viscosimétrico del compuesto, dando como resultado un valor de 188,795.4 Da (188.7 KDa) equivalentes a 188,795.4 g g mol<sup>-1</sup> la cual, de acuerdo con Wypych, el polímero se encuentra en el rango de pesos moleculares de la polianilina basado en el método de síntesis y temperatura de fabricación [108].

$$[\eta] = K(M)^a \quad \text{Ec. 3}$$



**Figura 21.** Viscosidad reducida de la polianilina en N-Metil-2-Pirrolidona a 25°C.



### 3.1.5. Análisis termogravimétrico

En la Figura 22 se presenta el termograma obtenido de los polvos de polianilina, en el cual es notoria la existencia de tres eventos de pérdida de peso.

El primer evento (A) de pérdida de peso ocurre entre 25 y 120°C se debe a la pérdida de agua o humedad en el polímero. El segundo evento (B) de pérdida de peso entre 120 y 280°C está relacionado a la liberación de los dopantes inorgánicos (HCl). La etapa (C) comprende la pérdida de peso entre 280 y 490°C la cual es causada por la degradación y descomposición de la cadena principal de la polianilina. En el rango de temperaturas de 490 a 570 °C se puede atribuir a la aceleración de degradación del polímero por la microatmósfera generada a partir de la liberación de los dopantes inorgánicos en la etapa anterior. Finalmente, la región entre 570 a 700°C se atribuye a la carbonización final del polímero [109].

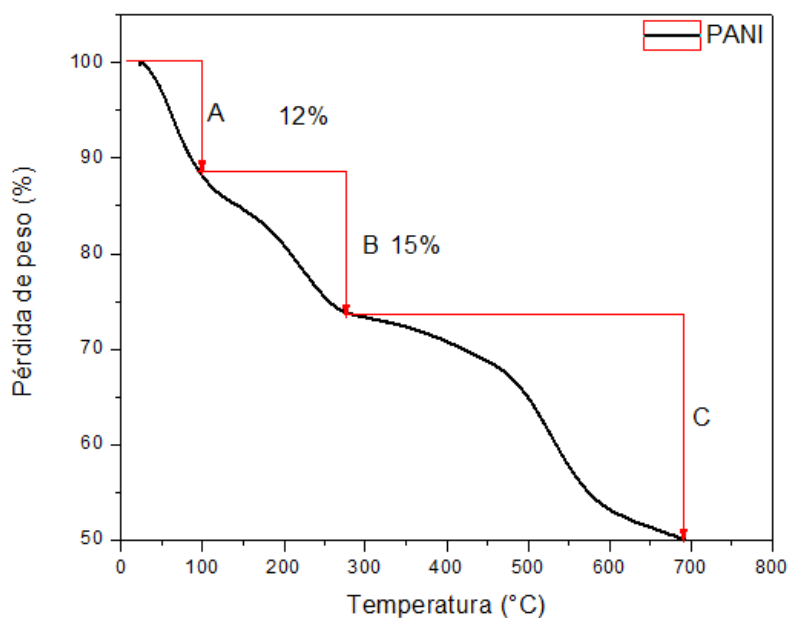


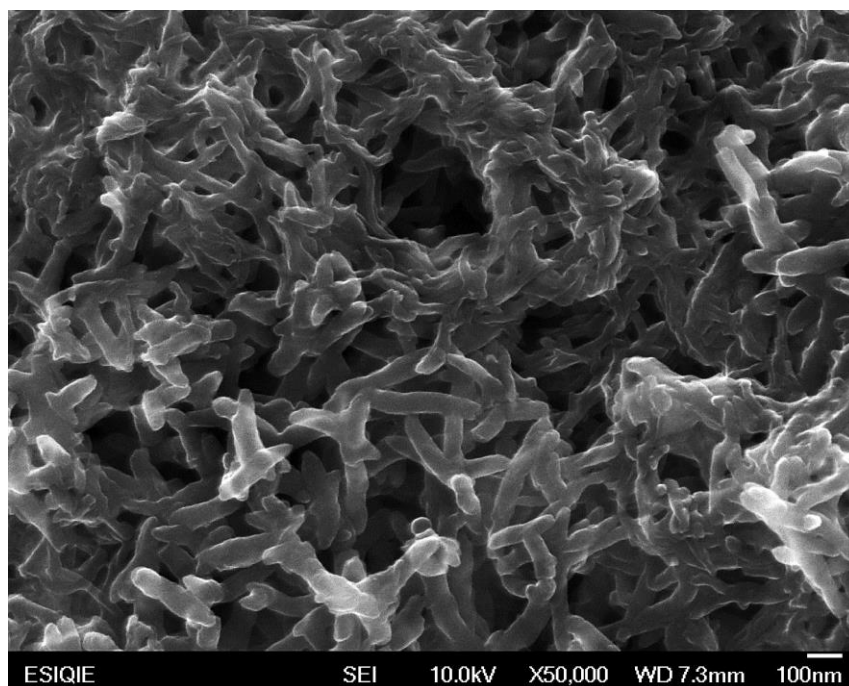
Figura 22. TGA de la polianilina.





### 3.1.6. Análisis morfológico. Microscopía Electrónica de Barrido

En la micrografía que se muestra en la Figura 23 se observa la presencia de nanofibras como producto de la síntesis de la polianilina pura. La muestra observada corresponde directamente al producto de síntesis en estado líquido.

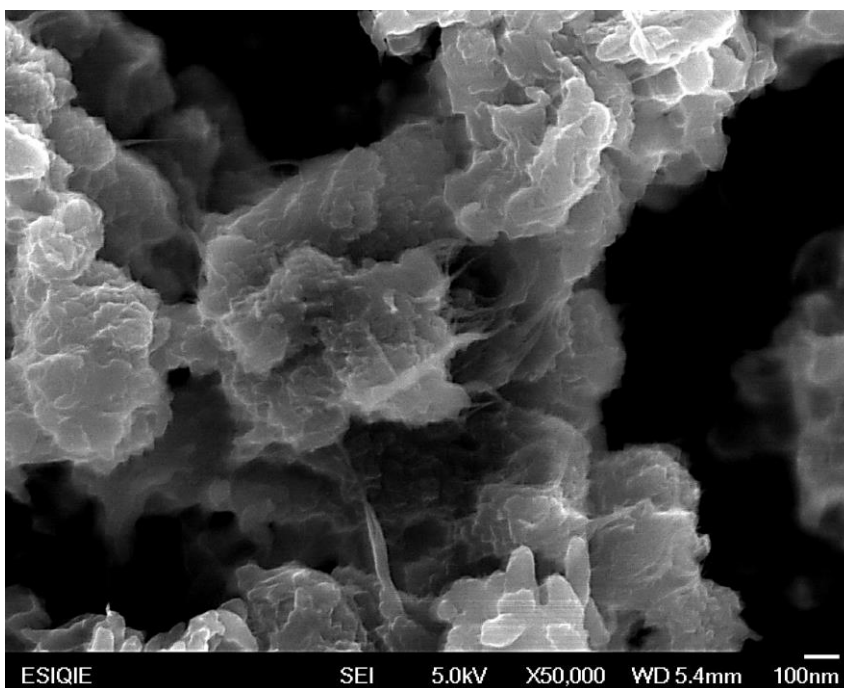


**Figura 23.** Micrografía de la PANI

En contraste, en la Figura 24 se presenta la misma muestra de PANI tomada en estado sólido después del proceso de limpieza y trituración, en donde se deja muy en claro que el proceso de molienda posterior al secado destruye la morfología de las nanofibras, formando una estructura de nanofibras compacta y en algunos casos aglomerada que concuerda con lo planteado por Huang sobre la deformación



de las estructuras por agentes externos y que pueden ser confundidas con el crecimiento secundario de las fibras para formar aglomerados [110].

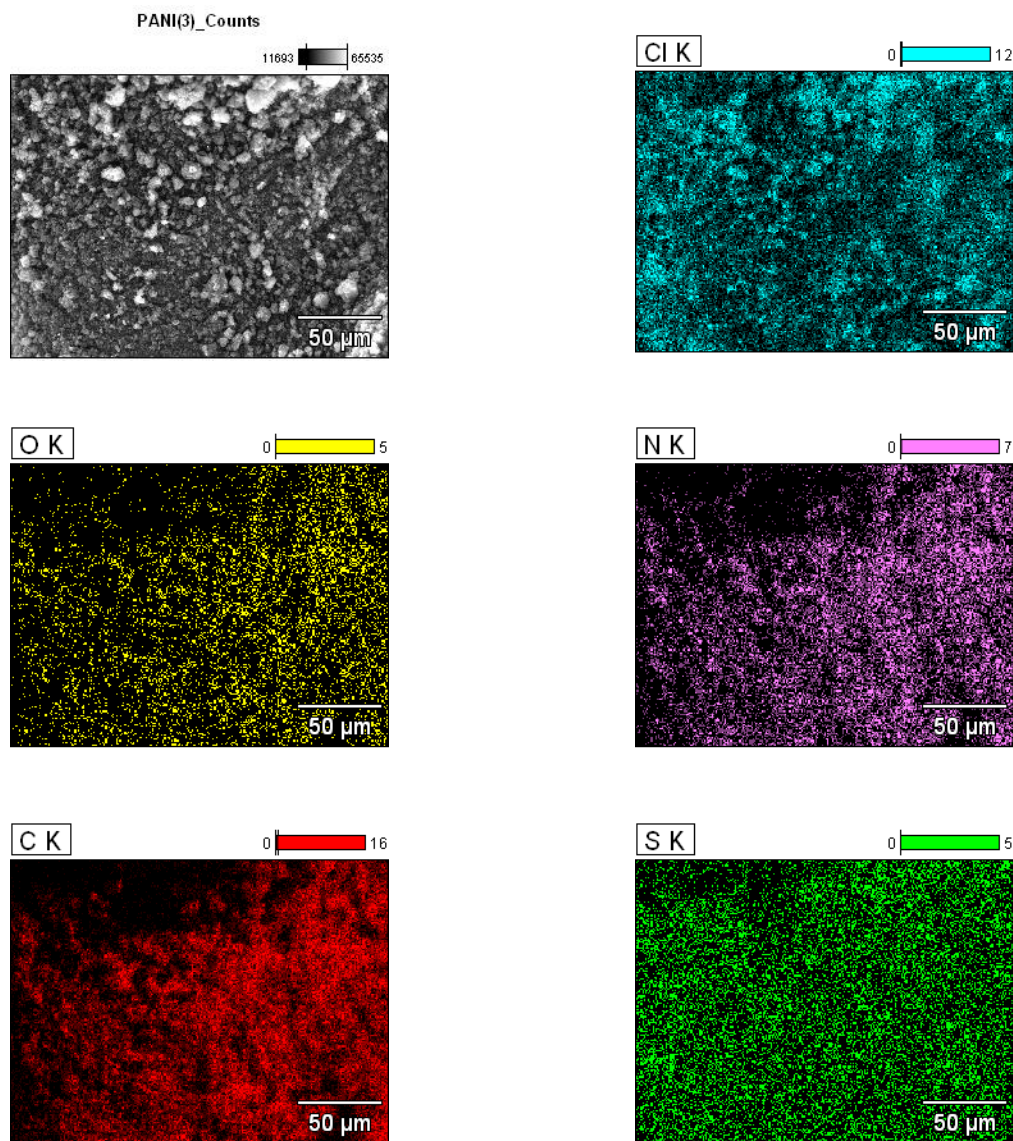


**Figura 24.** Micrografía de la PANI.



### 3.1.5. Análisis composicional. Microscopía electrónica de barrido

Se realizaron mapeos para obtener información sobre la distribución y variación espacial de los elementos. Para la polianilina, tras el procesamiento de imágenes pueden mostrarse los siguientes elementos presentes en la matriz. Figura 25.



**Figura 25.** Mapeos obtenidos por MEB de la polianilina.



Como resultado del microanálisis cualitativo se obtuvo la composición presentada en la Tabla 9 en donde predomina el contenido de carbono al ser un compuesto orgánico, la presencia de cloro es debido al dopaje del polímero en la síntesis para obtener la forma conductora y las trazas de azufre aparecen como remanente del agente oxidante.

**Tabla 9.** Composición elemental de la polianilina

<b>Elemento línea</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Porcentaje atómico (%)</b>
<b>C k</b>	91.42	94.74
<b>N k</b>	3.05	2.71
<b>O k</b>	1.40	1.09
<b>S k</b>	0.25	0.10
<b>Cl k</b>	3.89	1.36
<b>Total</b>	100	100



### 3.2. Molienda mecánica.

#### 3.2.1. Reducción del tamaño de partícula

En la tabla 10 se presentan los valores del tamaño de partícula y porcentaje de cristalinidad de los óxidos metálicos sometidos a molienda mecánica en su estado inicial y después de 5 y 10 horas de molienda.

**Tabla 10.** Reducción del tamaño de partícula

Óxido metálico	Tamaño	Cristalinidad	Tamaño	Cristalinidad	Tamaño	Cristalinidad
	Inicial		5 h		10 h	
	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)
ZnO	46.67	53.89	25.80	42.09	17.70	29.05
CeO <sub>2</sub>	65.34	8.36	28.7	19.14	22.77	18.12
TiO <sub>2</sub>	49.76	25.19	23.17	14.96	14.31	14.38

Los valores del tamaño promedio de partícula se calcularon a partir de los difractogramas de rayos X de los óxidos (Figura 26a, 26b y 26c), de donde se obtuvo para cada uno de los picos de difracción el FWHM (Full Width at Half Maximum) que corresponde al ancho medido a la altura media de cada pico, el cálculo se realizó empleando un ajuste Gaussiano.

El FWHM se introdujo a la ecuación de Scherrer (Ec. 8) para obtener el tamaño promedio de las partículas.

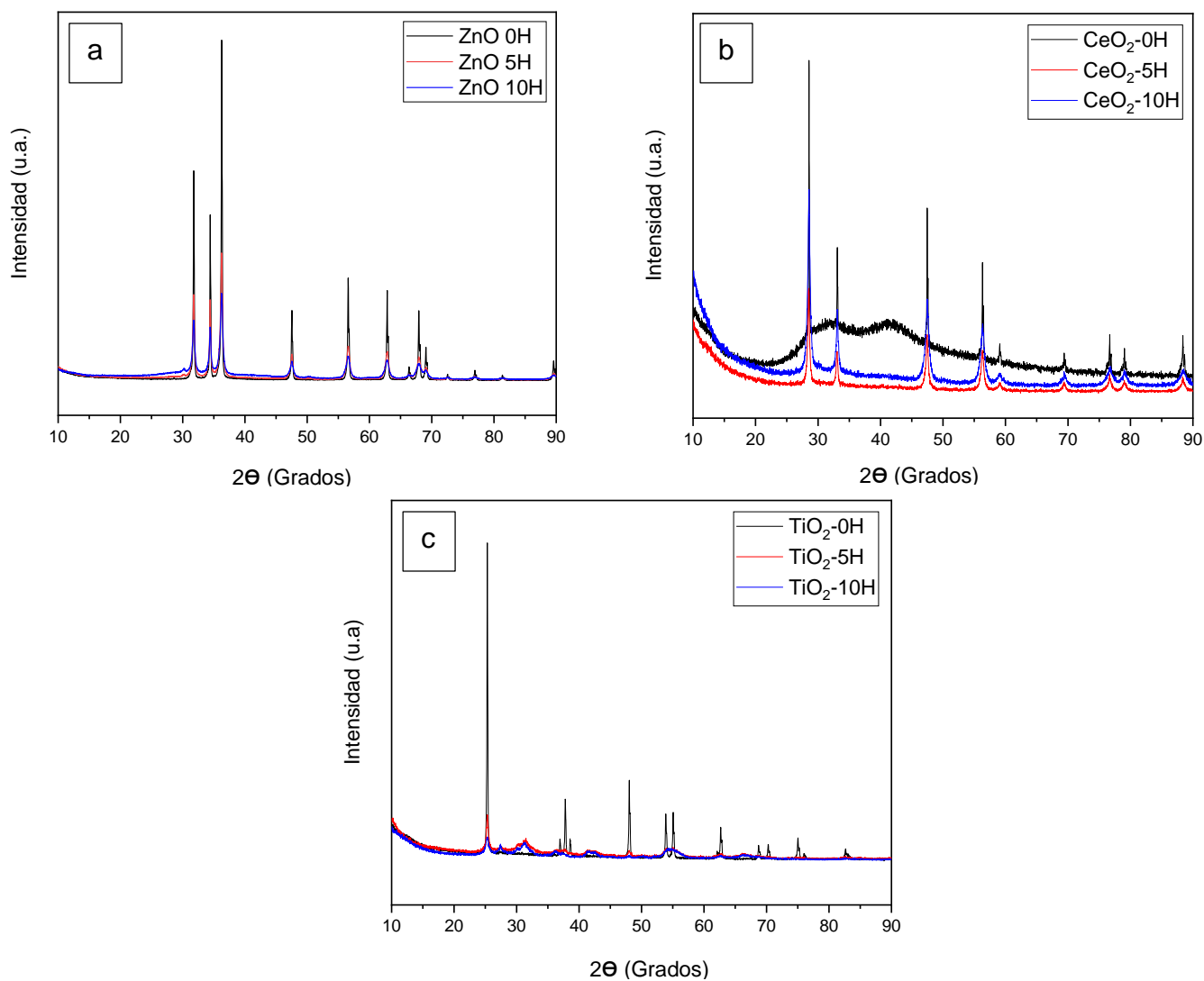
$$Dp = \frac{k\lambda}{(B\cos\theta)} \quad \text{Ec. 8}$$

dónde:  $k=0.94$  y  $\lambda=1.54178$

En las distribuciones de los tamaños de partícula, durante las primeras 5 horas de molienda se logra la máxima reducción de casi el 50 %, mientras que con



la molienda a 10 h se logra un 10 % más comparado con las primeras 5 h. Estos tamaños de cristales son los deseados para el propósito de este trabajo, evaluar el comportamiento dentro de la matriz y su relación de eficiencia frente a la protección contra la corrosión con la disminución del tamaño de partícula.



**Figura 26.** Difractogramas de ZnO (a), CeO<sub>2</sub> (b) y TiO<sub>2</sub> (c).

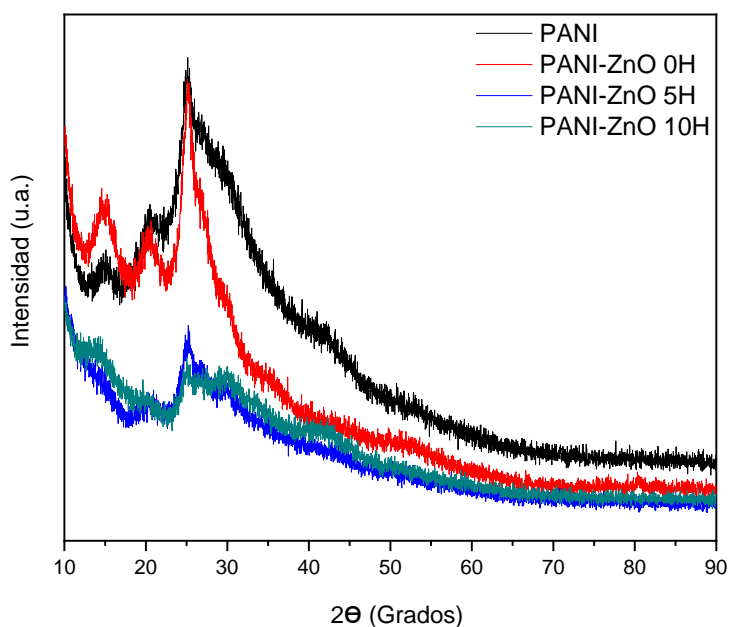


### 3.3. Caracterización de la polianilina compósita

#### 3.3.1. Difracción de Rayos x

##### 3.3.1.1. Polianilina-ZnO

En la Figura 27 se presentan los difractogramas de la polianilina dopada con óxido de zinc con tamaño de partícula en su estado inicial y después de 5 y 10 h de molienda.



**Figura 27.** Difractograma de la polianilina compósita con ZnO.

En los difractogramas se observa una distorsión del espectro de la polianilina tras la adición del óxido metálico a la matriz. Los picos característicos del óxido de zinc no aparecen reflejados, pero si aumenta el porcentaje de cristalinidad como se presenta en la Tabla 11. A medida que se aumenta el tiempo de molienda, los espectros tienden a disminuir la intensidad de los picos de difracción, lo que se puede atribuir a la deformación causada por la molienda de alta energía.



**Tabla 11.** Ángulos de difracción y porcentaje de cristalinidad de la polianilina compósita con ZnO

PANI		Cristalinidad, Xc. (%)			
Ángulo $2\theta$	(h k l)	PANI	PANI-ZnO 0 h	PANI-ZnO 5 h	PANI-ZnO 10 h
15.02	011	5.17	7.26	6.39	6.70
20.54	100				
25.04	110				

La carta de identificación empleada fue la que lleva por código 96-230-0113 de la base de datos abierta de cristalografía (COD-Crystallography Open Database) del software Match! 3 de CRYSTAL IMPACT.

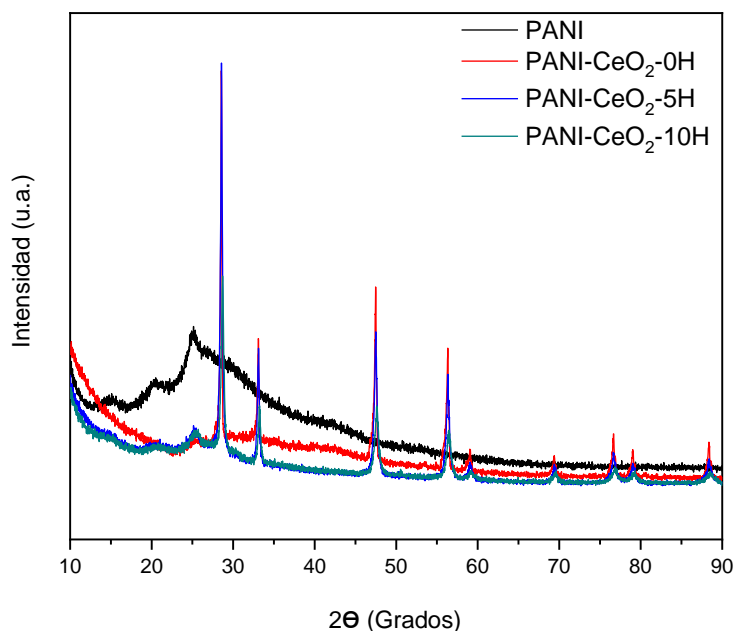
Para comprobar la presencia del ZnO en la matriz polimérica, mapeos a través de microscopía electrónica de barrido fueron realizados, los resultados se presentan en secciones posteriores.





### 3.3.1.2. Polianilina-CeO<sub>2</sub>

En la Figura 28 se presentan los difractogramas de la polianilina dopada con los óxidos de cerio con tamaño de partícula en su estado inicial y después de 5 y 10 h de molienda identificados con la carta de COD con código 96-900-9009.



**Figura 28.** Difractograma de rayos X de la polianilina compósita con CeO<sub>2</sub>.

En el difractograma correspondiente a la polianilina compósita con óxido de cerio, se pueden observar muy bien definidos los picos característicos de este compuesto al igual que los de la polianilina. En base a los valores de las posiciones, los ángulos de difracción de la polianilina no se vieron alterados por la adición de las partículas a la matriz polimérica. Los valores de las posiciones de los ángulos de difracción para la polianilina y del óxido de cerio se muestran en la Tabla 12 al igual que los cálculos de la cristalinidad para el estado inicial y después de 5 y 10 horas de molienda.



**Tabla 12.** Ángulos de difracción y porcentaje de cristalinidad de la polianilina compósita con CeO<sub>2</sub>

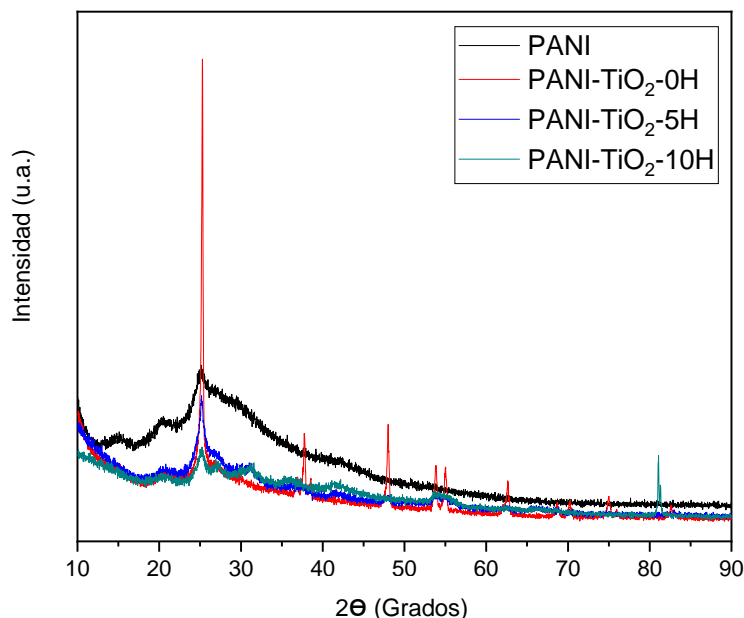
Ángulos de difracción e índices de Miller del CeO <sub>2</sub>		Cristalinidad, X <sub>c</sub> . (%)			
Ángulo 2θ	(h k l)	PANI	PANI-ZnO 0 h	PANI-ZnO 5 h	PANI-ZnO 10 h
28.55	111	5.17	10.65	17.52	11.82
33.05	200				
47.42	220				
56.36	311				

El polímero mostró una mayor cristalinidad comparado con el óxido de zinc, el cual alcanza un valor máximo de 7.26 %, mientras que con el óxido de cerio se alcanza un porcentaje de cristalinidad de 17.52 % para la molienda de 5 horas el cual aumenta el arreglo periódico paralelo y perpendicular que adquieren las cadenas de la polianilina en el proceso de síntesis.



### 3.3.1.3. Polianilina-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 29 se presentan los difractogramas de la polianilina dopada con el óxido de titanio con tamaño de partícula en su estado inicial.



**Figura 29.** Difractograma de la polianilina compósita con TiO<sub>2</sub>.

Los resultados extraídos del difractograma se muestran en la Tabla 13, donde se observa que la presencia de partículas de TiO<sub>2</sub> influyó en la cristalinidad de la PANI. Los picos característicos de la polianilina no se vieron afectados por la adición del óxido a la matriz. En los difractogramas de las muestras PANI-TiO<sub>2</sub> a 5 y 10 horas de molienda es notoria la transformación de fase de anatasa a rutilo, la cuantificación de la fase para la molienda a 5 horas resultó en 74.3 % anatasa y 25.7 % rutilo, mientras que para la molienda a 10 horas fue de 52.7 % anatasa y 47.3 % rutilo. Las cartas empleadas para la identificación y análisis del porcentaje de fases fueron de COD 96-900-8214 para el TiO<sub>2</sub> fase anatasa y la COD 96-901-5663 para el TiO<sub>2</sub> fase rutilo.



**Tabla 13.** Ángulos de difracción y porcentaje de cristalinidad de la polianilina compósita con TiO<sub>2</sub>

Ángulos de difracción e índices de Miller del TiO <sub>2</sub>		Cristalinidad, X <sub>c</sub> . (%)			
Ángulo 2θ	(h k l)	PANI	PANI-TiO <sub>2</sub> 0 h	PANI-TiO <sub>2</sub> 5 h	PANI-TiO <sub>2</sub> 10 h
25.27	101	5.17	11.57	9.15	8.05
36.91	103				
37.75	104				
38.54	112				

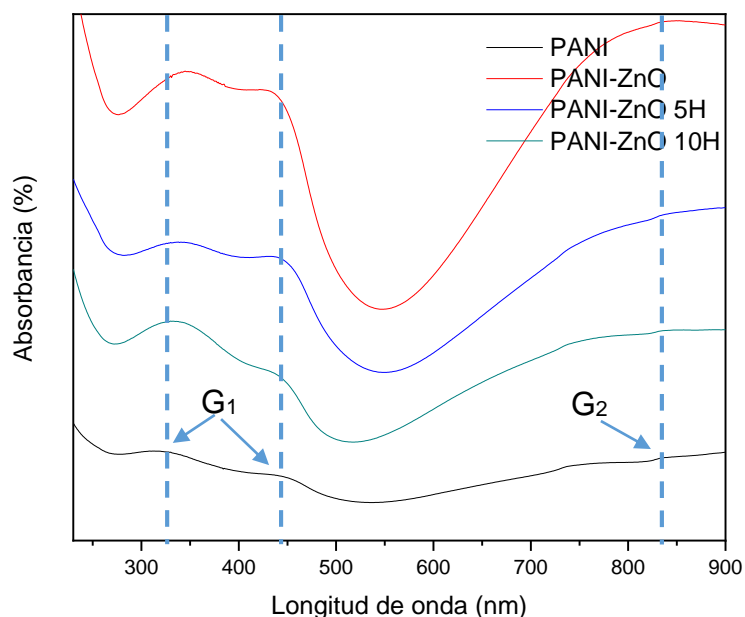
La disminución de la cristalinidad en el polímero se puede deber al aumento de la región amorfa en función del tiempo de molienda del óxido dopante, inicialmente el óxido tiene un 25.19 % de cristalinidad, con 5 horas de molienda la cristalinidad disminuye al 14.96 %, mientras que para las 10 horas se mantiene en 14.38 % como se muestra en la Tabla 10, razón por la cual el porcentaje de cristalinidad durante la síntesis disminuye ligeramente considerando que la polianilina es un polímero semicristalino.



### 3.3.2. Espectrofotometría UV-VIS

#### 3.3.2.1. Polianilina-ZnO

En la Figura 30 se muestran los espectros de absorción de la polianilina compósita con el óxido de zinc con tamaños de partícula inicial y 5 y 10 h de molienda.



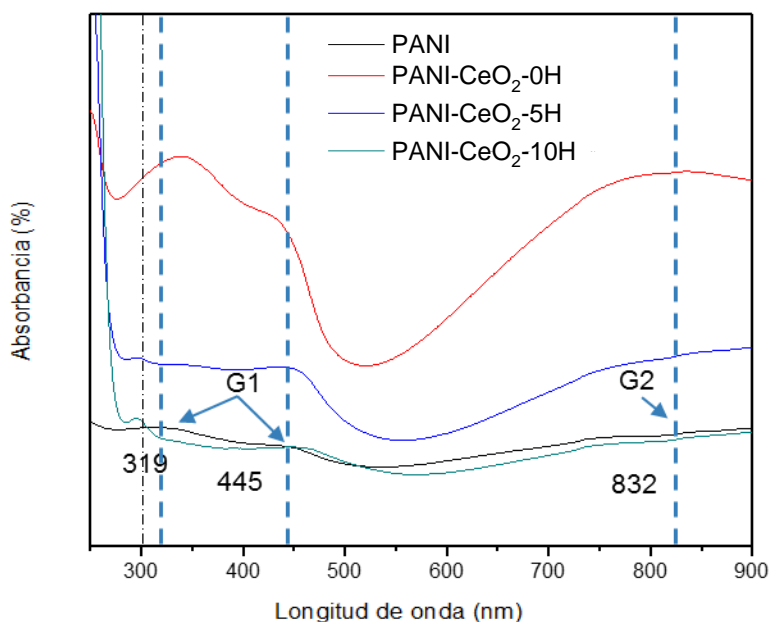
**Figura 30.** Espectro de absorción de la polianilina compósita con ZnO.

En la Figura 30 es posible observar que los 3 fenómenos característicos de la polianilina se presentan en los materiales compósitos, es evidente que el óxido de zinc adicionado a la matriz polimérica desplaza estas transiciones a longitudes de onda mayores. Esto puede ser debido a las interacciones entre las cadenas de la PANI y las nanopartículas de ZnO facilitando la transferencia de carga de la polianilina al ZnO a través de enlaces de hidrógeno [111]. Es posible notar que el tiempo de molienda tiene un efecto significativo en el porcentaje de absorbancia para cada caso, aunque las posiciones de los picos no se ven afectados.



### 3.3.2.2. Polianilina-CeO<sub>2</sub>

En la figura 31 se muestran los espectros de absorción de la polianilina compósita con el óxido de cerio con tamaños de partícula inicial y 5 y 10 h de molienda.



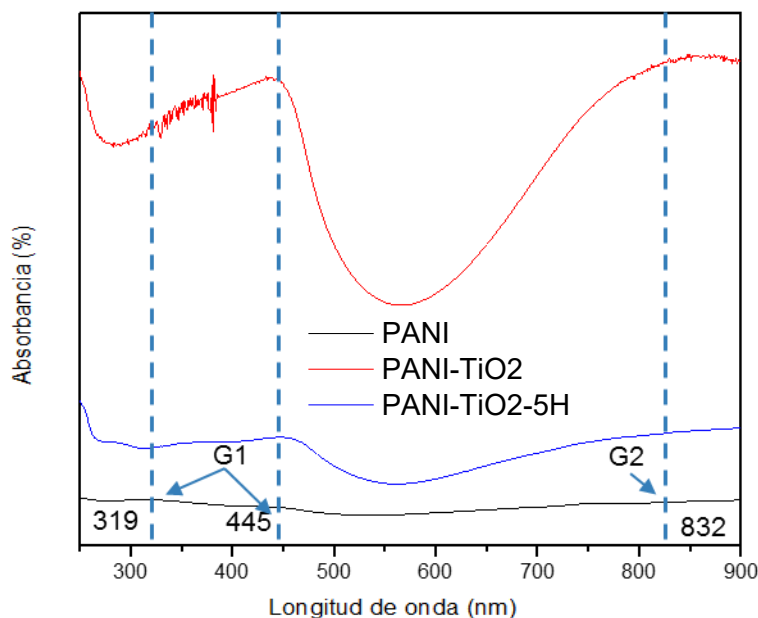
**Figura 31.** Espectro de absorción de la polianilina compósita con CeO<sub>2</sub>.

Los picos de absorción de la polianilina compósita con óxido de cerio se ven desplazados hacia longitudes de onda mayores, al igual que con el ZnO, debido a las fuertes interacciones de las cadenas de la polianilina y las nanopartículas del relleno polimérico que facilitan los procesos de transferencia de carga mediante las uniones de puente de hidrógeno [111]. En la figura es notable el efecto del tamaño de partícula con el porcentaje de absorción, a medida que el tamaño de partícula se va reduciendo, la señal de absorción va disminuyendo. El pico de absorción en 300 nm evidenció la presencia de las nanopartículas del CeO<sub>2</sub> en la matriz polimérica [112]. Siendo más notorio con la disminución del tamaño de partícula.



### 3.3.2.3. Polianilina-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 32 se muestran los espectros de absorción de la polianilina compósita con el óxido de titanio con tamaños de partícula inicial y 5 h de molienda.



**Figura 32.** Espectro de absorción de la polianilina compósita con TiO<sub>2</sub>.

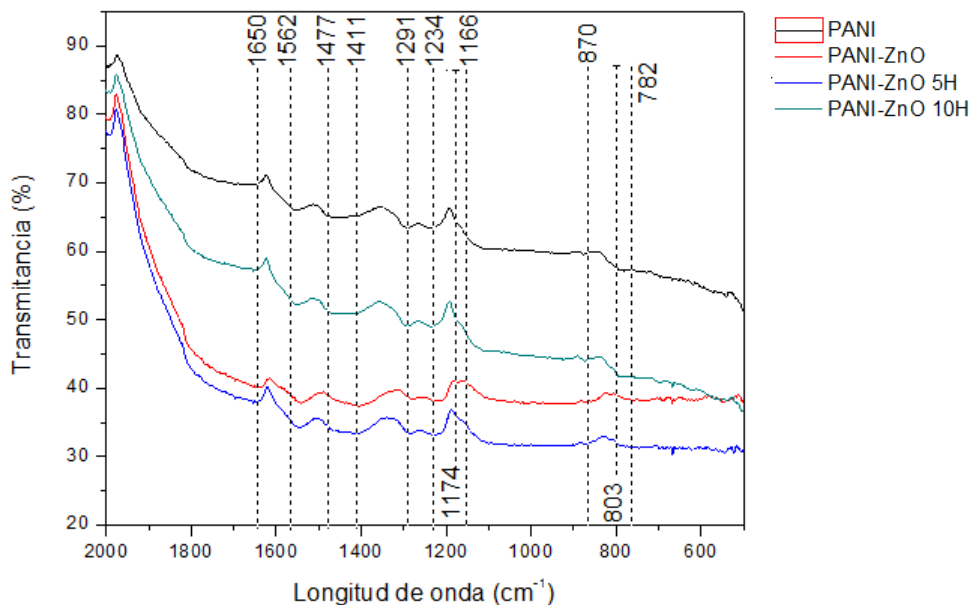
En este compósito, las señales de absorción sufrieron un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, estos cambios pueden ser atribuidos a la presencia de partículas de TiO<sub>2</sub>. La interacción entre las partículas de TiO<sub>2</sub> y la PANI disminuye el grado de superposición orbital entre los electrones P de los anillos fenólicos con el par solitario del átomo de nitrógeno. En consecuencia, la extensión de la conjugación de PANI disminuye y como resultado los picos se desplazaron [113].



### 3.3.3. Espectrofotometría FTIR

#### 3.3.3.1. PANI-ZnO, PANI-CeO<sub>2</sub> y PANI-TiO<sub>2</sub>

En las Figuras 33, 34 y 35 se muestran los espectrogramas IR de la polianilina y sus compósitos con ZnO, CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> con tamaños de partícula inicial, 5 y 10 h de molienda.



**Figura 33.** Espectrograma IR de la polianilina y compósitos de ZnO

Los picos característicos de la PANI se asignaron de la siguiente manera: los picos a 1562 y 1477  $\text{cm}^{-1}$  fueron atribuibles a los enlaces C=N y C=C en su modo de estiramiento para los anillos de quinoides y benzenoides respectivamente; los picos a 1291 y 1234  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron al modo de estiramiento del enlace C-N para el anillo benzenoide; mientras que el pico a 1174  $\text{cm}^{-1}$ , que se formó durante la protonación, se asignó a una vibración de flexión en el plano de C-H del anillo quinoide [105].



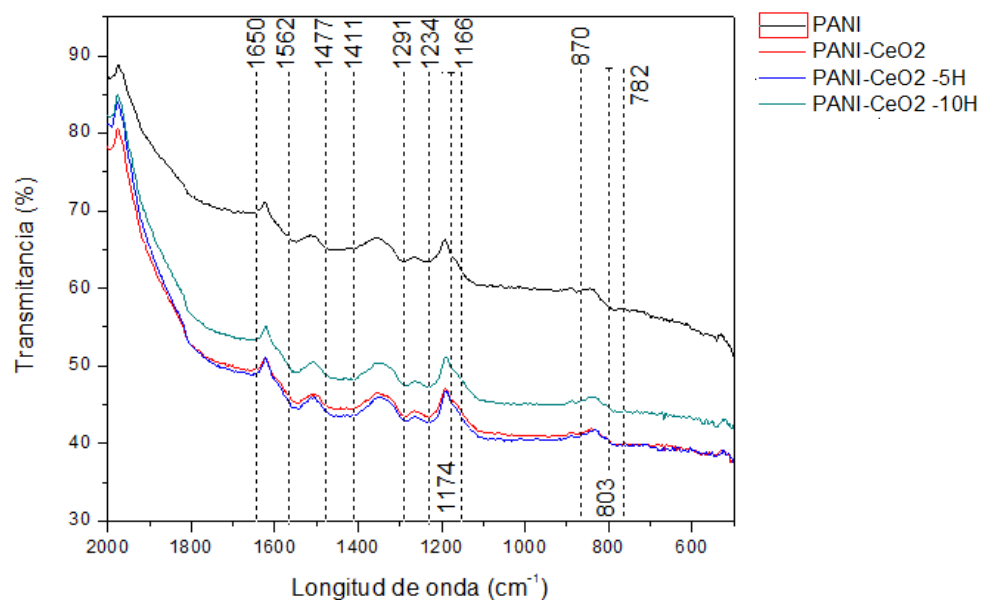


Figura 34. Espectrograma IR de la polianilina y compósitos con CeO<sub>2</sub>.

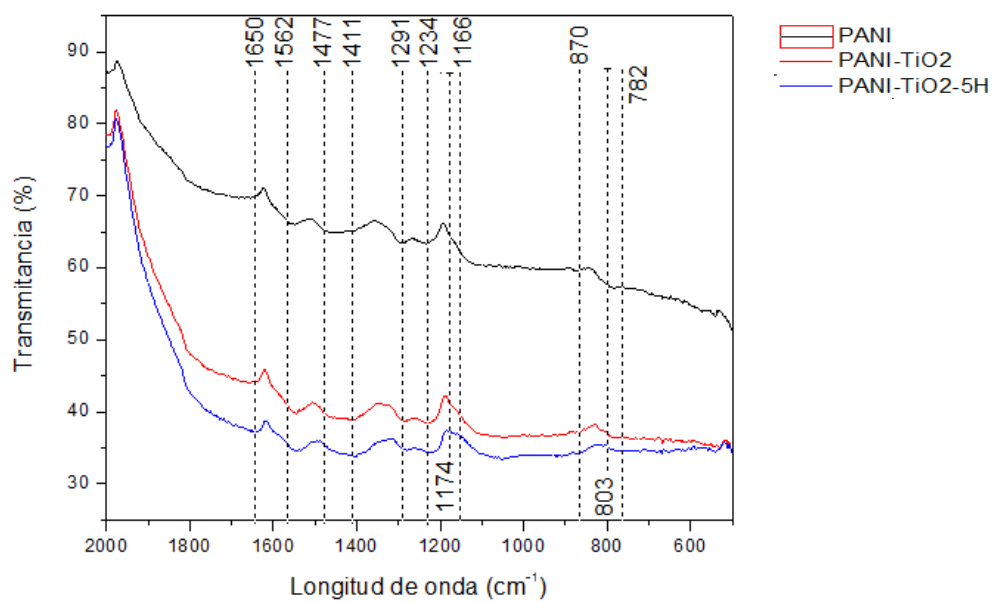


Figura 35. Espectrograma IR de la polianilina y compósitos con TiO<sub>2</sub>.



Los picos entre  $1481\text{ cm}^{-1}$  a  $1440.56\text{ cm}^{-1}$  son debidos al estiramiento C–C en el anillo benzenoide y vibraciones mixtas C–H, la señal en  $1411\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C–C en el anillo quinoide y la flexión C–H en el anillo benzenoide, a  $803\text{ cm}^{-1}$  aparece la unión C–H fuera del plano en el anillo de benzenoide y a  $882\text{ cm}^{-1}$  el enlace C–C y C–H en modo de enlace H del anillo aromático. En comparación con los picos correspondientes del PANI puro, los picos de PANI-ZnO, PANI-CeO<sub>2</sub> y PANI-TiO<sub>2</sub> se desplazaron hacia un número de onda inferior. Este desplazamiento de los picos puede deberse a la acción de los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en la superficie de las nanopartículas y los grupos amina en las cadenas moleculares de PANI que ha sido observado para compositos con ZnO [106]. Estos cambios evidentes sugirieron que existe una interacción entre las partículas de TiO<sub>2</sub> y la PANI porque el titanio es un metal de transición y tiene una tendencia intensa a formar un compuesto de coordinación con un átomo de nitrógeno en la macromolecula de la PANI [114].

Para el compósito de PANI-CeO<sub>2</sub> todas las bandas tienen un ligero desplazamiento en las vibraciones hacia el azul, lo que indica que existe algun tipo de interacción entre PANI y CeO<sub>2</sub>. El corrimiento hacia la derecha del pico centrado en  $1650\text{ cm}^{-1}$  sugiere que las nanoparticulas de CeO<sub>2</sub> pueden ser facilmente queladas por los grupos carboxílicos mediante enlaces iónicos [115]. Las bandas de los grupos carboxílicos ( $1565, 1562\text{ cm}^{-1}$ ) son recorridas a menores números de onda ( $1550, 1544$  y  $1538\text{ cm}^{-1}$ ) conforme a la disminucion del tamaño de partícula de CeO<sub>2</sub> demostrando igualmente la quelación de la superficie de las nanopartículas [116].

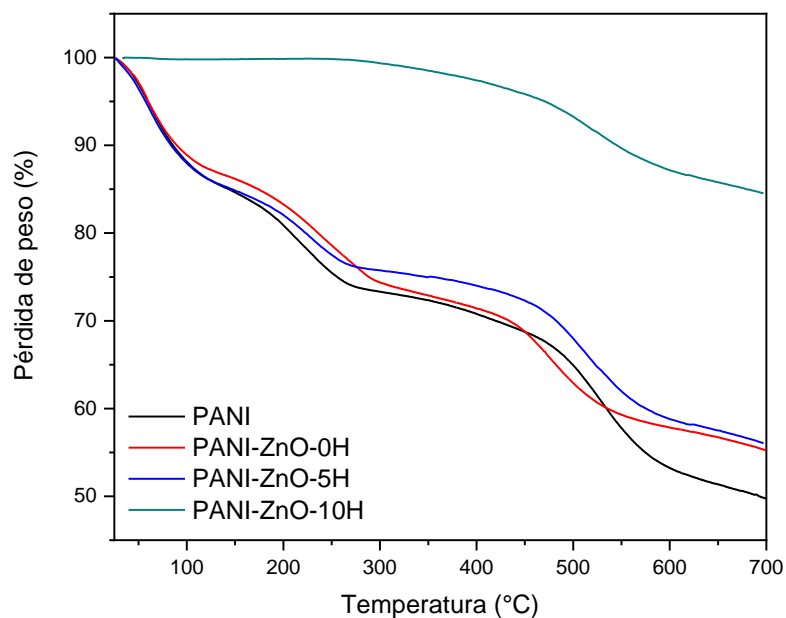


### 3.3.4. Análisis termogravimétrico

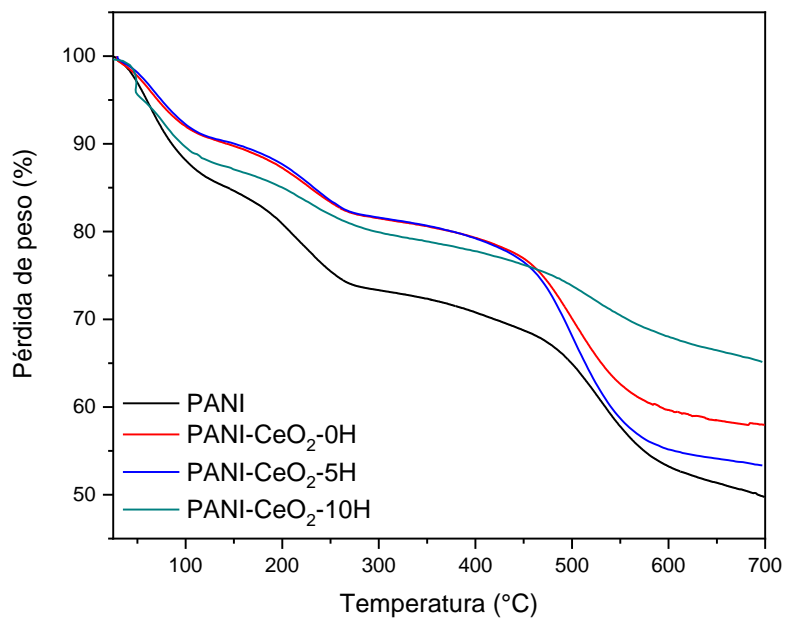
#### 3.3.4.1. PANI-ZnO, PANI-CeO<sub>2</sub> y PANI-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 36 se presenta el termograma obtenido de los polvos de polianilina compósita con ZnO. En el cual los tres eventos de pérdida de peso observados en la polianilina pura se repiten.

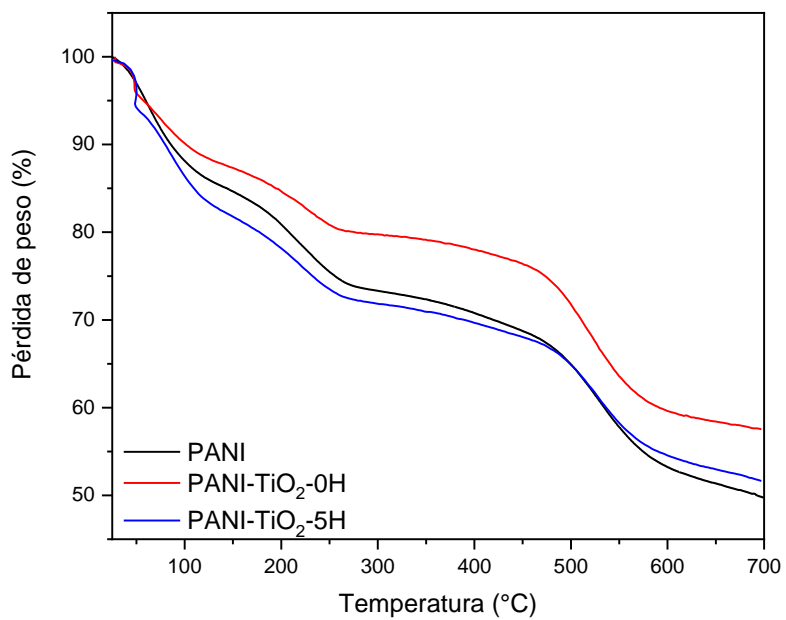
Para la PANI-ZnO-0H y PANI-ZnO-5H los procesos de pérdida de peso ocurren a temperaturas similares con respecto a la PANI pura. Es notable que con la disminución del tamaño de la partícula la pérdida de peso se ve un poco disminuida, y aún más cuando se trata de los compósitos PANI-ZnO-10H en el cual los procesos debidos a la eliminación de agua y humedad, al igual que la pérdida de los dopantes inorgánicos son poco perceptibles hasta que se llega a la etapa de degradación de la cadena polimérica cercana a una temperatura de 500°C.



**Figura 36.** TGA de la polianilina compósita con ZnO.



**Figura 37.** TGA de la polianilina compósita con CeO<sub>2</sub>.



**Figura 38.** TGA de la polianilina compósita con TiO<sub>2</sub>.



En la Figura 37 se presenta el termograma obtenido de los polvos de polianilina compósita con  $\text{CeO}_2$ . En los materiales compósitos de PANI- $\text{CeO}_2$  las etapas características de pérdida de peso se observan en los mismos rangos de temperatura que la polianilina pura, el tamaño de la partícula juega un papel importante en estos eventos, pues con la disminución del tamaño de las partículas, el polímero presenta una mayor estabilidad térmica que se ve reflejada en la diferencia del 15 % en peso mayor de la PANI- $\text{CeO}_2$ -10H con respecto a la PANI pura al término de la prueba. La inclusión de las nanopartículas a la matriz polimérica disminuye el porcentaje de pérdida de peso en cada etapa de pérdida de peso, evidenciando la fuerte interacción entre las partículas y la PANI [112].

En la Figura 38 se presenta el termograma obtenido de los polvos de polianilina compósita con  $\text{TiO}_2$ . Caso contrario a la PANI-ZnO y PANI- $\text{CeO}_2$ , la PANI- $\text{TiO}_2$  exhibe un comportamiento diferente con respecto a la disminución del tamaño de partícula que pueden estar relacionados a la transformación de fase ocurrida con solo 5 horas de molienda, al aparecer los picos característicos de la fase rutilo y no solo de la fase inicial, anatasa. En el termograma se observan los procesos de pérdida de peso característicos de la polianilina en los materiales compósitos, y un aumento en la pérdida de peso con la disminución del tamaño de la partícula de los óxidos de titanio (PANI- $\text{TiO}_2$ -5H). Para la muestra de PANI- $\text{TiO}_2$ -0H se observa que la descomposición es reducida por las enérgicas interacciones en la interfase óxido-polímero [117].

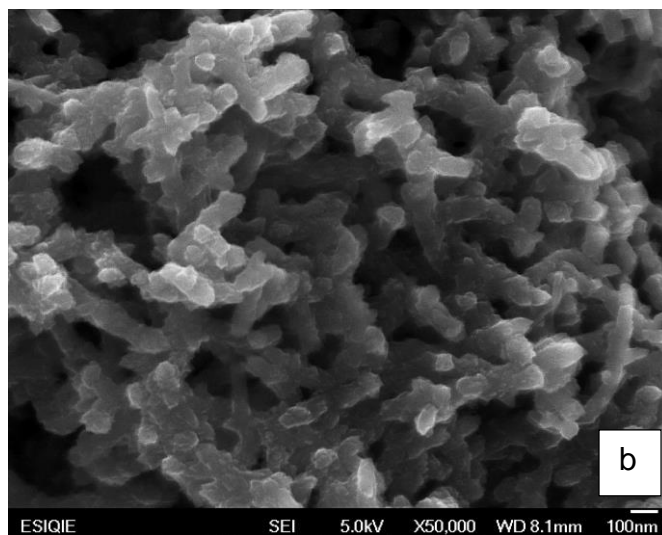
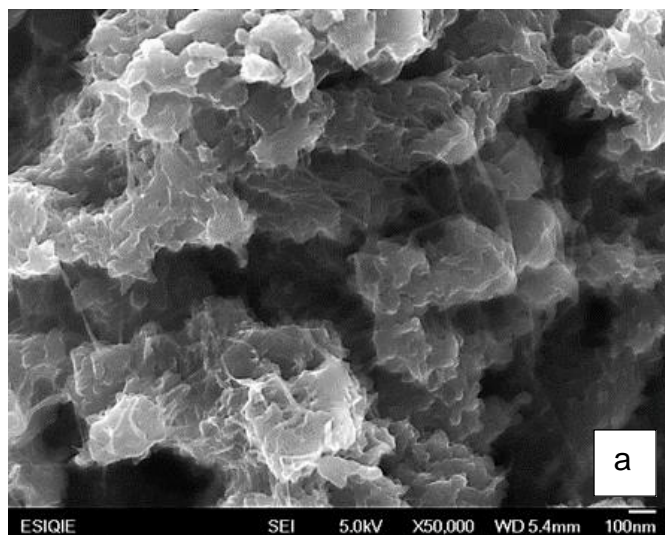
Para las tres combinaciones de PANI con los óxidos metálicos, es posible notar que la estabilidad térmica es más fuerte que la polianilina pura y que la descomposición se reduce debido a las fuertes interacciones en la interfase de las nanopartículas y la polianilina [118,119,120] lo cual soporta la idea de que la adición de partículas a la matriz polimérica favorece ciertas propiedades de la PANI.



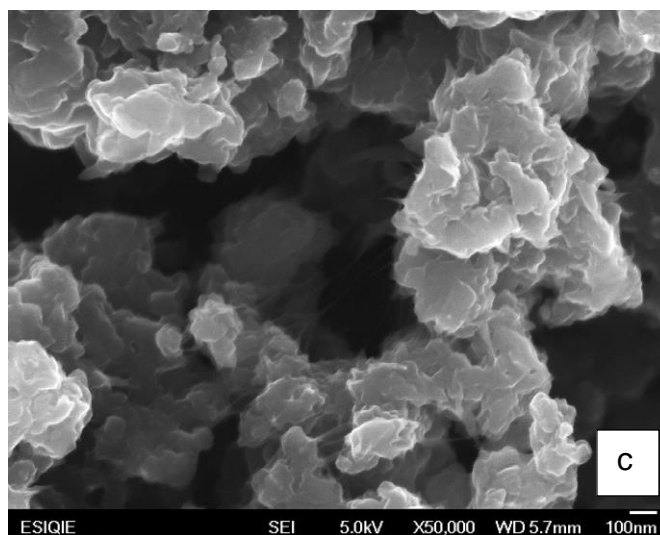
### 3.3.5. Análisis morfológico. Microscopía electrónica de barrido

#### 3.3.5.1. Polianilina-ZnO

En las Figuras 39, 40 y 41 se presenta el compuesto de PANI-ZnO a 0H (a), 5H (b) y 10H (c) respectivamente.



**Figura 39.** Micrografía MEB de la PANI-ZnO-0H **Figura 40.** Micrografía MEB de la PANI-ZnO-5H



**Figura 41.** Micrografía MEB de la PANI-ZnO-10H



Para PANI-ZnO a 0H y 10H (Figuras 39 y 41), es posible notar estructuras aglomeradas que corresponden al tipo de preparación elegida al tomar las imágenes, para estas, las muestras se tomaron en estado sólido y no en líquido como en la Figura 40 que muestra la presencia de estructuras fibrilares en toda el área de análisis, la cual se tomó directo del precipitado de la reacción de polimerización antes del proceso de limpieza y purificación.

### **3.3.5.2. Polianilina-CeO<sub>2</sub>**

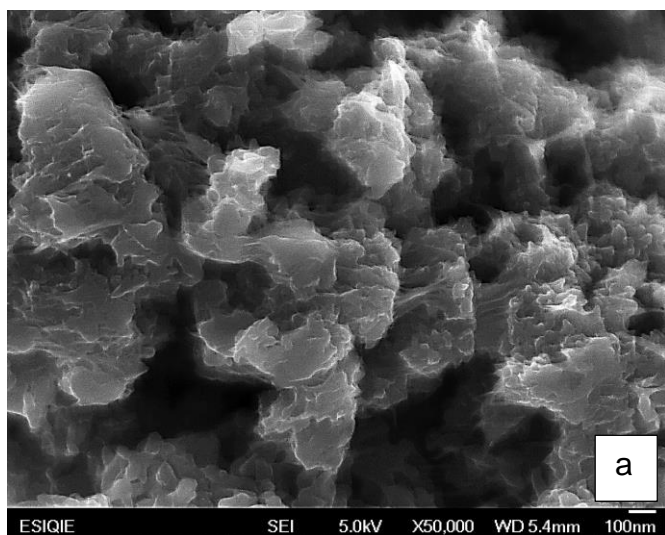
Para las micrografías obtenidas de los compósitos de óxido de cerio a 0, 5 y 10 horas de molienda (Figuras 42, 43 y 44 respectivamente), se observan estructuras aglomeradas, producto del proceso de purificación del polímero, la teoría de crecimiento secundario se descarta pues la influencia que tienen para la formación de estas formas es debido a la compactación ejercida por el sistema de vacío en la etapa de lavado del producto de síntesis [122]. En la Figura 42, la morfología obtenida en las imágenes de alta resolución revelan la formación de nanofibras de diámetros alrededor de los 100 nm y longitudes cercanas a 1  $\mu\text{m}$ .

### **3.3.5.3. Polianilina-TiO<sub>2</sub>**

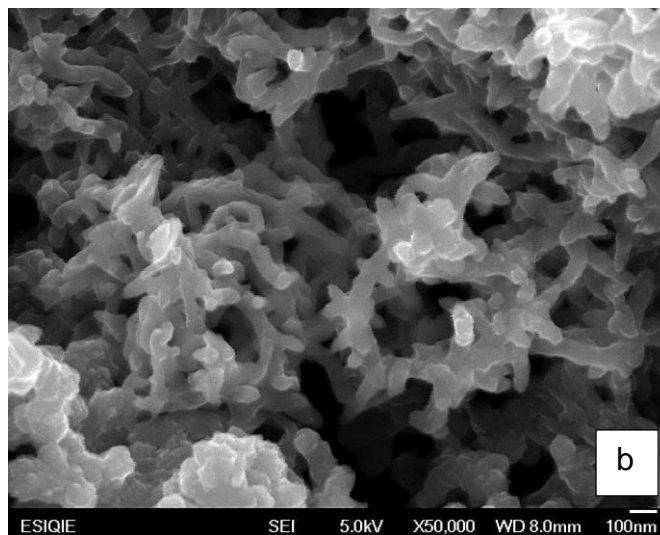
Para los compósitos de polianilina con óxido de titanio a 0, 5 y 10 h de molienda se obtuvieron las micrografías de las estructuras de síntesis mostradas en las Figuras 45, 46 y 47, respectivamente. En la Figura 45, correspondiente a PANI-TiO<sub>2</sub>-0H se observa una mezcla de esferas y nanofibras, es supuesto que las cadenas poliméricas tomaron las partículas del óxido metálico para crecer sobre el dando como resultado las estructuras semicirculares. Por otro lado la presencia de las nanofibras indican que el proceso de purificación no tuvo gran influencia en la deformación de la morfología final del polímero compósito. En la muestra de PANI-TiO<sub>2</sub>-5H se observan fibras de diámetros entre 80 y 120 nm, es posible ver la



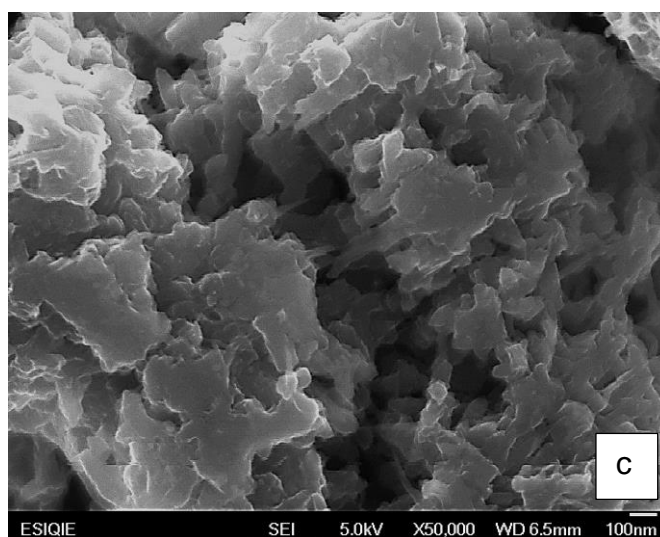
presencia de pequeños aglomerados, producto del crecimiento secundario de las nanofibras de la polianilina.



**Figura 42.** Micrografía MEB de la PANI-CeO<sub>2</sub>-0H

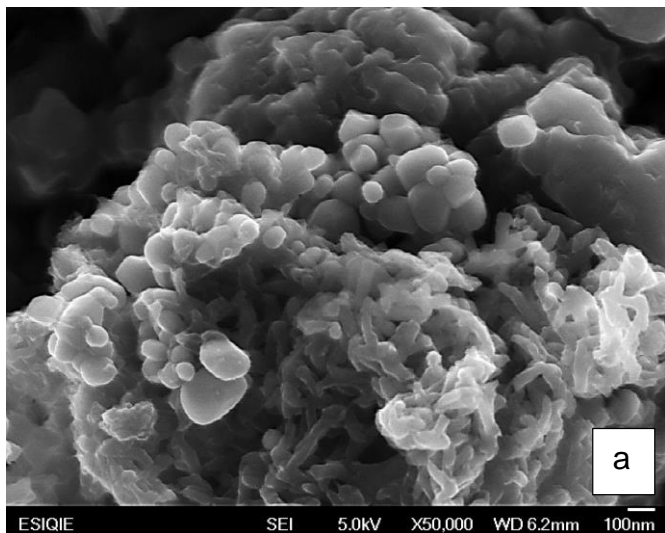


**Figura 43.** Micrografía MEB de la PANI- CeO<sub>2</sub>-5H

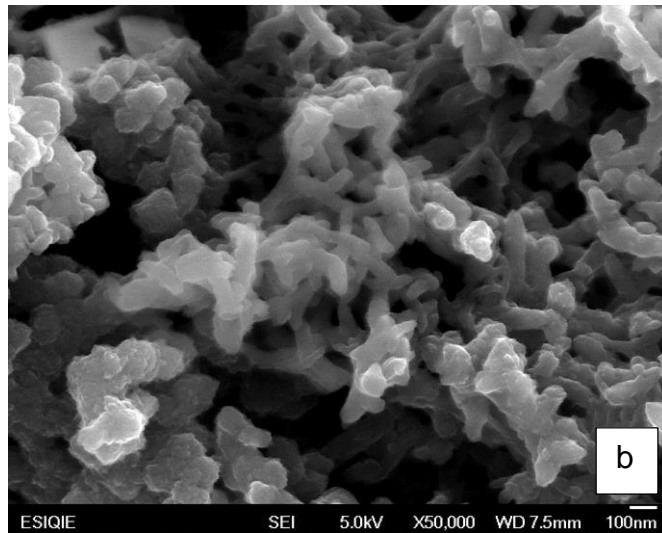


**Figura 44.** Micrografía MEB de la PANI-CeO<sub>2</sub>-10H.

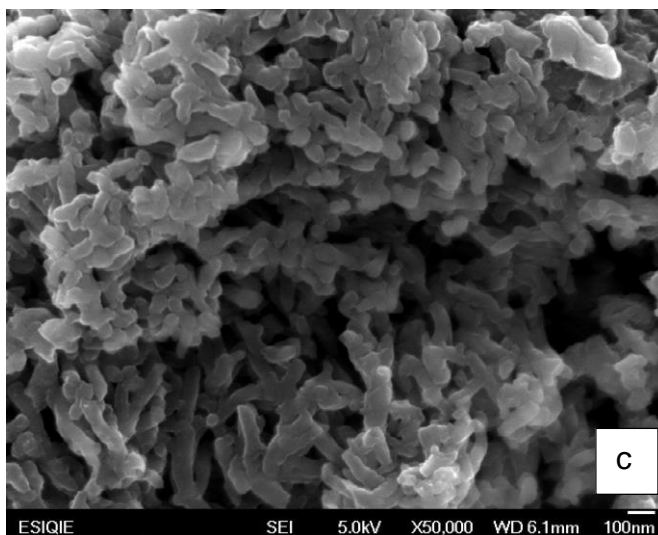




**Figura 45.** Micrografía MEB de la PANI-TiO<sub>2</sub>-0H



**Figura 46.** Micrografía MEB de la PANI-TiO<sub>2</sub>-5H



**Figura 47.** Micrografía MEB de la PANI-TiO<sub>2</sub>-10H

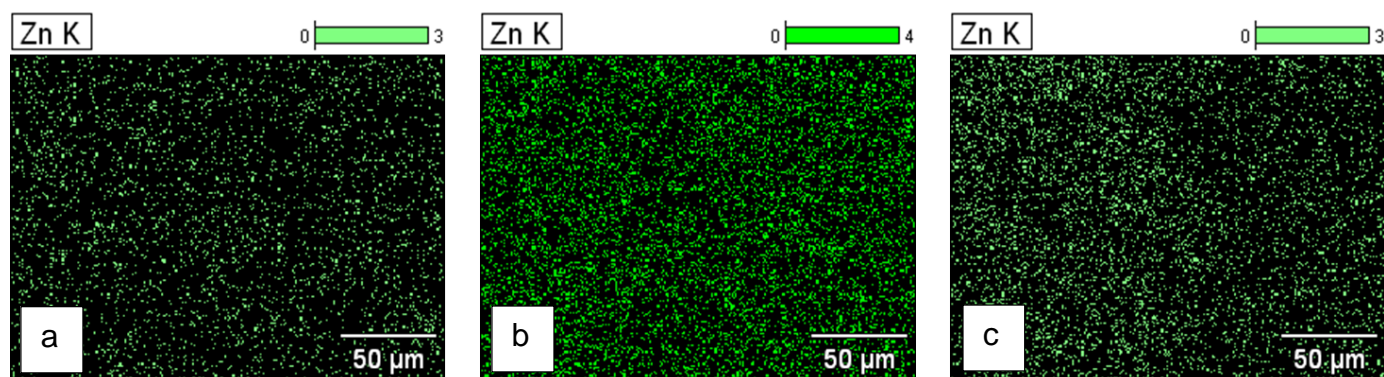


### 3.3.6. Análisis composicional. Microscopía electrónica de barrido

La presencia de las partículas de los óxidos metálicos no fue posible comprobarlo por las micrografías de ésta técnica de caracterización debido al tamaño de las nanopartículas, por lo cual se realizaron mapeos composicionales de las muestras en estudio para determinar la presencia y distribución dentro de la matriz polimérica.

#### 3.3.6.1. Polianilina-ZnO

En la Figura 48 se muestran los mapeos obtenidos para las 3 muestras de polianilina y sus compósitos. Los mapeos aparte de confirmar la presencia del óxido en la matriz polimérica, deja ver una distribución uniforme en toda la muestra.



**Figura 48.** Micrografía MEB de la PANI-ZnO a (a) 0H, (b) 5H y (c) 10H.

### 3.3.6.2. Polianilina-CeO<sub>2</sub>

3.3.6.3. En los mapeos de los compósitos de polianilina con óxido de cerio (Figura 49), se observa uniformidad en la distribución de las partículas en las muestras aunque en algunas zonas es posible observar el agrupamiento de éstas partículas posiblemente por el apilamiento de la fracción del polímero sometido al análisis o por la falta de homogenización en el proceso de síntesis.

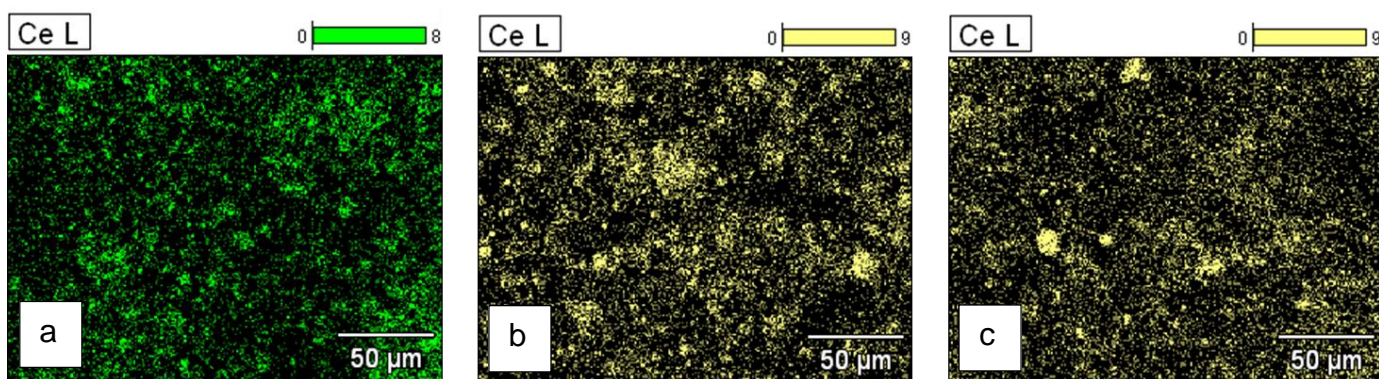


Figura 49. Micrografía MEB de la PANI-CeO<sub>2</sub> a (a) 0H, (b) 5H y (c) 10H.

### 3.3.6.4. Polianilina-TiO<sub>2</sub>

Para la muestra a de PANI-TiO<sub>2</sub>-0H se observa una distribución homogénea en toda el área de análisis pero con zonas concentradas del material de relleno como se presenta en la Figura 50.

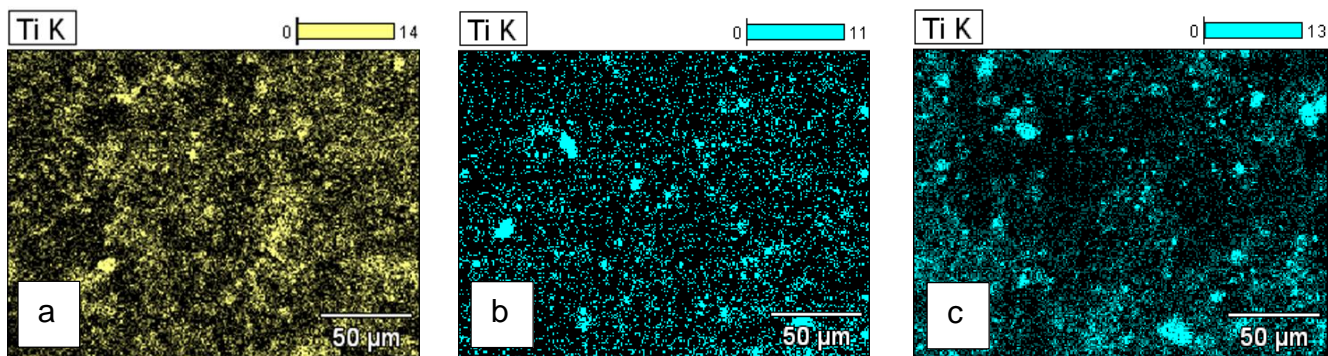


Figura 50. Micrografía MEB de la PANI-TiO<sub>2</sub>-0H a (a) 0H, (b) 5H y (c) 10H.



Cuando se reduce a escala molecular el tamaño de una partícula, ésta sufre un incremento importante en su área superficial relativa y en el número de átomos en su superficie. Estos efectos incrementan la reactividad química de la superficie de las nanopartículas. Por lo que el aumento del número de átomos en la superficie a medida que se reduce su tamaño incrementa la energía libre de superficie y su tendencia a combinarse. Debido a esto, con la reducción del tamaño se incrementan las fuerzas de atracción de Van der Waals y las nanopartículas tienden a atraerse entre sí y a aglomerarse reduciéndose su reactividad química, es por ello que en los mapeos para los óxidos de cerio y titanio en las Figuras 49 y 50 se muestran regiones de partículas aglomeradas para los diferentes tiempos de molienda.



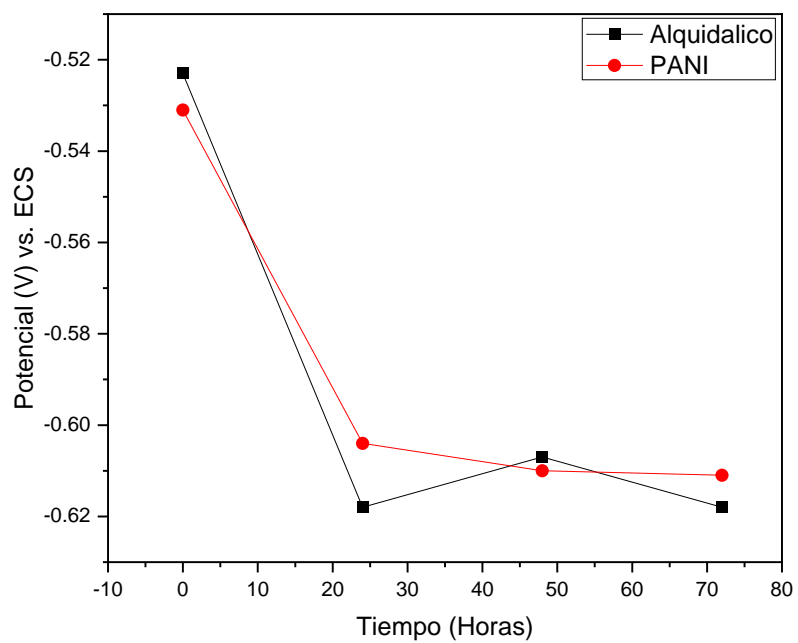
### **3.4. Caracterización electroquímica**

En esta sección se muestran los resultados de la evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos a base de polímeros conductores combinados con una base alquidámica. Esta evaluación se llevó a cabo en soluciones de HCl 0.1 M y NaCl 3.5 %.

#### **3.4.1. Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos base alquidámica y PANI<sub>c</sub> en HCl 0.1 M.**

#### **3.4.2. Variación del potencial a circuito abierto (OCP)**

En la Figura 51 se muestra la variación del OCP del acero AISI 1018 recubierto con el alquidámico y la PANI<sub>c</sub> sumergidos en una solución de HCl 0.1 M durante 72 horas. Se observa que los valores iniciales del OCP para los electrodos recubiertos son de  $-0.523 V_{(ECS)}$  y  $-0.531 V_{(ECS)}$ , respectivamente. Posteriormente, estos valores tienden a disminuir en las primeras horas para finalmente mantenerse constantes partir de las 25 h a un OCP de  $\sim -0.615 V_{(ECS)}$ . Esta disminución en el valor del OCP y su posterior estabilización es el comportamiento característico de los sistemas acero/recubrimiento/electrolito. El recubrimiento permite a través de los poros la penetración del medio agresivo, favoreciendo la corrosión del acero en estos sitios con la consecuente formación de una película de óxido protectora. De esta manera, la barrera formada por los productos de corrosión y el recubrimiento protegen al acero al menos durante las 72 h de exposición analizadas.



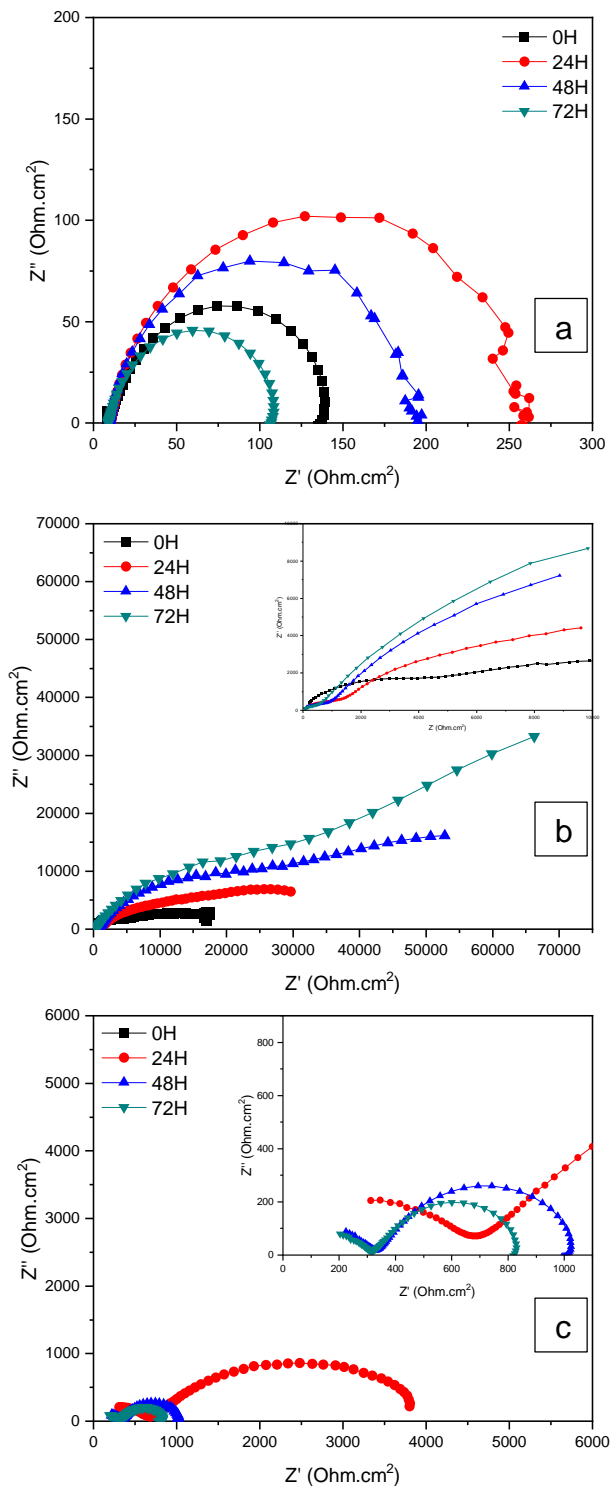
**Figura 51.** Potencial a circuito abierto del acero AISI-1018 con recubrimientos alquidálico y PANI<sub>c</sub> en HCl 0.1 M.



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

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica de gran valor en los estudios de recubrimientos a base de polímeros conductores mediante la cual es posible modelar las reacciones de corrosión y establecer los mecanismos de protección frente a la corrosión. Este estudio se realizó para el acero desnudo y con ambos recubrimientos en una solución de HCl 0.1 M, aplicando un barrido de frecuencias entre  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz e imponiendo un potencial de tipo sinusoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia con una amplitud de  $\pm 10$  mV, con respecto al potencial a circuito abierto. Para establecer el efecto del tiempo de vida del recubrimiento, los diagramas de Nyquist se obtuvieron a 0, 24, 48 y 72 h de inmersión.

Los diagramas de Nyquist para el acero desnudo se muestran en la Figura 52a, observándose la presencia de un arco capacitivo deprimido en todo el intervalo de frecuencias estudiado, respuesta que ha sido asociada a la presencia de superficies rugosas o a otros fenómenos interfaciales [125]. El diámetro de los semicírculos permite estimar la protección que brindan los recubrimientos orgánicos, por lo que se analizaron estos valores como una primera aproximación a establecer la resistencia a la corrosión que brindan los productos de corrosión formados sobre la superficie desnuda del acero AISI-1018. El diámetro del semicírculo corresponde a la resistencia a la polarización,  $R_p$ . En el recuadro de la Figura 52a se observa que, para un tiempo de exposición de 0 horas, el diámetro del arco capacitivo toma un valor de  $137 \Omega \text{ cm}^2$ . Para tiempos de inmersión de 24 y 48 h, el diámetro del semicírculo se incrementa a 250 y  $187 \Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente, debido a que los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero ofrecen una barrera adicional al contacto metal-solución. Sin embargo, debido a los procesos de disolución-repasivación y a la poca adherencia sobre la superficie metálica de los productos de corrosión, a las 72 h se observa un decremento en la resistencia a la polarización, tomando un valor de  $104 \Omega \text{ cm}^2$ .



**Figura 52.** Gráfico de Nyquist para el acero AISI-1018 desnudo (a), con base alquídica (b) y con PANI<sub>c</sub> (c) en HCl 0.1 M.





En la figura 52b se observa que los diagramas de Nyquist del acero AISI-1018 recubierto con la base alquidática en HCl 0.1 M, no presentan únicamente la formación de un arco capacitivo como el observado para el acero desnudo. A 0 horas de exposición y a altas frecuencias es evidente la formación incompleta un arco capacitivo cuyo diámetro se incrementa con el tiempo de inmersión hasta las 48 h, asociado a la resistencia del recubrimiento. A bajas frecuencias y con el paso del tiempo de exposición, se hace notoria la formación de una región lineal, típica de las reacciones de transferencia de carga limitadas por la difusión [126], seguida por otro arco capacitivo incompleto asociado a la resistencia a la polarización. Esta respuesta es debida a que el recubrimiento alquidático brinda protección a la superficie metálica propiciando un incremento en la resistencia a la polarización controlada por la difusión del electrolito a través de la película alquidática. Es importante notar que los diámetros de los arcos capacitivos son mayores que en ausencia del recubrimiento y que estos se incrementan con el tiempo de exposición, pasando de 20,000 a  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , debido al efecto barrera que ofrece este recubrimiento, el cual se incrementa con el tiempo de inmersión debido a los productos formados.

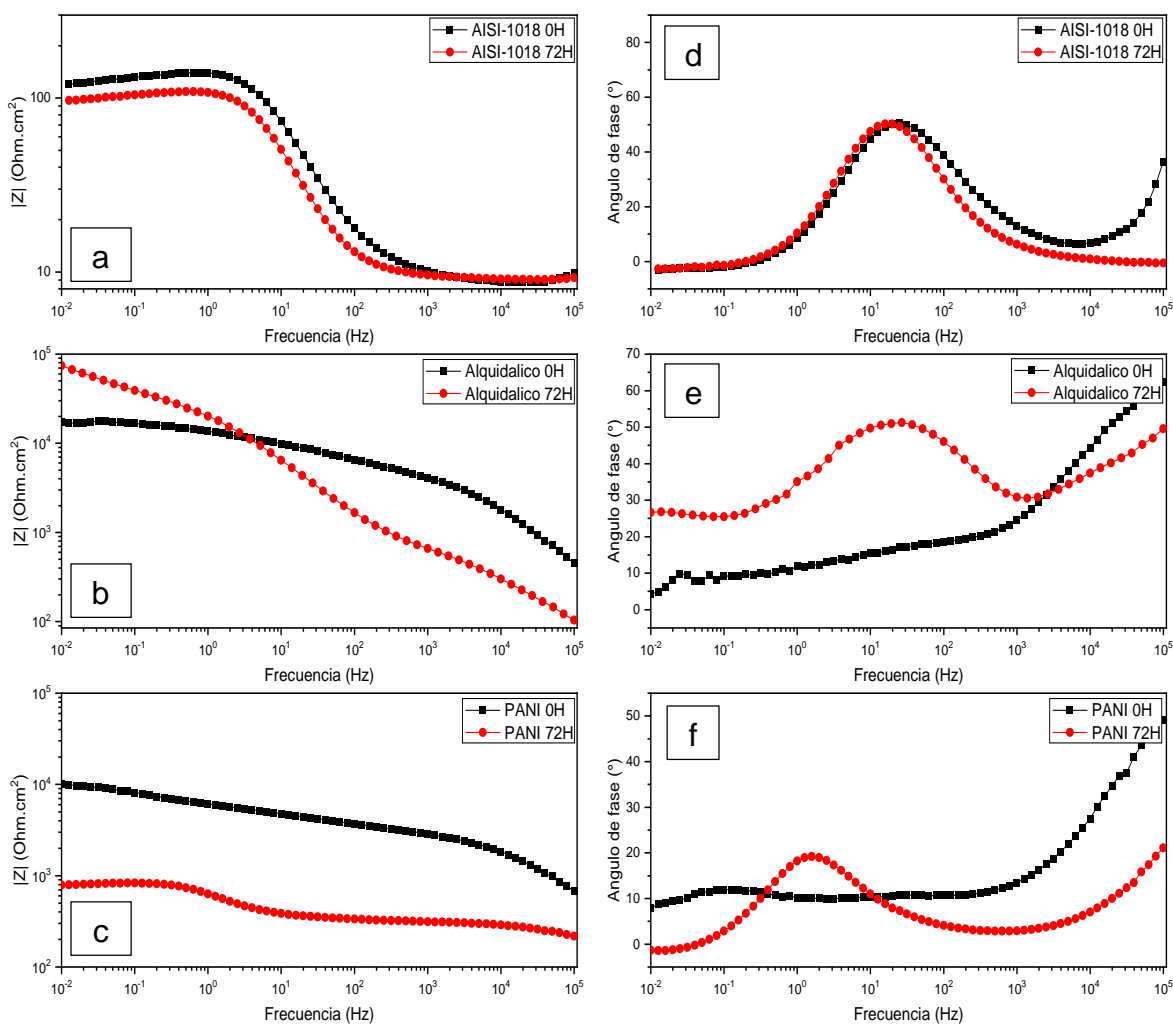
Para la muestra de acero AISI-1018 con recubrimiento a base de PANI<sub>c</sub>, Figura 52c, se observa la formación de dos arcos capacitivos aplanados con una región lineal entre ellos, pero que, sin embargo, su diámetro va disminuyendo conforme avanza el tiempo de prueba, debido a que la capa de productos de corrosión no protege al material. Es posible observar a las 24 horas de exposición, la intersección de los dos semicírculos la cual brinda información acerca de los procesos que se llevan a cabo al fondo de los poros del recubrimiento, como se analizará posteriormente [127]. A las 24 horas de prueba, la resistencia de poro se sitúa cercana a los  $700 \Omega \text{ cm}^2$ , mientras que a las 48 y 72 horas es de  $300 \Omega \text{ cm}^2$ , esta disminución de la resistencia de poro va ligada a la degradación del polímero por acción de los agentes agresivos del medio de prueba, siendo poco notorio el efecto de barrera esperado debido al ingreso de los Cl<sup>-</sup>. El segundo arco capacitivo



incluye información acerca de la película polimérica y la capa pasiva de óxido formada entre la interfase metal-recubrimiento.

Comparando las respuestas de los recubrimientos alquidático y PANI<sub>c</sub>, es evidente que el de PANI<sub>c</sub> ofrece una menor resistencia a la polarización que el alquidático, esto debido a que el recubrimiento con la polianilina es poroso permitiendo que ocurra la corrosión del acero, pero no logrando a las 72 h de exposición, la formación de una película compacta de productos de corrosión que lo protejan, lo cual es evidente por la reducción del diámetro del arco capacitivo observado a altas frecuencias.

En la Figura 53 se muestran los diagramas de Bode espectro de impedancia y de ángulo de fase vs la frecuencia, para el acero desnudo, con el recubrimiento alquidático y con la PANI<sub>c</sub> obtenidos a 0 y 72 h. Los valores de las impedancias a bajas frecuencias,  $|Z|_{10^{-2}} \text{ Hz}$ , permiten también estimar las propiedades protectoras de los recubrimientos [128]. Se observa que para el acero desnudo y con el recubrimiento alquidático estas impedancias toman valores mayores a los obtenidos a  $t = 0$ , no así para el PANI<sub>c</sub> que toma valores menores, esto debido al deterioro y degradación de la matriz orgánica por el ataque de los iones Cl<sup>-</sup>. Por otro lado, los espectros de ángulo de fase evidencian la presencia de una o dos constantes de tiempo dependiendo del tipo de recubrimiento y del tiempo de exposición.



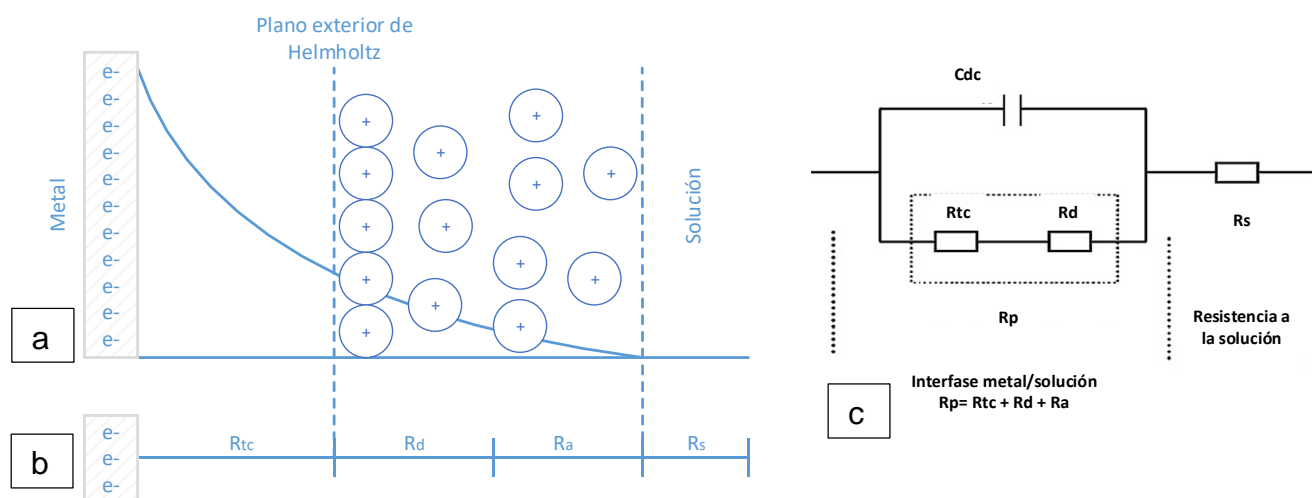
**Figura 53.** Diagrama de Bode para el acero AISI-1018 desnudo (a), con base alquidámica (b) y con PANI<sub>c</sub> (c) en HCl 0.1 M a 0 y 72 horas de exposición.

Con objeto de obtener mayor información de los espectros de impedancia en la cinética y mecanismo de protección de los recubrimientos se procedió a llevar a cabo el modelado de los diagramas de Nyquist mediante circuitos eléctricos equivalentes. Los circuitos equivalentes empleados se muestran en la Figura 51. Para realizar el modelado se empleó el software *ZSimpWin V 3.40* de *EChem software*.



En la evaluación de las gráficas de Nyquist, la diferencia en la impedancia real entre las frecuencias más baja y más alta se considera comúnmente como la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). La resistencia de transferencia de carga debe corresponder a la resistencia entre el metal y el PEH (plano exterior de Helmholtz). La contribución de todas las resistencias corresponde a la resistencia de la interfaz metal / solución. Esta está constituida por la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), resistencia de capa difusa ( $R_d$ ), la resistencia a la acumulación ( $R_a$ ) y la resistencia del recubrimiento ( $R_{rec}$ ), entre otras. Por lo tanto, en este estudio, la diferencia en la impedancia real a frecuencias cada vez más bajas se considera como la resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

El circuito mostrado en la Figura 54, corresponde a un circuito eléctrico equivalente (CEE I) típico empleado para modelar la conducta del material desnudo. Este circuito está constituido por la resistencia de la solución,  $R_s$ , la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , la resistencia de la capa difusa ( $R_d$ ), la resistencia a la acumulación ( $R_a$ ), y por la capacitancia de la doble capa electroquímica,  $C_{dc}$ .

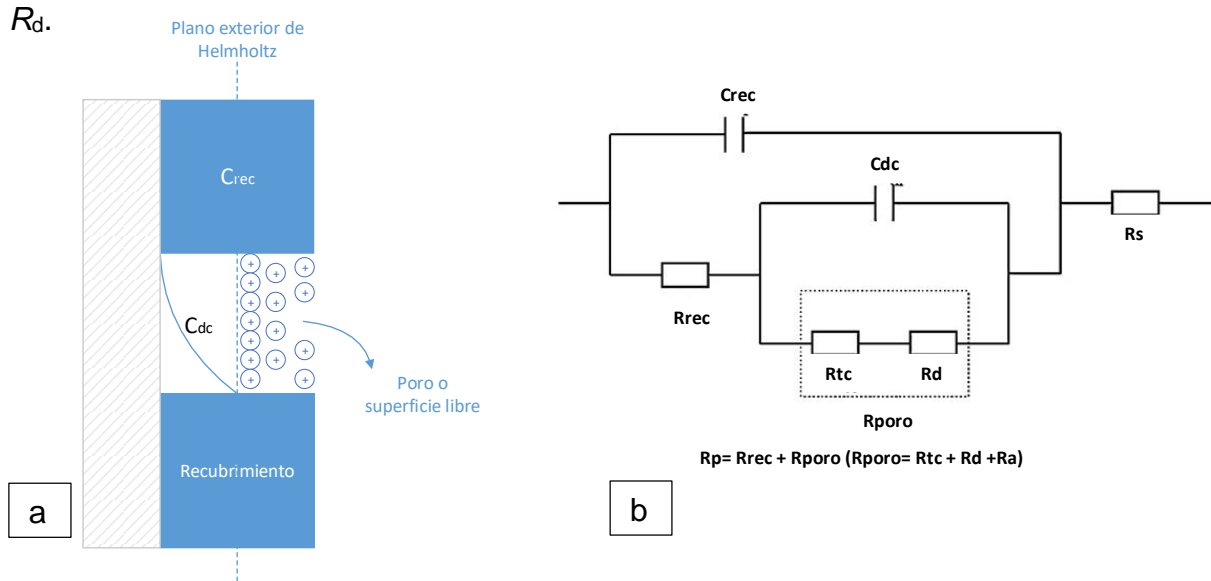


**Figura 54.** Las distribuciones de los potenciales en la interfase metal / solución (a), la resistencia de la doble capa (b) y el diagrama de circuito eléctrico equivalente (CEE I) propuesto para la solución en blanco (c). PEH: plano exterior de Helmholtz;  $C_{dc}$ : capacitancia de doble capa;  $R_s$ :



resistencia a la solución;  $R_{tc}$ : resistencia de transferencia de carga;  $R_d$ : resistencia de capa difusa;  $R_a$ : resistencia de especies acumuladas (productos de corrosión, cualquier molécula o ión existente, etc.);  $R_p$ : resistencia a la polarización.

El segundo CEE (II), Figura 55, está constituido por la resistencia de la solución,  $R_s$ , la resistencia del recubrimiento,  $R_{rec}$ , la capacitancia del recubrimiento,  $C_{rec}$ , la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , la resistencia de la capa difusa,  $R_d$ .



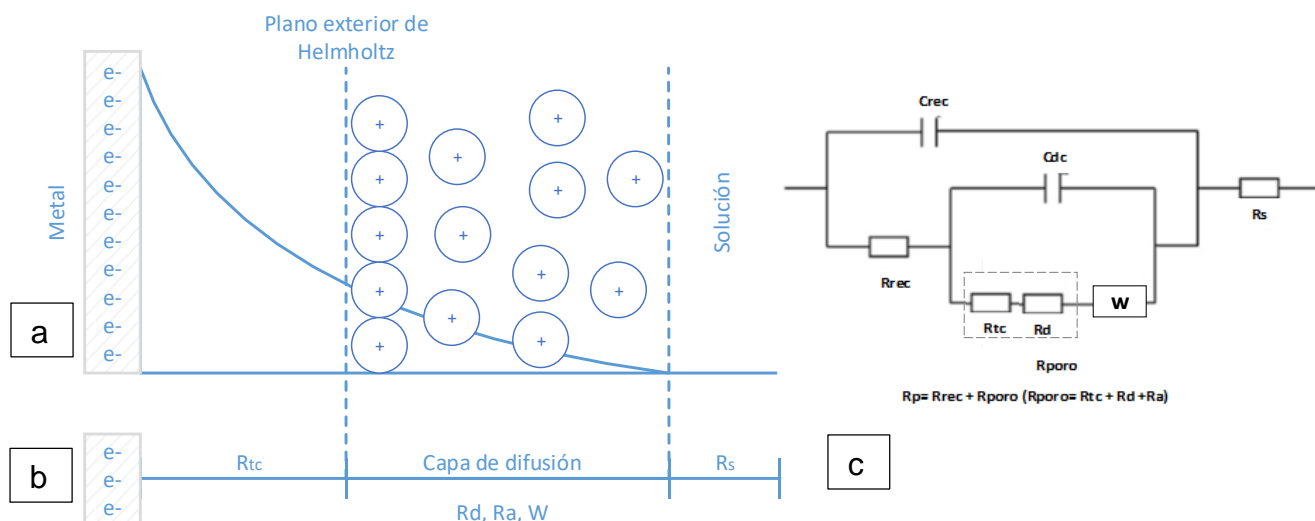
**Figura 55.** Representación esquemática de la interfase metal / recubrimiento / solución y su respectivo circuito eléctrico equivalente (CEE II).

En el tercer CEE (III), Figura 56, incluye además la impedancia de Warburg ( $Z_w$ ).

Qiu et al., propusieron que la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) es la sumatoria de las resistencias,  $R_p = R_{rec} + R_{tc} + R_d$ . Por otro lado, la  $C_{dc}$  fue reemplazada por el elemento de fase constante,  $CPE_{dc}$ , que se utiliza para describir la desviación de una conducta dieléctrica ideal, equivalente a un capacitor. Su valor solo depende del exponente  $n$ , que toma valores entre 0 y 1; cuando  $n = 0$  el CPE corresponde a una resistencia y cuando  $n = 1$  corresponde a una capacitancia [125].



Los *CPE* representan la dependencia con la frecuencia de todos fenómenos electroquímicos, como la capacitancia de la doble capa, los procesos difusivos y la resistencia a la transferencia de carga relacionados con el proceso de corrosión [Solmaz et al].



**Figura 56.** Las distribuciones de los potenciales en la interfase metal / solución (a), la resistencia de la doble capa (b) y el diagrama de circuito eléctrico equivalente (CEE III) propuesto para la solución en blanco con elemento Warburg (c).

El tipo de circuito eléctrico equivalentes utilizado para el ajuste de las impedancias para los electrodos acero AISI 1018, base alquidámica y PANI<sub>c</sub> se muestran en la última columna de la Tabla 14, además de los valores de ajuste de los elementos del circuito y la eficiencia del recubrimiento.



**Tabla 14.** Valores de ajuste de impedancia para acero AISI-1018 desnudo, con base alquidámica y con PANI<sub>c</sub> en HCl 0.1 M

Electrodo	Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_{rec}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$i_{corr}$ ( $A/\text{cm}^2$ )	% E	CEE
AISI-1018	0	10.05	3.2E-04	0.86	137	1.9E-04	-	I
	24	10.31	3.1E-04	0.88	250	1.1E-04	-	I
	48	9.56	5.2E-04	0.89	188	1.4E-04	-	I
	72	9.35	4.6E-04	0.89	104	2.5E-04	-	I
Alquidámico	0	0.00139	4.70E-09	0.77	17198	1.5E-06	99.20	II
	24	0.04696	23.0E-07	0.32	30034	8.7E-07	99.17	II
	48	0.00017	8.80E-07	0.43	54693	4.8E-07	99.66	II
	72	0.01000	3.50E-07	0.56	73806	3.5E-07	99.86	III
PANI <sub>c</sub>	0	0.00229	1.10E-07	0.70	9948	2.6E-06	98.62	II
	24	0.00001	3.00E-07	0.65	3660	7.1E-06	93.15	II
	48	0.00022	6.40E-07	0.59	996	2.6E-05	81.15	II
	72	0.00001	35.0E-07	0.47	802	3.2E-05	86.15	II

Los datos obtenidos del ajuste mostraron buena consistencia con los resultados experimentales. Se observa en la Tabla 14 que los valores de  $R_s$  del electrodo sin recubrimiento oscilan entre 9 a 11  $\Omega \text{ cm}^2$ . Al inicio es de 10.05 y a las 72 horas de 9  $\Omega \text{ cm}^2$ . Estas fluctuaciones en la resistencia de la solución pueden ser atribuidas a la formación de productos de corrosión insolubles que disminuyen la conductividad del medio próximo al electrodo de trabajo [129]. La resistencia de la solución para el acero con recubrimientos de base alquidámica y PANI<sub>c</sub> presentan valores muy cercanos a cero que concuerdan con los reportados por Yaga en medio HCl 0.1 M.

Los valores correspondientes al elemento de fase constante de los sustratos con recubrimiento alquidámico y PANI<sub>c</sub> muestran un aumento gradual en esta magnitud, incrementando desde el inicio de la exposición hasta el término de las 72 horas de prueba de  $4.7 \times 10^{-09}$  a  $3.5 \times 10^{-07}$   $F \text{ cm}^{-2}$  y de  $1.1 \times 10^{-07}$  a  $3.5 \times 10^{-06}$   $F \text{ cm}^{-2}$ ,



respectivamente. Este incremento en la capacitancia se debe al ingreso de agua y de los iones cloruro al recubrimiento [130]. En tanto que los valores de  $R_p$  se incrementan de  $137 \Omega \text{ cm}^2$  del acero sin recubrimiento a  $17000 \Omega \text{ cm}^2$  y  $9948 \Omega \text{ cm}^2$  para el recubrimiento con base alquidálica y con PANI<sub>c</sub>, respectivamente, indicando un mejor y significativo desempeño en la protección contra la corrosión. El porcentaje de eficiencia de protección de los recubrimientos se calculó considerando la siguiente expresión:

$$E(\%) = \frac{R_{p(\text{rec})} - R_{p(\text{AISI-1018})}}{R_{p(\text{rec})}} \times 100 \quad \text{Ec. 9}$$

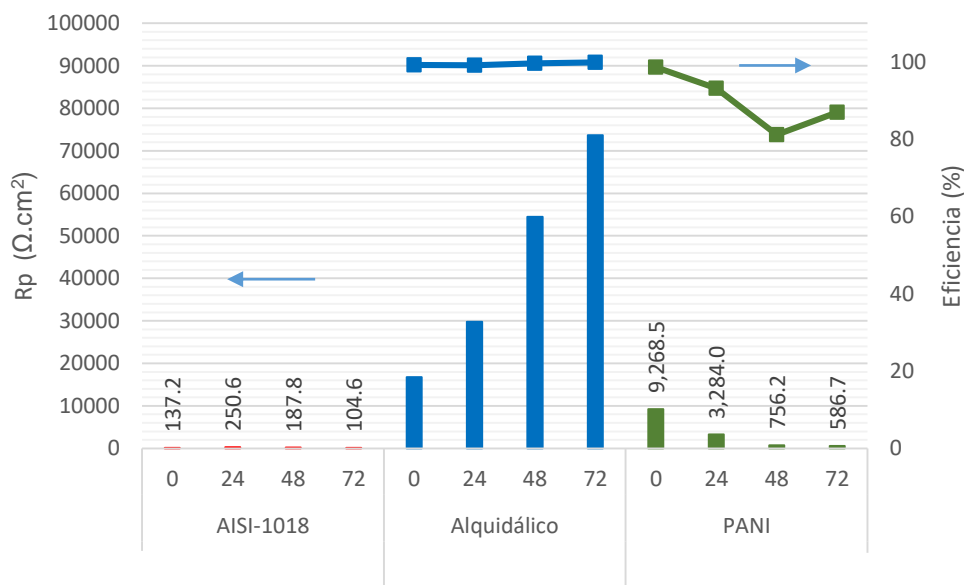
donde  $R_{p(\text{rec})}$  y  $R_{p(\text{AISI-1018})}$  son las resistencias a la polarización del acero AISI-1018 con y sin recubrimiento, respectivamente.

Los valores de las  $R_p$  y las eficiencias con respecto al tiempo de exposición de los materiales estudiados se muestran en la Figura 57. La evolución de la resistencia a la polarización del acero AISI 1018 incrementa gradualmente con el tiempo de exposición debido a la intensa formación de productos de corrosión sobre su superficie. Del tiempo cero hasta las 48 horas de prueba la  $R_p$  incrementa, pero a las 72 horas este valor disminuye por efecto de la disolución de los productos formados. Para el recubrimiento de base alquidálica los valores de la resistencia a la polarización presentan un crecimiento con respecto al tiempo de prueba poniendo en evidencia las propiedades de barrera que este proporciona al sustrato, el cual se ve reflejado en la eficiencia de protección frente a la corrosión cercano al 100 % y que se mantuvo durante las 72 h de exposición. Por el contrario, el acero recubierto con PANI<sub>c</sub> muestra una tendencia a disminuir la resistencia a la polarización, esto es debido a la porosidad proporcionada por las fibras de la polianilina y al mecanismo de protección que los polímeros conductores ofrecen: inicialmente la polianilina favorece el proceso de disolución del metal base promoviendo la formación de una película de óxido compacta y protectora. Sin embargo, el tiempo de exposición utilizado no fue suficiente para alcanzar una mayor protección, obteniéndose así una eficiencia que decae del 98 % al 86 % al transcurrir 72 h de





exposición que puede asociarse directamente a la degradación de la matriz polimérica del recubrimiento por acción de la absorción de agua e ingreso de iones al recubrimiento.



**Figura 57.** Resistencia a la polarización y eficiencia de protección del acero AISI-1018 desnudo, con base alquidática y con PANI<sub>c</sub> en HCl 0.1 M.

### Mecanismos de falla de recubrimiento

Los mecanismos principales del deterioro característico del revestimiento orgánico son la delaminación y la formación de ampollas. El mecanismo de la delaminación consiste en reacciones separadas en los poros del recubrimiento que se desarrollan con el tiempo, donde en el poro se produce la oxidación del hierro:

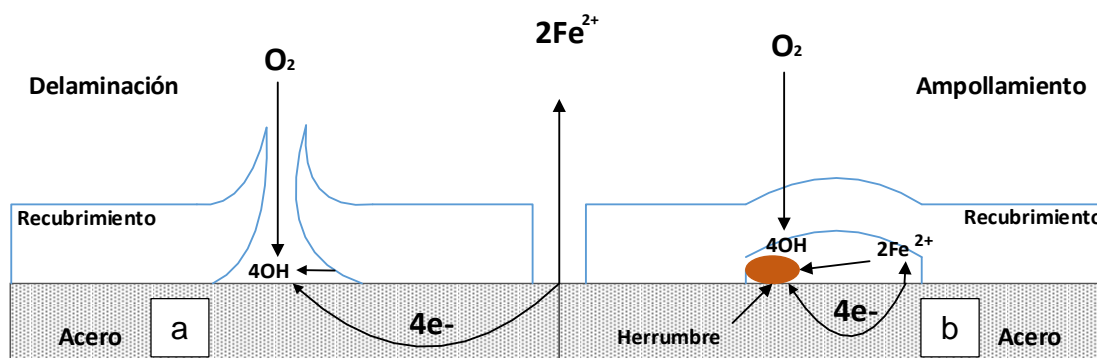


Los electrones liberados se transfieren a través del metal al poro vecino, donde tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno:



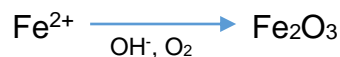


Esta reacción genera una pérdida gradual de la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato metálico provocando la ruptura de este, y permitiendo el libre acceso de los agentes corrosivos a la interfase. Figura 58a. Por otro lado, la formación de ampollas es uno de los signos del deterioro de las propiedades protectoras del recubrimiento, las ampollas, al igual que la delaminación ocurren donde el recubrimiento pierde adherencia al sustrato y que está fuertemente relacionado a la acumulación de agua, lo que puede dar inicio a las reacciones electroquímicas de corrosión. Figura 58b.



**Figura 58.** Mecanismos de delaminación (a) y ampollamiento (b) en recubrimientos orgánicos.

En base a los resultados del ajuste y los elementos involucrados en el CEE, es posible establecer el mecanismo de protección que la PANI<sub>c</sub> brinda al sustrato metálico, en el que la oxidación de los iones ferrosos a óxidos de hierro tiene lugar la superficie del hierro expuesto en las áreas de los poros y debajo de la película.

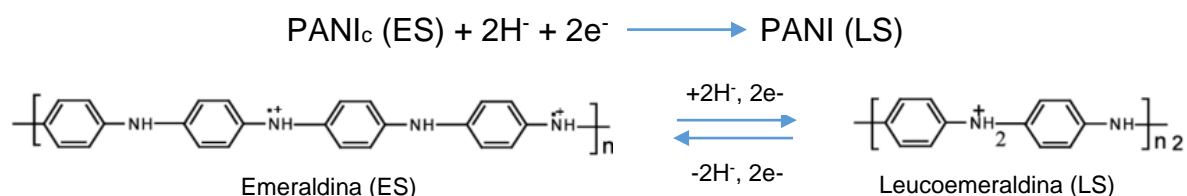


Y debido a la naturaleza conductora de la PANI<sub>c</sub> en el recubrimiento, la reacción de reducción de oxígeno tiene lugar en el recubrimiento:

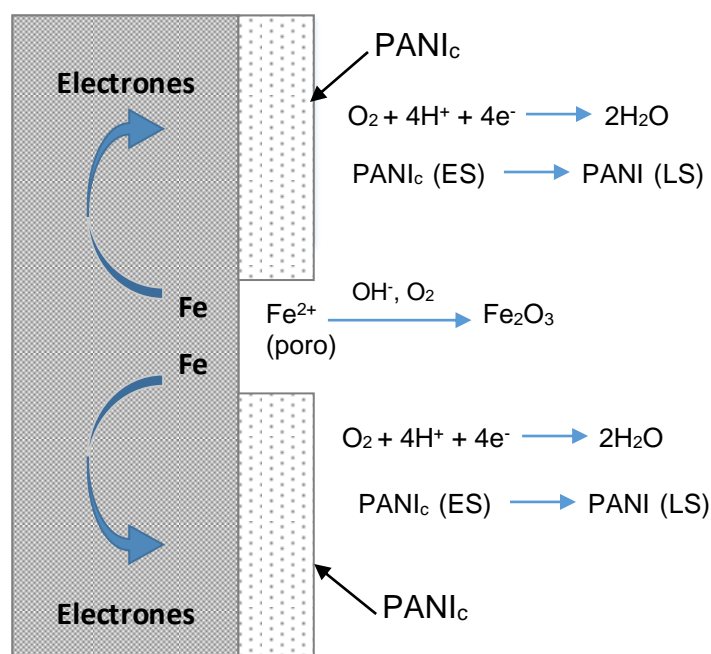




En medios ácidos, la pasivación de los poros se produce por la reacción catódica complementaria [131] de:



Debido a la conversión a LS en medios ácidos, el recubrimiento cambia de una forma conductora a una no conductora, lo que se refleja en el comportamiento capacitivo del recubrimiento con el tiempo de inmersión. Figura 59.



**Figura 59.** Diagrama esquemático de la pasivación del acero por PANI<sub>c</sub>.

Tanto la absorción de agua, altamente relacionada con la formación de ampollas, como la delaminación, pueden cuantificarse mediante parámetros específicos a partir del ajuste del CEE con las impedancias experimentales.



La absorción de agua es un parámetro clave en la eficiencia de recubrimientos orgánicos en la protección contra la corrosión de metales. La cinética de absorción de agua es determinada mediante un método gravimétrico o por la evaluación de la capacitancia del recubrimiento libre o adherido. La medición de la capacitancia para la cuantificación del agua absorbida está basada en la diferencia entre los valores de la constante dieléctrica del agua ( $\epsilon_w = 80$ , a  $20^\circ\text{C}$ ) y la constante dieléctrica del recubrimiento (típicamente entre 3 y 8). El cambio en capacitancia indicará el ingreso del agua a través del recubrimiento.

### **Evaluación de absorción de agua y área delaminada de los recubrimientos**

El método de la medición de la capacitancia es ampliamente usado por su simplicidad experimental y aplicabilidad a recubrimientos soportados sobre sustratos metálicos. El método de la pendiente inicial es el procedimiento preferido para la estimación del agua absorbida en recubrimientos soportados.

$$\frac{\log(C_t/C_0)}{\log(C_s/C_0)} = \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad \text{Ec. 10}$$

donde  $D$  es la difusividad del agua en el recubrimiento,  $l$  es el espesor del recubrimiento,  $C_t$  es la capacitancia del recubrimiento a un tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la capacitancia extrapolada a  $t = 0$  del recubrimiento y  $C_s$  es la capacitancia del recubrimiento a la saturación. A pesar de que en el método de la pendiente inicial es asumido que los efectos de enmascaramiento del recubrimiento no son un problema debido al corto tiempo considerado, la necesidad de tener un apropiado valor de  $C_s$  introduce un punto de incertidumbre en la determinación de  $D$ .

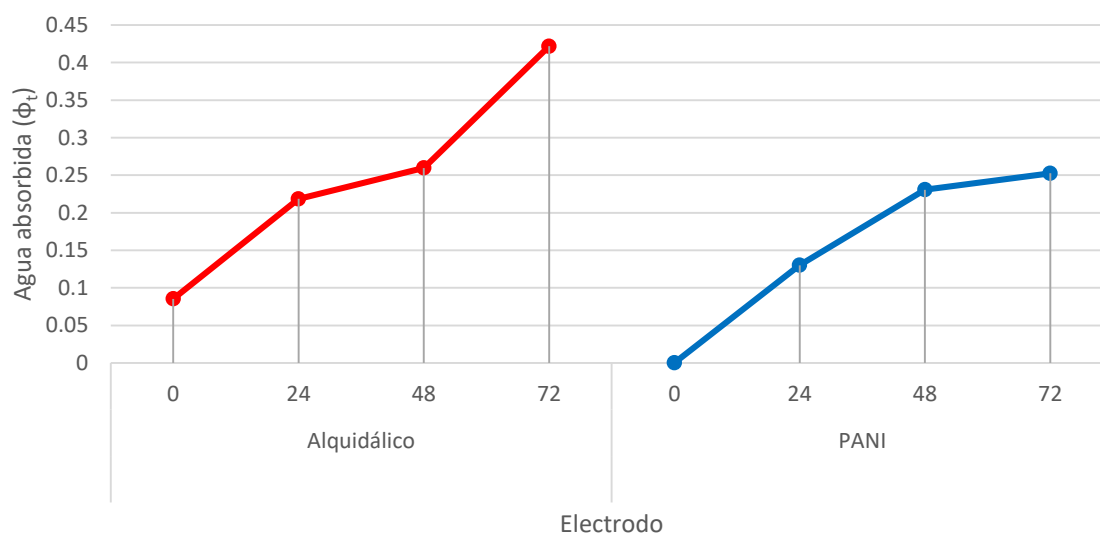
Otro método propuesto para simplificar el cálculo y evitar la incertidumbre que proporciona el método de la pendiente inicial es mediante la ley de Brasher-Kingsbury, siendo la relación mayormente empleada para la cuantificación de ingreso de agua a recubrimientos orgánicos.



$$\Phi_t = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(\epsilon_w)} \quad \text{Ec. 11}$$

donde  $\Phi_t$  es la fracción de volumen de agua absorbida en el recubrimiento a un tiempo  $t$ ,  $C_t$  es la capacitancia del recubrimiento a un tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la capacitancia inicial de recubrimiento y  $\epsilon_w$  es la constante dieléctrica del agua.

En la Figura 60 se muestran los valores obtenidos de absorción de agua en el recubrimiento a través de la ley de Brasher-Kingsbury para el sustrato con base alquidámica y con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>. La muestra recubierta con la base alquidámica muestra mayor absorción de agua comparada con el recubrimiento que contiene PANI<sub>c</sub>, a las 72 horas de exposición la fracción de agua absorbida para el alquidámico es de 0.41, en tanto que para la PANI<sub>c</sub> es de 0.25. Esto es debido a que los grupos funcionales de la polianilina conductora son débilmente compatibles con sustancias polares como el agua tendiendo más a formar enlaces con solventes no polares, a diferencia del recubrimiento alquidámico que debido a su polaridad es más afín al agua favoreciendo su acceso a la matriz.



**Figura 60.** Fracción de agua absorbida del acero AISI-1018 con recubrimiento alquidámico y con PANI<sub>c</sub> en HCl 0.1 M.



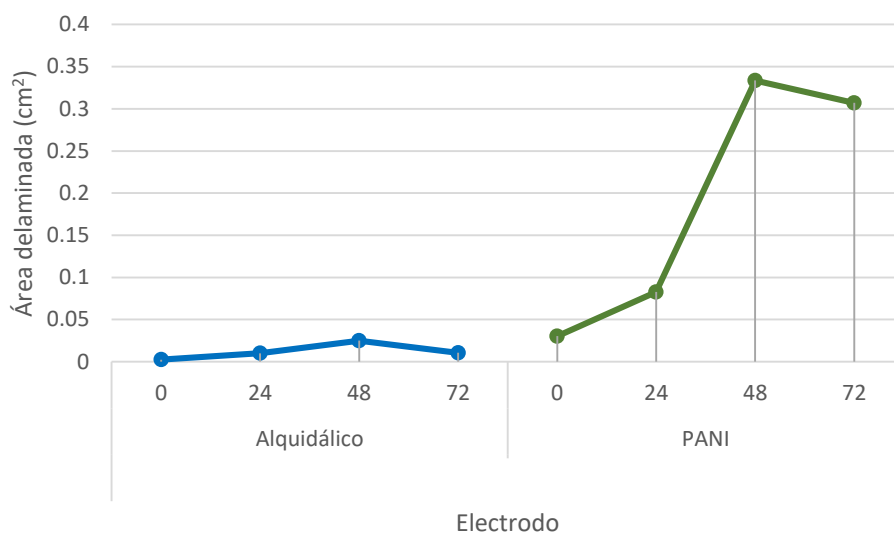
## Evaluación del área delaminada de los recubrimientos

La resistencia a la polarización,  $R_p$ , provee un método para estimar el área delaminada,  $A_d$ . Sabiendo que la resistencia a la polarización es proporcional al área corroída cual está directamente relacionada al área delaminada por la siguiente expresión:

$$A_d = \frac{R_{p^{\circ}}}{R_p} \quad \text{Ec. 12}$$

Dónde la resistencia a la polarización específica,  $R_{p^{\circ}}$ , puede estimarse usando una muestra del sustrato sin recubrimiento y asumir que es constante durante toda la evaluación. Los valores de la resistencia a la polarización pueden ser determinados usando circuitos eléctricos equivalentes o gráficamente analizando las magnitudes de impedancia del diagrama de Bode sustrayendo la resistencia de poro y electrolito de la resistencia total del recubrimiento.

En la figura 61 se muestran los valores de delaminación para el recubrimiento base alquidálica y con PANI<sub>c</sub>. Se observa que el área de delaminación para el recubrimiento alquidálico es casi nulo mientras que para el que contiene PANI<sub>c</sub> es mayor, alcanzando un valor máximo de 0.34 cm<sup>2</sup> pero que disminuye a 0.30 cm<sup>2</sup> para 72 h de inmersión. El aumento del área delaminada durante las primeras 48 horas puede deberse al débil anclaje del recubrimiento sobre el sustrato metálico debido a la no afinidad de la polianilina con este, pero tras la entrada de la solución al recubrimiento debida a la microporosidad existente y reflejada en los valores de absorción de agua, permite la disolución del sustrato y formación de productos de corrosión que rellenan los poros disminuyendo el área delaminada y la absorción de agua como puede observarse al término de las 72 h de exposición en las Figuras 60 y 61.



**Figura 61.** Área delaminada del acero AISI-1018 con recubrimiento alquidálico y con PANI<sub>c</sub> en HCl 0.1 M.

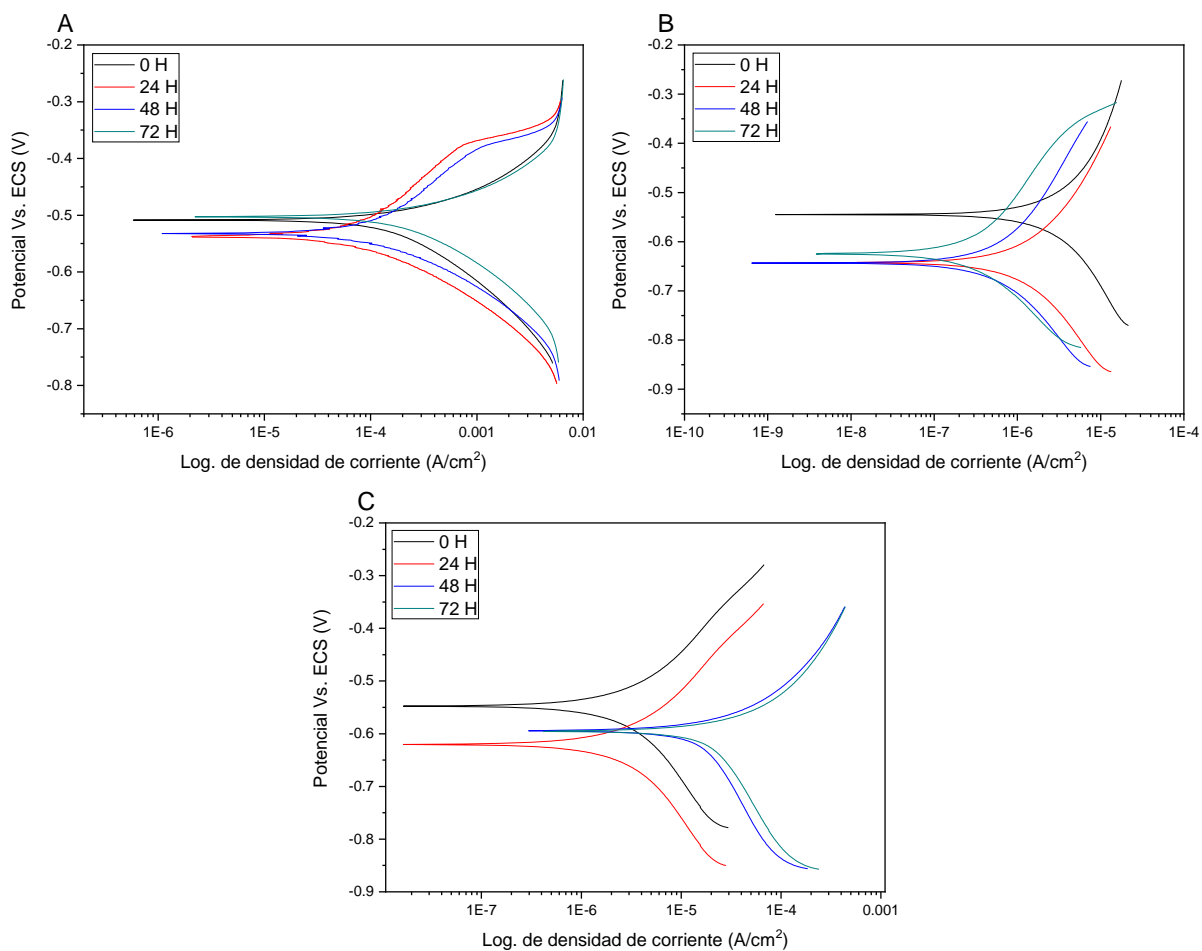
Con el fin de obtener información adicional de los procesos de protección y cinética de corrosión de los diferentes electrodos sin y con sistemas de recubrimientos, se aplicó la técnica de corriente directa de Extrapolación de Tafel para respaldar las evaluaciones realizadas en corriente alterna con la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

#### 3.4.4. Extrapolación de Tafel

En la Figura 62 se muestran las curvas de polarización del acero AISI-1018 sin recubrimiento y recubierto con la base alquidálica y PANI<sub>c</sub> en una solución de HCl 0.1 M, a diferentes tiempos de inmersión. El electrodo desnudo sumergido en solución ácida muestra una rama anódica que a 0 y 72 h muestra un comportamiento típico de Tafel, seguido de un proceso de pasivación a potenciales mayores a -0.35 V<sub>ECS</sub>, con una corriente de pasivación,  $i_{pas}$  de 6.563E-03 A/cm<sup>2</sup>, Esta  $i_{pas}$  es debida a la corriente necesaria para mantener al material pasivado



debido a los procesos de disolución-repasivación. Para 24 y 48 h previamente a la pasivación del material se ve un incremento en la corriente que estaría asociado a la nucleación y crecimiento de picaduras. Para los recubrimientos con base alquídica y PANI<sub>c</sub> no se observa el incremento en corriente asociado a la nucleación y crecimiento de picaduras.



**Figura 62.** Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 sin recubrimiento (a), con base alquídica y PANI<sub>c</sub> (c) en HCl 0.1 M.





En la Tabla 15 se presentan los parámetros calculados con el método de extrapolación de Tafel como lo es el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), pendientes de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ), velocidad de corrosión y eficiencia de protección calculada mediante la siguiente expresión:

$$E(\%) = \frac{R_p(\text{rec}) - R_p(\text{AISI-1018})}{R_p(\text{rec})} \times 100 \quad \text{Ec. 9}$$

Dónde  $R_{p(\text{AISI-1018})}$  corresponde a la resistencia a la polarización del material desnudo y  $R_{p(\text{rec})}$  corresponde al material con el recubrimiento.

**Tabla 15.** Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 sin recubrimiento, con base alquidámica y PANI<sub>c</sub> en HCl 0.1 M

Sustrato	Tiempo (h)	E <sub>corr</sub> (V)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	R <sub>p</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	VC (mm/año)	E %
Acero AISI-1018	0	-0.514	58	108	132.33	1.96E-04	2.2826	-
	24	-0.551	69	75	241.68	1.08E-04	1.2498	-
	48	-0.554	116	73	168.56	1.54E-04	1.7920	-
	72	-0.544	131	72	105.26	2.47E-04	2.8696	-
Alquidámico	0	-0.545	234	191	15367.34	16.9E-07	0.0197	99.1
	24	-0.643	143	137	29366.59	8.85E-07	0.0103	99.2
	48	-0.644	229	165	52617.73	4.94E-07	0.0057	99.7
	72	-0.625	202	134	75583.59	3.43E-07	0.0040	99.9
PANI <sub>c</sub>	0	-0.548	133	187	9692.81	2.68E-06	0.0312	98.6
	24	-0.611	138	183	3922.34	6.63E-06	0.0770	93.8
	48	-0.594	108	216	981.76	26.5E-06	0.3077	82.8
	72	-0.595	99	226	774.11	33.6E-06	0.3902	86.4

De acuerdo con la Tabla 15, para el acero desnudo, el valor del potencial de corrosión se mantiene en un promedio de -0.55 V<sub>ECS</sub> durante las 72 horas de prueba, mientras que para el acero recubierto con la base alquidámica el E<sub>corr</sub> inicialmente parte en -0.545 V<sub>ECS</sub> y fluctúa con el paso del tiempo tendiendo a valores más electronegativos, alcanzando su máximo a las 48 horas en -0.644 V<sub>ECS</sub>, pero al cabo



de las 72 horas sufre un ligero incremento,  $-0.625 V_{ECS}$ . Para el caso del acero con el recubrimiento con PANI<sub>c</sub>, el valor del potencial presenta un comportamiento inicial similar al de la base alquidática, con un  $E_{corr}$  inicial de  $-0.548 V_{ECS}$  y alcanzando un máximo a las 24 horas de  $-0.611 V_{ECS}$ , para las siguientes horas hasta finalizar la prueba este potencial se mantiene en  $-0.595 V_{ECS}$ . El desplazamiento del potencial hacia valores más electronegativos de la PANI<sub>c</sub> se asocia a la etapa inicial del mecanismo de protección de la polianilina presente en el recubrimiento en donde se ve favorecida la oxidación del sustrato para la generación de una película de óxido compacta en la interfase metal recubrimiento [95].

La densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) para el acero desnudo se incrementa con respecto al tiempo de exposición, inicialmente toma un valor de  $1.96E-04 A/cm^2$  correspondiente a una velocidad de corrosión en 2.28 mm por año y terminan respectivamente al cabo de las 72 horas en  $2.47E-04 A/cm^2$  y 2.86 mm por año. Este incremento es debido a que la película de productos de corrosión no ofrece una adecuada barrera a las especies agresivas presentes en el medio. Los valores del  $I_{corr}$  del acero con recubrimiento de base alquidática inician en  $1.51E-06 A/cm^2$  y disminuye dos órdenes de magnitud al término de las 72 horas de prueba debido al mecanismo de protección por efecto de barrera que le proporciona al metal base. Al contrario que la base alquidática, el recubrimiento compuesto con PANI<sub>c</sub> sus magnitudes de  $I_{corr}$  aumentan un orden de magnitud iniciando en  $2.68E-06 A/cm^2$  y al cabo de las 72 horas aumenta a  $3.36E-05 A/cm^2$  dejando en claro que el mecanismo de protección que ofrece la polianilina no se ha alcanzado si no que se encuentra en la etapa inicial del proceso de formación de la película de óxido en la interfase y por dicha razón las velocidades de corrosión se incrementan de 0.0312 mm por año a 0.39 mm por año el finalizar las 72 horas de exposición por lo que se infiere que el tiempo de exposición fue relativamente corto para observar el proceso de protección completo. Sin embargo, estos valores son menores que los que ofrece el acero desnudo.

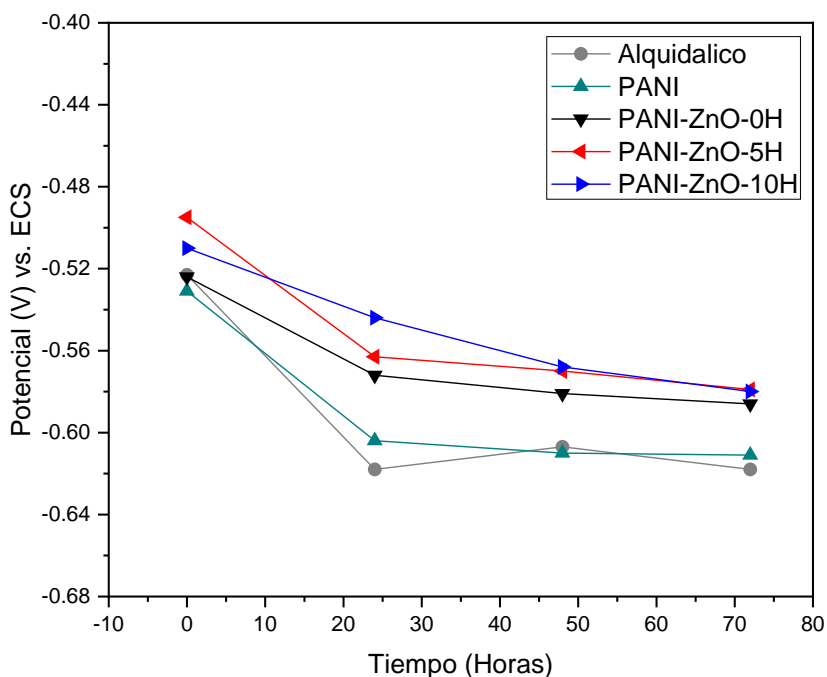


Las eficiencias de protección presentadas por los recubrimientos de base alquidática se mantienen en promedio en 99 % durante toda la exposición, mientras que el que contiene PANI<sub>c</sub> inicia en 98.6 % y a partir de las 24 horas comienza a disminuir gradualmente este valor hasta llegar a 86.4 % de eficiencia a las 72 horas de exposición debido al mecanismo de protección que ofrece el polímero a la base metálica y consecuentemente al ingreso del agua y el oxígeno a través de la película.

### **3.5. Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>**

#### **3.5.1. Potencial a circuito abierto - PANI<sub>c</sub>-ZnO**

En la Figura 63 se muestra la variación del potencial a circuito abierto para los recubrimientos de PANI<sub>c</sub> modificado con ZnO con diferentes tamaños de partícula, inmersos en la solución de HCl 0.1 M. Se observa que, en presencia de las nanopartículas de óxido de zinc, los valores del OCP son más nobles que los valores obtenidos con los recubrimientos de base alquidática y de PANI<sub>c</sub>. En todos los casos el potencial decrece continuamente con el paso del tiempo, y a partir de las 25 h, se mantiene más o menos constante en los siguientes valores:  $OCP_{PANI_c-ZnO-0H (46 \text{ nm})} = -0.57 V_{ECS}$ ,  $OCP_{PANI_c-ZnO-5H (25 \text{ nm})} = -0.55 V_{ECS}$ ,  $OCP_{PANI_c-ZnO-10H (17 \text{ nm})} = -0.54 V_{ECS}$  y  $OCP_{alquidático} = -0.62 V_{ECS}$  y  $OCP_{PANI_c} = -0.61 V_{ECS}$ . Los valores más positivos del OCP en presencia del ZnO indican que las propiedades de barrera son más eficientes en su presencia y que ésta se mejora ligeramente con la disminución del tamaño de partícula del ZnO. Se puede considerar que la barrera que ofrece este recubrimiento limita la difusión de los iones cloruro a la superficie metálica. [131-133].



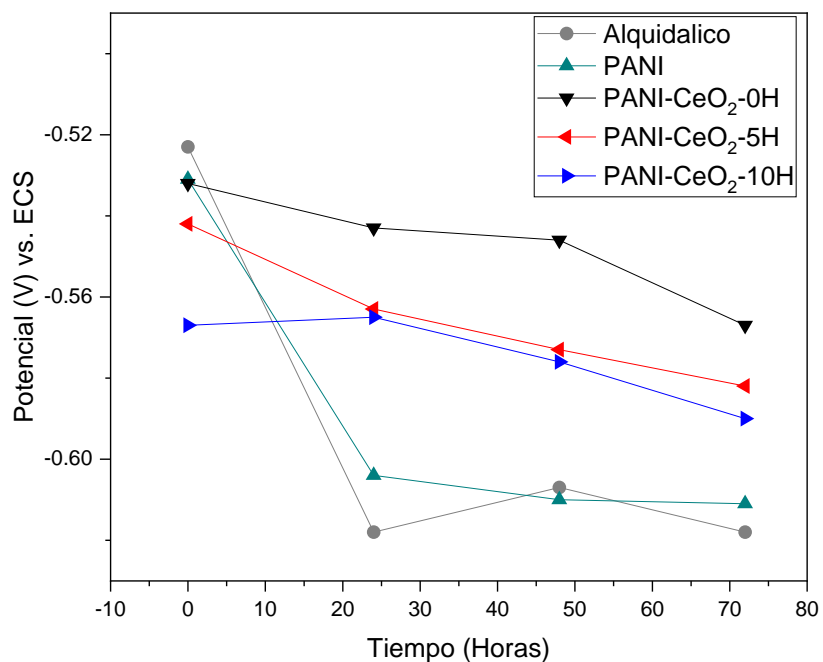
**Figura 63.** Potencial a circuito abierto del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO y alquidálico en HCl 0.1 M

### 3.5.2. Potencial a circuito abierto - PANI-CeO<sub>2</sub>

En la Figura 64 se muestra la variación del OCP con el tiempo de inmersión en HCl 0.1 M para el acero recubierto con PANI<sub>c</sub> y CeO<sub>2</sub> con diferentes tamaños de partícula. Se observa que los valores del OCP iniciales son más negativos que el del recubrimiento alquidálico y el del PANI<sub>c</sub>. Además, en los primeros minutos hay una disminución en los valores del OCP para todos los materiales recubiertos, pero es menor el decremento en presencia del PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>, por lo que los valores del OCP a las 72 h de inmersión son más nobles, indicando que las propiedades de barrera de este recubrimiento conteniendo el CeO<sub>2</sub> es mejor que el que le brindan el alquidálico y la PANI<sub>c</sub>. A diferencia de lo observado en el recubrimiento PANI<sub>c</sub>-ZnO, la disminución en el tamaño de partícula del CeO<sub>2</sub> no desplaza los valores del OCP en dirección más noble, posiblemente esto sea debido a que las



nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  no presentaron una distribución homogénea de tamaño de partícula (ver Figura 49) lo que afectaría las propiedades de barrera del recubrimiento.

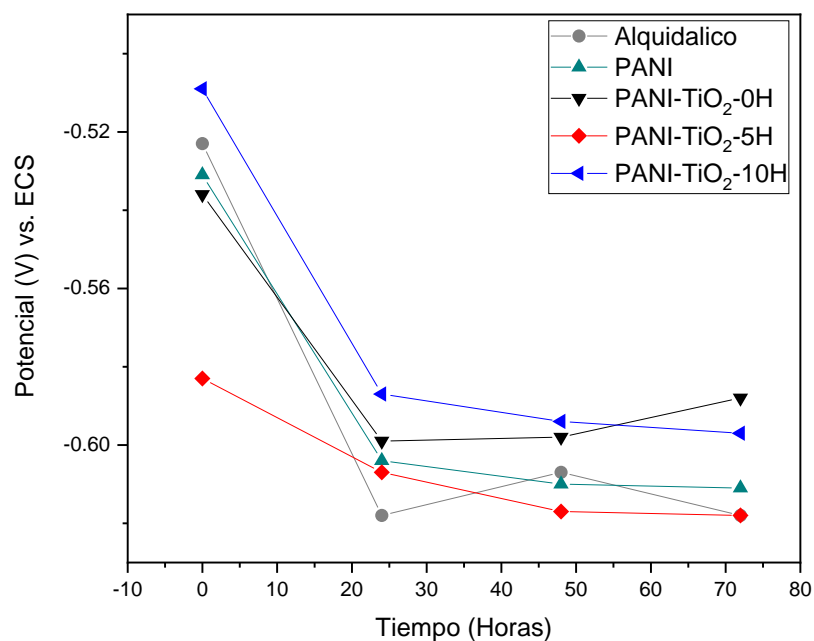


**Figura 64.** Potencial a circuito abierto del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI- $\text{CeO}_2$  en HCl 0.1 M.



### 3.5.3. Potencial a circuito abierto - PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 65 se muestra la variación del OCP con el tiempo de inmersión en HCl 0.1 M para el acero recubierto el alquidálico, PANI<sub>c</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> con diferentes tamaños de partícula. Se observa que los valores del OCP iniciales de los electrodos modificados con PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> con 0H y 5H de molienda son más negativos que el del recubrimiento alquidálico, en tanto que el de 10H es más positivo. El OCP en todos los casos disminuye con el transcurso del tiempo tendiendo a estabilizarse a las 24 h de inmersión alcanzando valores entre -0.58 y -0.62 V<sub>ECS</sub>. El OCP de los recubrimientos PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> son más nobles y el recubrimiento PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H fue el recubrimiento que mostró el OCP más noble o protector.



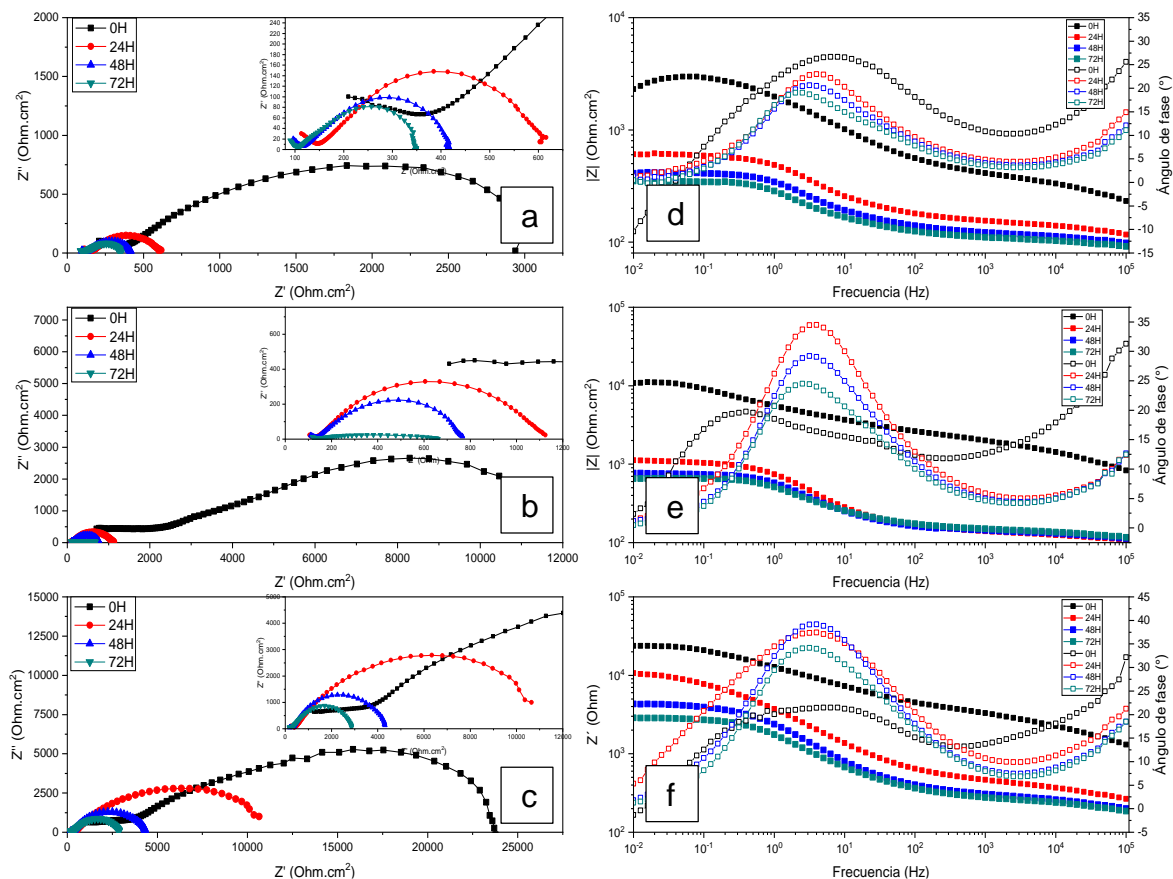
**Figura 65.** Potencial a circuito abierto del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> en HCl 0.1 M.



### 3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

#### Análisis cualitativo

##### 3.6.1. PANI<sub>c</sub>-ZnO

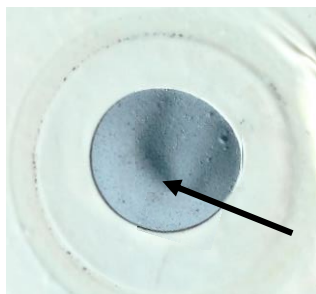


**Figura 66.** Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO (a, d), PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H (b, e) y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H (c, f) en HCl 0.1 M.

En la Figura 66, los gráficos de Nyquist (a-c) muestran la evolución de los espectros de impedancia con respecto al tiempo de exposición de las muestras con PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H (46 nm), PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H (26 nm) y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H (18 nm) en HCl 0.1 M.



Del recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H (66a) se puede observar un comportamiento resistivo al inicio de la exposición, pero muestra una notable degradación al cabo de 24 horas, en donde la resistencia del arco capacitivo disminuye de 2850  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a un valor cercano de 750  $\Omega$  cm<sup>2</sup> indicando la no estabilidad y pobres propiedades de barrera, donde la presencia de las nanopartículas con tamaño promedio de 46 nm no tiene efecto significativo reflejado en la baja resistencia de poro en las depresiones ubicadas al inicio del arco capacitivo en el rango de altas frecuencias con valores decrecientes, para 24 horas el valor de resistencia de poro fue de 150  $\Omega$  cm<sup>2</sup>, a las 48 horas disminuyó a 120  $\Omega$  cm<sup>2</sup> y al final de las 72 horas este valor se ubicó en 110  $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Al término de la exposición la muestra presentó daño por ampollamiento. Figura 67.



**Figura 67.** Daño por ampollamiento en PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H

En el gráfico de la Figura 66b, la muestra de PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H (26 nm) exhibe una mejor resistencia comparado con el recubrimiento cuyo tamaño de partícula es de 46 nm. Aun con la mejora de los valores de resistencia, las propiedades de protección siguen siendo pobres, razón por la cual la difusión de protones hacia el sustrato ocurre rápidamente, cual es responsable de la disolución de la película pasiva a una velocidad mucho mayor que la cinética de repasivación, esto sin darle tiempo al sistema a regenerar y formar la película de óxido protectora. Al inicio de la exposición el arco capacitivo formado es característico de recubrimientos aislantes e impermeables, pero debido a la difusión de las especies Cl<sup>-</sup> a través de





la microporosidad en el recubrimiento el diámetro del arco decrece y toma una forma deprimida hasta llegar a ser completamente aplanado a las 72 horas de prueba.

Para el recubrimiento de polianilina con partículas de ZnO de 18 nm, Figura 66c, el espectro de impedancia muestra la mejor respuesta de los tres tamaños de partícula. Al inicio de la exposición el diagrama de Nyquist muestra las zonas típicas de un recubrimiento resistivo, en la región de altas frecuencias aparece el valle de la resistencia de poro, que da la información de los procesos ocurriendo al fondo de estas cavidades, seguido encontramos una región lineal adjudicada a los procesos controlados por la difusión de las especies en el recubrimiento y finalmente el arco capacitivo deprimido que provee la resistencia que imponen tanto el recubrimiento como la capa de óxido pasiva a la interfase metal-recubrimiento. Teniendo en cuenta esto, se puede deducir que durante las primeras 24 horas el aire en la microporosidad es desplazado por la solución facilitando el transporte de las especies iónicas de  $\text{Cl}^-$  que degradan el recubrimiento, notándose este efecto en la reducción de la resistencia y diámetro del arco capacitivo con el paso del tiempo.

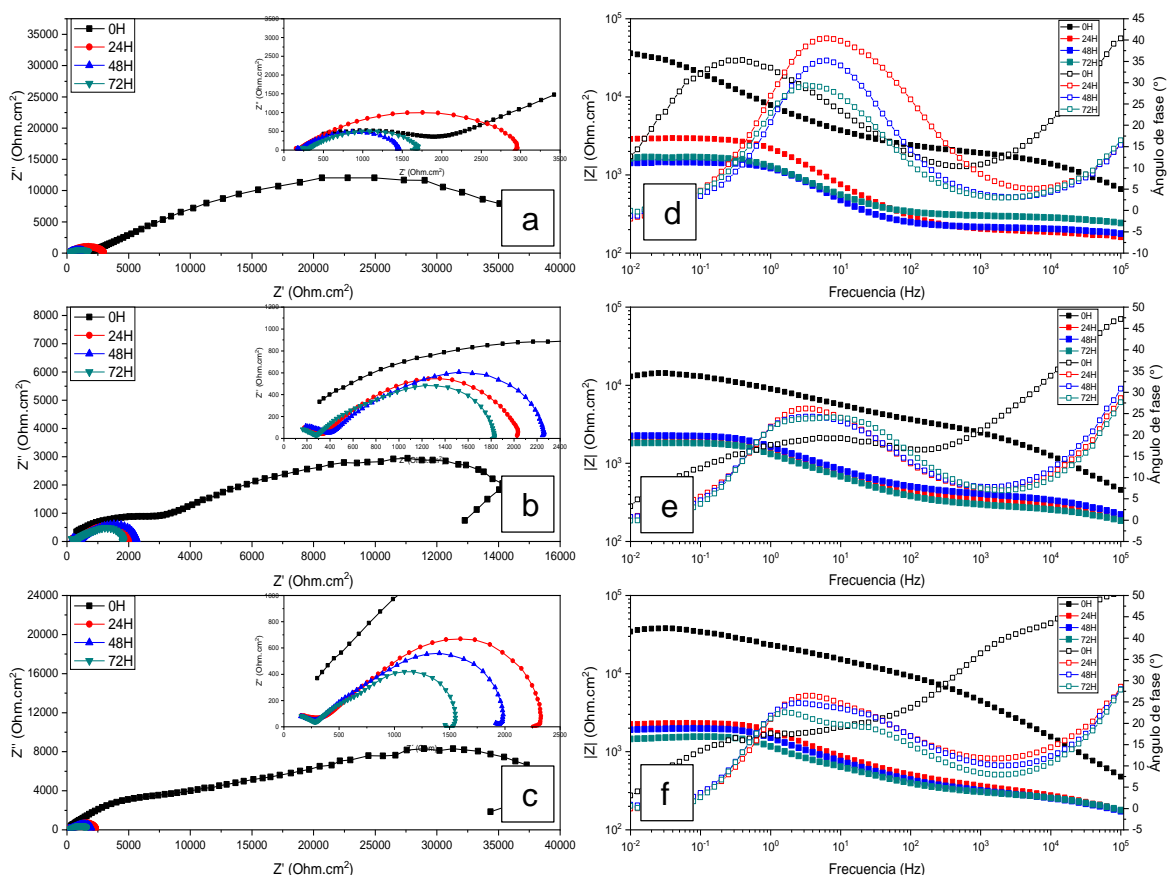
Tomando en cuenta la distribución del tamaño de partícula, es evidente que este juega un papel muy importante en la integridad del recubrimiento. En base a los resultados, la disminución del tamaño de partícula ayuda en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento mejorándolas al disminuir primeramente la densidad de poros.

La Figura 66 (d-f) corresponde a los diagramas de Bode en módulo de impedancia y ángulo de fase. Con ellos se confirma lo expuesto anteriormente con los diagramas de Nyquist, todos los sistemas tienden a disminuir los valores de resistencia con el paso del tiempo por la degradación del recubrimiento debido al incremento de la movilidad iónica y como resultado bajas propiedades protectoras por acción de la penetración del electrolito y las especies agresivas como el cloruro. Esta disminución de la resistencia puede asociarse también a la formación y ruptura de ampollas que podrían formarse preferencialmente en los recubrimientos que



contienen partículas de mayor tamaño debido a que generan una mayor porosidad comparada con los resultados del sustrato con el menor tamaño de partícula.

### 3.6.2. PANIc-CeO<sub>2</sub>



**Figura 68.** Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> (a, d), PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (b, e) y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H (c, f) en HCl 0.1 M.

De la Figura 68 (a-c), se muestran en los gráficos de Nyquist la evolución de los espectros de impedancia con respecto al tiempo de exposición en HCl 0.1 M correspondientes a las muestras con PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H (65 nm), PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (29 nm) y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H (23 nm). Como se puede observar, el recubrimiento de



PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H (65 nm) al inicio de la exposición presenta una alta resistencia a la transferencia de carga en el segundo arco capacitivo mostrando muy buenas propiedades de protección y efecto barrera. Con el paso del tiempo de exposición, hasta las 48 horas, estas propiedades se ven disminuidas por efecto del ingreso de moléculas de agua y los iones Cl<sup>-</sup> a través del recubrimiento alcanzando el sustrato y provocando la disminución de las resistencias. A las 72 horas de exposición las propiedades de protección se ven ligeramente mejoradas, comportamiento esperado al disminuir el número de poros por efecto de la obstrucción de estos canales de transporte por acción de los productos de corrosión.

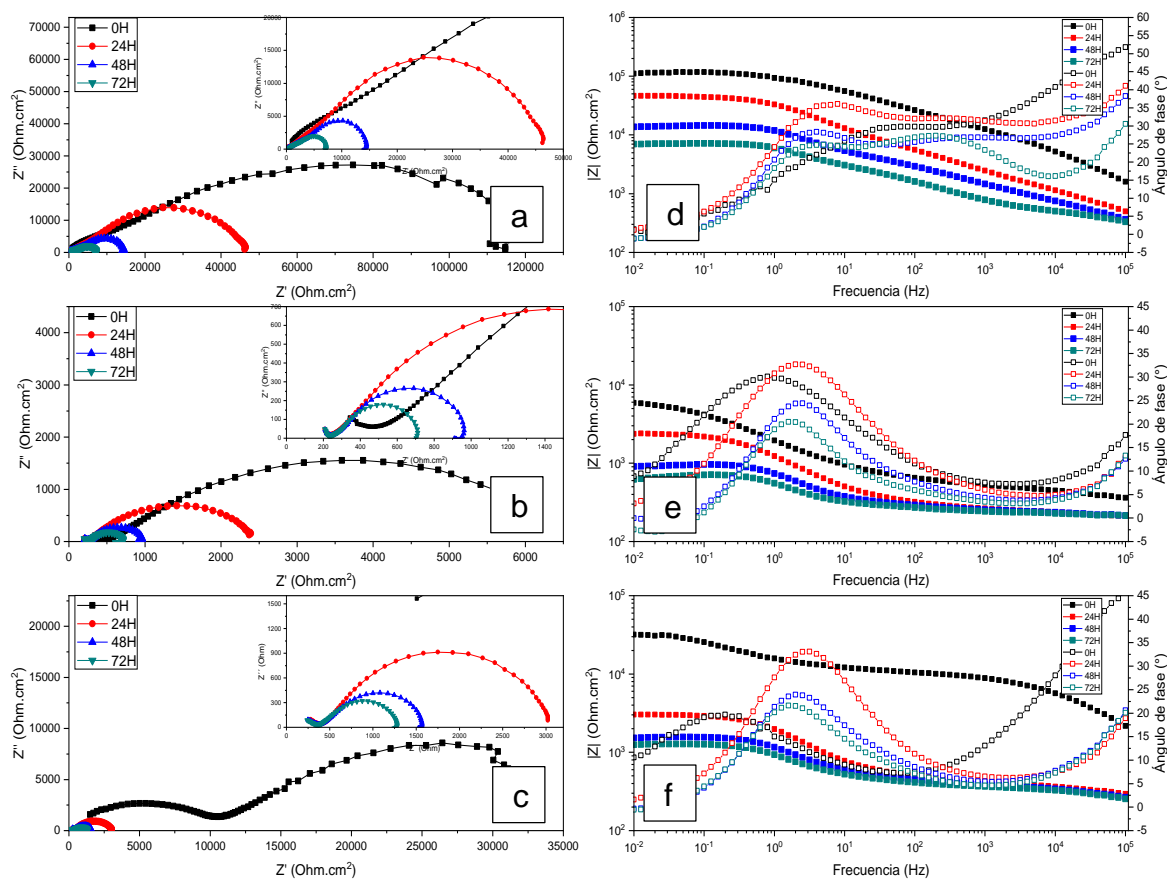
El recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (Figura 68b) muestra valores de resistencia que tienden a disminuir en relación al tiempo de prueba, a las 48 horas la resistencia de poro de 400 Ω cm<sup>2</sup> presenta un incremento comparado con su registro a 24 horas de 320 Ω cm<sup>2</sup>, pero disminuye nuevamente a 290 Ω cm<sup>2</sup> a las 72 horas posiblemente por la disolución de los productos de corrosión o el incremento de la densidad de poros por la degradación del recubrimiento. La Figura 68c correspondiente al recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H muestra resultados de resistencia muy similares al recubrimiento PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H que contiene partículas de tamaño promedio de 65 nm. Esta diferencia entre recubrimientos puede estar ligada a la distribución de las nanopartículas en el recubrimiento, como se demostró en la Figura 49 el óxido de cerio no se distribuye homogéneamente en el polímero, este tiende a aglomerar las partículas. Las distribuciones de los recubrimientos PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H son más homogéneas comparadas con la muestra PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H cual presenta una mayor cantidad de aglomerados según los resultados del mapeo.

De la Figura 68 (d-f), la disminución de los valores de resistencia en el módulo de impedancia desde el inicio de exposición hasta las 72 horas de prueba evidencia claramente la degradación del recubrimiento debido a la saturación con moléculas de agua y iones Cl<sup>-</sup> relacionados al rompimiento de la película de óxido pasiva en la interfase. En el gráfico del ángulo de fase es posible observar la



presencia de dos constantes de tiempo para cada uno de los recubrimientos en la región de medianas frecuencias en donde se presenta un comportamiento resistivo-capacitivo, a bajas frecuencias el ángulo de fase llega a valores muy cercanos a cero, valores típicos de un comportamiento completamente resistivo que corresponde a la resistencia del recubrimiento, cual puede ser atribuido a la resistencia de las especies iónicas a través del recubrimiento, resultado de la absorción del electrolito.

### 3.6.3. PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>



**Figura 69.** Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> (a, d), PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (b, e) y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (c, f) en HCl 0.1 M.



En la Figura 69 (a-c) se encuentran los gráficos de Nyquist correspondientes a los sustratos con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (49 nm), PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (23 nm) y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (14 nm) en HCl 0.1 M. En el gráfico se puede observar un compartimiento altamente resistivo del recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (a) al inicio de la exposición. Tras el paso del tiempo de prueba la resistencia del recubrimiento decrece desde 120 kΩ cm<sup>2</sup> hasta 7000 Ω cm<sup>2</sup> debido a la difusión gradual del electrolito a través de los poros y defectos del recubrimiento de acuerdo a la ley de Fick. Esto conduce al contacto entre el electrolito y la superficie metálica y con ello al inicio de los procesos electroquímicos en esta interfase. Comparando este recubrimiento que contiene nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de 49 nm con los recubrimientos de las Figuras 66b y 66c cuyos tamaños promedio oscilan entre 23 y 14 nm respectivamente, el que brinda mejores propiedades de protección es el de mayor tamaño de nanopartícula PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (49 nm). El desempeño del recubrimiento puede ser atribuido al efecto del tamaño de la nanopartícula de TiO<sub>2</sub>, al ser de mayor dimensión dificulta el acceso del electrolito al recubrimiento debido a que actúa como un eficiente sellador de poro disminuyendo la cantidad de estos y a su vez limitando la entrada de las moléculas de agua y iones Cl<sup>-</sup> del electrolito.

De la Figura 69b, correspondiente al sustrato con PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H, se puede observar la evidente degradación del recubrimiento con el ingreso del electrolito. Para este sistema las propiedades de efecto barrera no se hacen visibles durante este periodo de prueba lo que estaría indicando que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> afectaron de manera negativa generando mayor porosidad y conductos por los cuales el paso de las moléculas de agua y iones es favorecido, siendo responsables de la disolución de la película pasiva a una velocidad mucho mayor que la del efecto de repasivación sin darle tiempo al sistema a regenerar y formar la película de óxido protectora. Es posible notar que el valor de resistencia de poro en el primer arco capacitivo no formado completamente en la región de altas frecuencias se mantiene constante después de las 24 horas de prueba situándose cercano a los 250 Ω cm<sup>2</sup> para las 48 y 72 horas seguido de una región lineal entre los 300 y 430 Ω cm<sup>2</sup>



atribuidos a procesos de transferencia de masa bajo control de difusión. La evolución de impedancia para el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H en el diagrama de Nyquist en la Figura 69c presenta valores resistivos menores al recubrimiento PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H. La resistencia de poro se mantiene en valores de 380 a 420 Ω cm<sup>2</sup> e igualmente presenta una región lineal típica de los procesos de transferencia de masa en la región comprendida de 400 a 550 Ω cm<sup>2</sup>. Tras el paso del tiempo de exposición el recubrimiento sufre degradación de sus propiedades protectoras por el ingreso del electrolito a través de los poros formados por contracción generada durante su curado. La presencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> bloquea parcialmente la microporosidad y dificulta el paso de los agentes corrosivos en el recubrimiento.

De acuerdo a los gráficos de Nyquist, la eficiencia de protección de los recubrimientos en base a la resistencia en el eje de impedancia real es la siguiente:

$$\text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-0H (49 nm)} > \text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-10H (14 nm)} > \text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-5H (23 nm)}$$

En la Figura 69 (d-f) se presentan los gráficos de Bode en módulo de impedancia y ángulo de fase al inicio y final de la exposición. El valor del módulo de impedancia del sustrato con PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H decrece un orden de magnitud del inicio al final de las 72 horas, siendo  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  110.7 kΩ cm<sup>2</sup> a las 0 horas y  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  7000 Ω cm<sup>2</sup> al término de las 72 horas. La pendiente de la curva en la región comprendida entre altas a medianas frecuencias indica que el recubrimiento exhibe un comportamiento capacitivo-resistivo. Este comportamiento también se observa para los recubrimientos PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H, para el primero en el rango de frecuencias de  $2 \times 10^{-1}$  a  $1 \times 10^1$  Hz y para el segundo entre  $5 \times 10^{-1}$  a  $1 \times 10^1$  Hz.

La predominancia del comportamiento capacitivo-resistivo en el amplio rango de frecuencias para el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H muestra la superioridad de sus propiedades de protección frente a las dos formulaciones de recubrimiento con tamaños de partícula de TiO<sub>2</sub>.



### 3.7. Ajuste de impedancias a un circuito eléctrico equivalente de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

#### Análisis Cuantitativo

Los diagramas de Nyquist de los recubrimientos fueron modelados mediante circuitos eléctricos equivalentes a fin de obtener información cuantitativa adicional. Los circuitos equivalentes empleados se muestran en las Figuras 54, 55 y 56. Para realizar el modelado se empleó el software *ZSimpWin V 3.40* de *EChem software*.

#### 3.7.1. PANI<sub>c</sub>-ZnO

Los resultados de la técnica de EIS se ajustaron al modelo de circuito eléctrico equivalente de la Figura 55 y la información obtenida se muestra en la Tabla 16.

De la Tabla 15, los valores de CPE de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H y PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H disminuyeron un orden de magnitud a partir de las 24 horas de prueba con respecto al valor inicial debido al ingreso del agua al recubrimiento, mientras que el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H se mantuvo con respecto al valor inicial mostrando mejores propiedades frente al ingreso de agua. Los valores de  $n$  para los tres recubrimientos se mantuvieron en el rango de 0.38-0.50 mostrando un comportamiento capacitivo-resistivo durante todo el lapso de prueba. La resistencia a la polarización de cada uno de los recubrimientos presentó el siguiente orden en base a la superioridad de protección:

$$\text{PANI}_c\text{-ZnO-10H (18 nm)} < \text{PANI}_c\text{-ZnO-5H (26 nm)} < \text{PANI}_c\text{-ZnO-0H (48 nm)}$$

De donde se puede asumir que el efecto de la disminución del tamaño de partícula afecta directamente las propiedades de barrera de cada uno de estos recubrimientos, presentándose mejores resultados al disminuir este parámetro.

El recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H con mejor porcentaje de eficiencia se mantuvo estable durante las 72 horas de prueba variando únicamente un 5 % desde la etapa inicial. El recubrimiento con partículas de ZnO de 26 nm disminuyó su



eficiencia en un 20 % en promedio durante la exposición, mientras que el recubrimiento con partículas de ZnO de 46 nm cayó un 30 % en eficiencia al cabo de las 72 horas, esta caída está muy ligada a la presencia del ampollamiento visible al final de la prueba cual facilita la acumulación de solución permitiendo así la difusión de las especies iónicas como  $\text{Cl}^-$  concentrarse en la interfase y degradar ambos, el recubrimiento y sustrato metálico.

**Tabla 16.** Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H, PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H en HCl 0.1 M

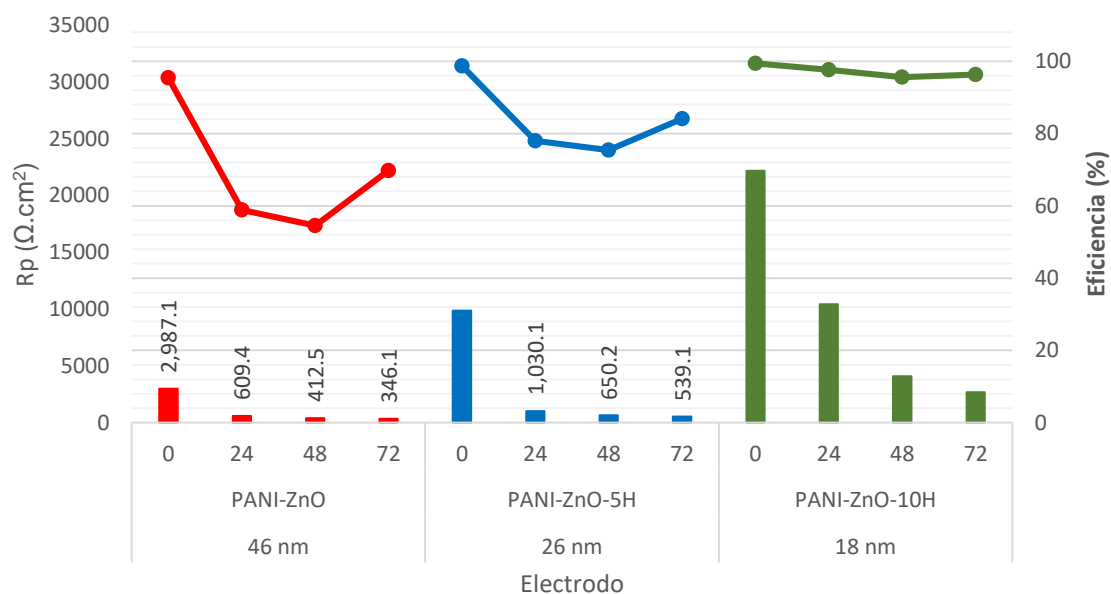
Electrodo	Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{rec}}$ ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	E%	CEE
PANI <sub>c</sub> ZnO	0	0.0015	0.18E-05	0.54	2987.09	8.70E-06	95.4	II
	24	0.0001	1.50E-05	0.39	609.40	42.7E-06	58.8	II
	48	0.0048	3.11E-05	0.34	412.54	63.0E-06	54.8	II
	72	0.0002	2.81E-05	0.34	346.06	75.1E-06	69.7	II
PANI <sub>c</sub> ZnO 5H	0	0.0001	0.23E-05	0.45	10699.13	2.40E-06	98.7	II
	24	0.0001	4.90E-05	0.32	1137.97	23.0E-06	77.9	III
	48	0.0001	3.17E-05	0.34	763.15	34.0E-06	75.3	II
	72	0.0099	3.39E-05	0.33	656.15	40.0E-06	84.0	II
PANI <sub>c</sub> ZnO 10H	0	0.0013	2.75E-06	0.40	23499.80	1.10E-06	99.4	II
	24	0.0257	2.87E-06	0.49	10710.59	2.40E-06	97.9	II
	48	0.0001	4.15E-06	0.47	4304.26	6.00E-06	95.6	II
	72	0.0002	3.61E-06	0.49	2864.09	9.10E-06	96.3	II

En la Figura 70 se muestran las tendencias de eficiencia de protección y valores de resistencia a la polarización de los distintos recubrimientos de acuerdo a su tamaño de partícula. Tanto en la eficiencia de protección y  $R_p$  es visible el efecto del tamaño de la nanopartícula sintetizada con la polianilina. Cuanto menor sea esta, más favorable es la contribución a las propiedades anticorrosivas de la PANI<sub>c</sub>. Se considera que con la disminución del tamaño promedio del ZnO la densidad de





microporosidad del recubrimiento disminuye y este dificulta el paso de las especies iónicas con la entrada del electrolito por los poros.



**Figura 70.** Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H (46 nm), PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H (26 nm) y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H (18 nm) en HCl 0.1 M.

### 3.7.2. PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>

Los datos de impedancia para los recubrimientos con partículas de CeO<sub>2</sub> fueron ajustados con un el circuito eléctrico equivalente en la Figura 55 para estimar las contribuciones de los componentes en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento. Los datos calculados se encuentran en la Tabla 17. Los valores de capacitancia del recubrimiento ( $CPE_{rec}$ ) de las muestras PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H presentan una ligera disminución a las 72 horas de prueba comparadas con los valores obtenidos de las 0 hasta las 48 horas cuya tendencia incrementaba este valor de acuerdo al ingreso del agua y iones a través del recubrimiento. Esta disminución de la capacitancia es atribuida al efecto de la presencia del CeO<sub>2</sub> cual



ayuda con la obstrucción de los poros dificultando el ingreso de las moléculas de agua y iones  $\text{Cl}^-$  del electrolito. A diferencia con el recubrimiento de  $\text{PANI}_c\text{-CeO}_2\text{-5H}$ , sus valores de capacitancia tienen a disminuir con el paso del tiempo. También es posible observar que el valor de  $n$  para las dos primeras formulaciones oscila entre 0.52 y 0.59 mientras que para el recubrimiento de  $\text{PANI}_c\text{-CeO}_2\text{-10H}$  varía entre 0.38 y 0.55 confirmando el comportamiento capacitivo-resistivo observado en el ángulo de fase a medianas frecuencias.

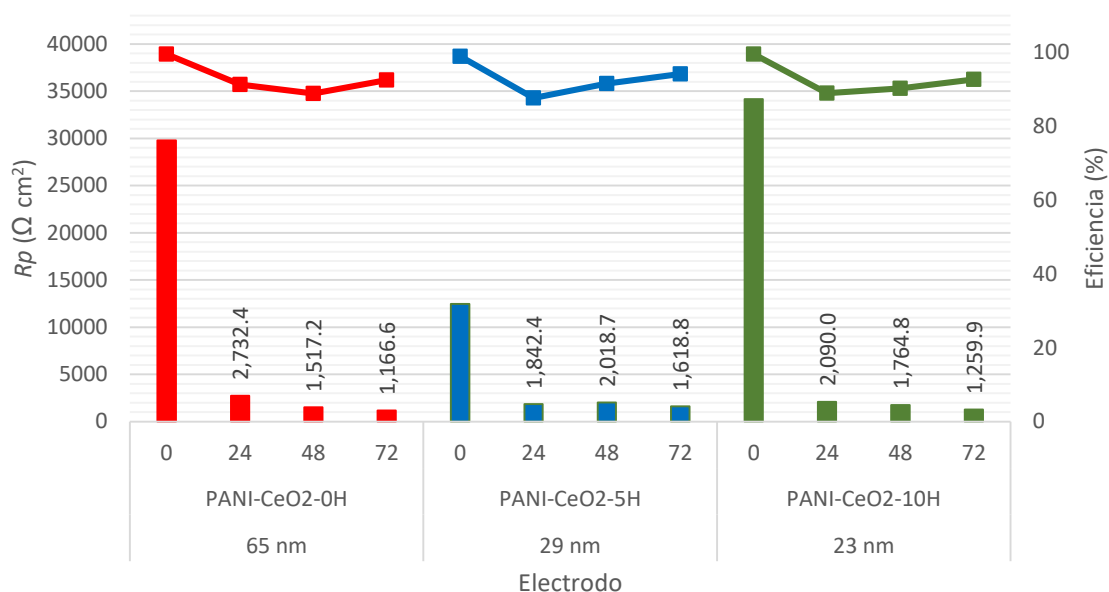
**Tabla 17.** Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de  $\text{PANI}_c\text{-CeO}_2\text{-0H}$ ,  $\text{PANI}_c\text{-CeO}_2\text{-5H}$  y  $\text{PANI}_c\text{-CeO}_2\text{-10H}$  en  $\text{HCl}$  0.1 M

Electrodo	Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\text{CPE}_{rec}$ ( $\text{F/cm}^2$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$I_{corr}$ ( $\text{A/cm}^2$ )	E%	CEE
<b><math>\text{PANI}_c</math> <math>\text{CeO}_2\text{-0H}</math></b>	0	0.0001	0.73E-06	0.55	30455.29	0.85E-07	99.55	II
	24	0.0002	1.45E-06	0.54	2892.96	90.0E-07	91.34	II
	48	0.0011	1.37E-06	0.53	1694.96	150E-07	88.92	II
	72	0.0014	0.55E-06	0.58	1409.11	190E-07	92.58	II
<b><math>\text{PANI}_c</math> <math>\text{CeO}_2\text{-5H}</math></b>	0	0.0001	0.83E-06	0.59	12916.03	0.20E-05	98.94	II
	24	0.0001	6.08E-06	0.49	2043.08	1.30E-05	87.73	II
	48	0.0001	2.73E-06	0.52	2241.70	1.20E-05	91.62	II
	72	0.0015	1.46E-06	0.57	1803.38	1.40E-05	94.20	II
<b><math>\text{PANI}_c</math> <math>\text{CeO}_2\text{-10H}</math></b>	0	0.0001	1.27E-06	0.55	34650.54	0.07E-05	99.60	II
	24	0.0001	23.6E-06	0.38	2268.44	1.10E-05	88.95	II
	48	0.0001	10.9E-06	0.43	1937.09	1.30E-05	90.31	II
	72	0.0001	3.01E-06	0.52	1437.86	1.80E-05	92.73	II

Con la información de resistencia a la polarización obtenida del ajuste de impedancias se realizó el cálculo de la eficiencia de protección tomando como base el sustrato desnudo, los resultados se muestran en la Figura 71. De la muestra con recubrimiento de  $\text{PANI}_c\text{-CeO}_2\text{-5H}$  es posible observar que la eficiencia de protección se mantiene estable en el rango de 87 a 95 % después de las primeras 24 horas de



exposición atribuible a la estabilización de la película de óxido en la interfase metal-recubrimiento por acción de las nanopartículas de óxido de cerio. La presencia de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  en los recubrimientos es notable en las propiedades de protección, pero el efecto de la disminución del tamaño de partícula no se hace muy notorio, puesto que las eficiencias de protección se encuentran muy parejas en los tres tamaños de partículas.



**Figura 71.** Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H (65 nm), PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (29 nm) y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H (23 nm) en HCl 0.1 M.

### 3.7.3. PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

Los datos de impedancia fueron ajustados al circuito eléctrico equivalente de la Figura 55. Los parámetros calculados tras el ajuste se listan en la Tabla 18.

De los valores de  $CPE_{rec}$  para el primer recubrimiento se puede observar un decrecimiento en las primeras 24 horas de prueba cayendo de  $1.33 \times 10^{-07}$  F/cm<sup>2</sup> a  $1.44 \times 10^{-06}$  F/cm<sup>2</sup>, para las 48 horas de prueba el valor de la capacitancia se recupera ligeramente  $1.54 \times 10^{-06}$  F/cm<sup>2</sup> y al término de la exposición este valor alcanza  $9.15 \times 10^{-08}$  F/cm<sup>2</sup> recuperándose dos órdenes de magnitud lo cual puede



ser atribuible a la compactación de la película de óxido protectora y la obstrucción de los poros gracias a la formación del producto de corrosión. Los valores de  $n$  oscilaron en un rango de 0.53 – 0.73 para el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H, entre 0.30 – 0.40 para el de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H y entre 0.34 – 0.60 para el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H mostrando comportamientos resistivos-capacitivos en las tres combinaciones. El recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H exhibió los mayores valores de resistencia a la polarización al igual que la eficiencia de protección en todo el periodo de prueba comparado con los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H.

**Tabla 18.** Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H, PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H en HCl 0.1 M

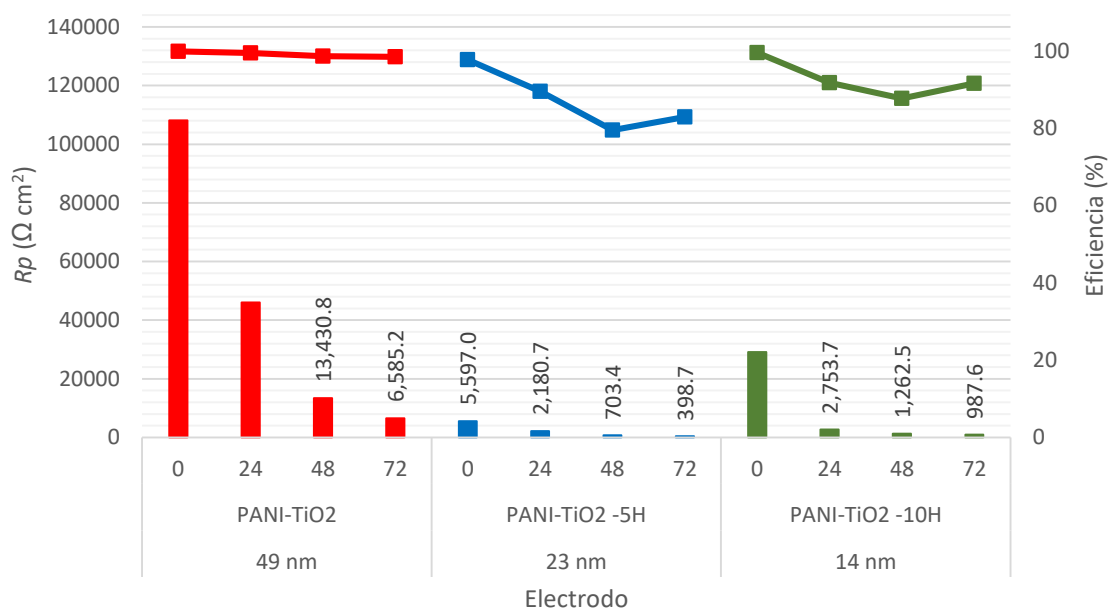
Electrodo	Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$CPE_{rec}$ (F/cm <sup>2</sup> )	$n$	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	E%	CEE
PANI <sub>c</sub> TiO <sub>2</sub> 0H	0	0.0001	1.33E-07	0.63	109746.16	2.30E-07	99.87	II
	24	0.0002	1.44E-06	0.53	46564.60	5.60E-07	99.46	II
	48	0.0001	1.54E-06	0.54	13802.26	19.0E-07	98.64	II
	72	0.0009	9.15E-08	0.73	6915.19	38.0E-07	98.49	II
PANI <sub>c</sub> TiO <sub>2</sub> 5H	0	0.0001	2.55E-05	0.30	5958.56	0.44E-05	97.70	II
	24	0.0007	1.82E-05	0.33	2394.10	1.10E-05	89.53	II
	48	0.0001	1.38E-05	0.34	917.09	2.80E-05	79.52	II
	72	0.0001	5.59E-06	0.40	612.16	4.20E-05	82.91	II
PANI <sub>c</sub> TiO <sub>2</sub> 10H	0	0.0004	1.40E-07	0.60	31284.60	0.83E-06	99.56	II
	24	0.0001	1.15E-05	0.37	3046.33	8.50E-06	91.77	II
	48	0.0029	5.95E-06	0.42	1529.92	17.0E-06	87.72	II
	72	0.0059	1.84E-05	0.34	1243.05	21.0E-06	91.59	II

En la Figura 72 se muestra la tendencia de las propiedades de protección brindada por los recubrimientos en base al material desnudo inmerso en la solución de HCl 0.1 M, de acuerdo al gráfico, la secuencia de protección es la siguiente:

$$\text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-0H} > \text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-10H} > \text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-5H}$$



La eficiencia del recubrimiento con mayor tamaño de partícula (49 nm) PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H se mantiene en promedio en 99 % durante las 72 horas de prueba mostrando su buena propiedad anticorrosiva por efecto barrera en relación a la resistencia a la transferencia de carga. El recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (23 nm) es el que menor efecto protector brinda al sustrato metálico de acero AISI-1018 iniciando con 97 % al inicio de la exposición y tras el paso de tiempo de exposición este valor desciende hasta 82 % a las 72 horas. Esta disminución se le atribuye al hecho de la formación de ampollamiento a la interfase del recubrimiento. La muestra con el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H presentó eficiencias mayores al recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H iniciando con un porcentaje de protección del 99 % y finalizando el periodo de exposición con el 91 %, esta diferencia puede adjudicarse al hecho de que durante la molienda mecánica para reducción del tamaño de partícula se obtuvo un porcentaje de transformación de la fase de anatasa a rutilo. Este recubrimiento no mostró signos de daño por ampollamiento.



**Figura 72.** Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (49 nm), PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (23 nm) y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (14 nm) en HCl 0.1 M.



### **3.8. Evaluación de absorción de agua a través de la técnica de EIS de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>**

#### **3.8.1. PANI<sub>c</sub>-ZnO**

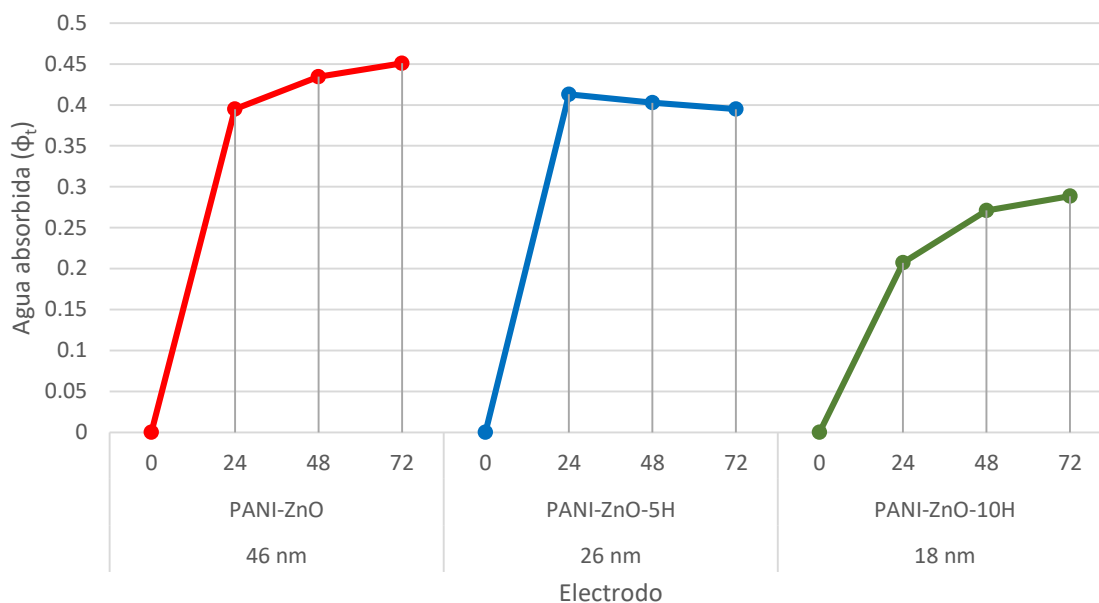
En la Figura 73 se muestran los resultados de la fracción de agua absorbida por los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO con diferentes tamaños de partícula aplicando la ley de Brasher-Kingsbury.

El recubrimiento PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H durante las primeras 24 horas absorbe una fracción volumétrica de agua de 0.40 confirmando la formación de ampollas en el recubrimiento debido a la gran densidad de poros en este, lo cual por efecto de la constante dieléctrica del agua eleva el valor de la capacitancia. Para las siguientes 48 horas, el recubrimiento absorbe una fracción de 0.05 indicando una posible saturación en el recubrimiento, la cual puede estar ligada a la disminución drástica de la resistencia a la polarización y nulo efecto barrera por las eficiencias de protección tan bajas. El recubrimiento PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H presenta un comportamiento de absorción similar al recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H con máximo de absorción durante las primeras 24 horas que posteriormente disminuye por un posible sellado de poros debido a la formación de productos de corrosión que obstruyen la entrada de las especies agresivas al sustrato metálico.

La absorción de agua por parte del recubrimiento PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H es considerablemente menor comparada con los recubrimientos con 0 y 5 horas de molienda, cuales tienen un mayor tamaño promedio de partícula de ZnO en la matriz polimérica. En esta composición de recubrimiento, es posible observar el efecto de la reducción del tamaño de las nanopartículas de óxido de zinc, cuales disminuyen la difusión de las moléculas de agua por obstrucción en los conductos de la porosidad del recubrimiento reflejándose en tanto en la eficiencia de protección como en la resistencia a la polarización.



En general la presencia de las nanopartículas de ZnO en el recubrimiento incrementan el efecto de bloqueo y difusión de las moléculas de agua y iones  $\text{Cl}^-$  al disminuir el tamaño de estos óxidos.



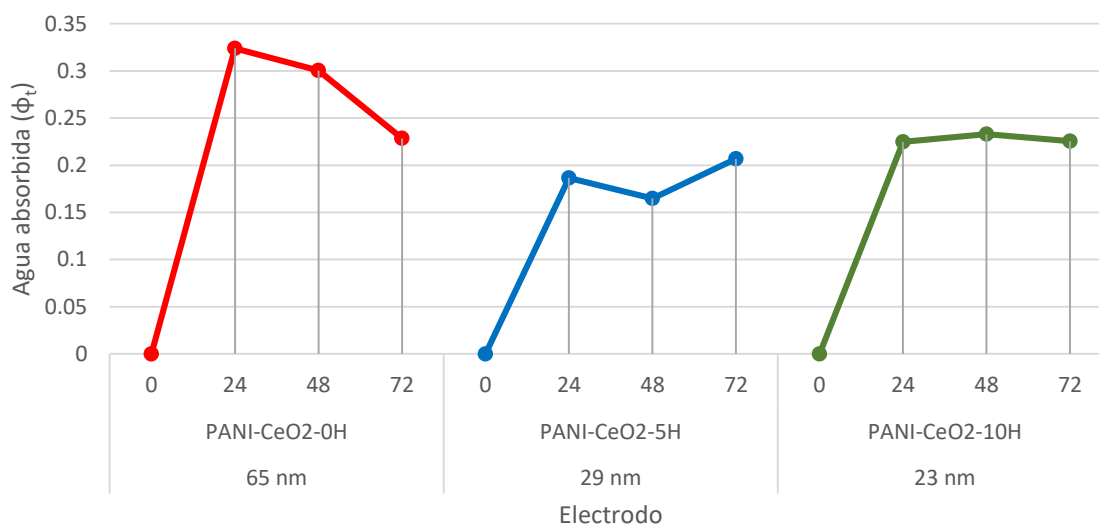
**Figura 73.** Fracción de agua absorbida por el acero AISI-1018 con recubrimiento de  $\text{PANI}_c\text{-ZnO-0H}$  (46 nm),  $\text{PANI}_c\text{-ZnO-5H}$  (26 nm) y  $\text{PANI}_c\text{-ZnO-10H}$  (18 nm) en HCl 0.1 M.

### 3.8.2. $\text{PANI}_c\text{-CeO}_2$

En la Figura 74 se encuentran los gráficos relacionados a la absorción de agua con respecto a la formulación del recubrimiento calculado a partir de los valores obtenidos de ajuste de impedancias con el CEE. De acuerdo a los gráficos se puede deducir que inicialmente el tamaño de la nanopartícula en la matriz de la polianilina en el recubrimiento tiene mucho efecto sobre este proceso de absorción, analizando las primeras 24 horas se puede observar que el  $\text{CeO}_2$  de mayor tamaño favorece en la entrada del agua al recubrimiento obteniendo una fracción volumétrica de 0.34 mientras que para los recubrimientos con óxido de cerio de menor tamaño la absorción de agua se encuentra en 0.19 y 0.22. Con las siguientes



mediciones, puede ser notada una disminución en la fracción volumétrica de agua absorbida en los tres recubrimientos, esta disminución está ligada directamente con la disminución del valor de la capacitancia del recubrimiento favorecido por el rechazo de las moléculas de agua y iones  $\text{Cl}^-$  debido a la obstrucción de los poros y defectos en la superficie con productos de corrosión.



**Figura 74.** Fracción de agua absorbida por el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H (65 nm), PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (29 nm) y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H (23 nm) en HCl 0.1 M





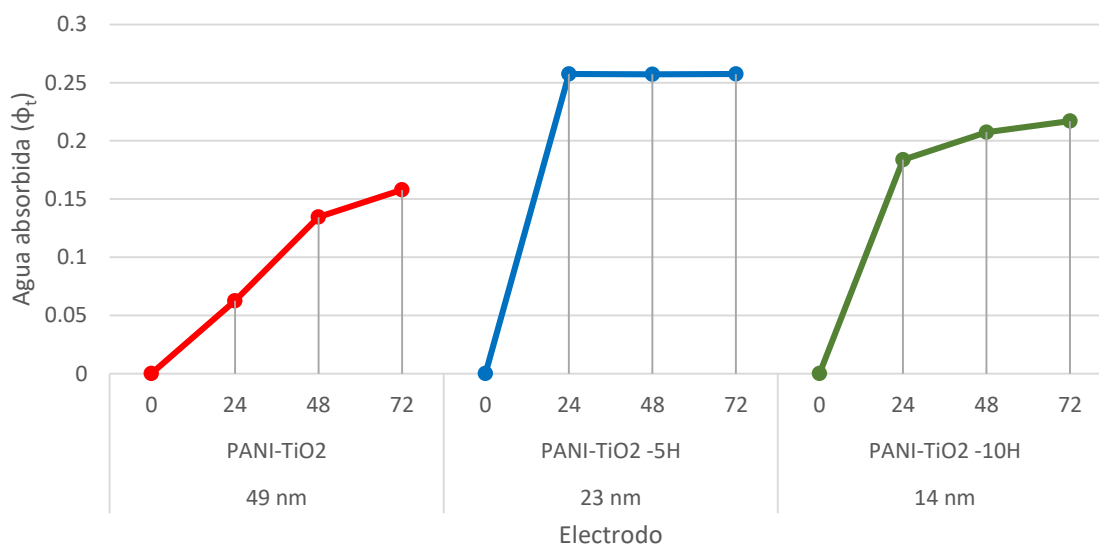
### 3.8.3. PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 75 se presentan los resultados de absorción de agua por los diferentes recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>, dichos cálculos se realizaron tomando la magnitud del módulo de la impedancia en un valor de frecuencia de 100 kHz.

La absorción de agua por los recubrimientos exhibió el siguiente orden:

PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (49 nm) < PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (14 nm) < PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (23 nm)

La mayor absorción de agua la tuvo el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H el cual mostró daño por ampollamiento. Este valor alcanzó su máximo a las 24 horas de prueba y se mantuvo constante en 0.26 hasta el término de las 72 horas de exposición. El valor constante del agua absorbida podría ser producto del volumen máximo de la ampolla formada durante las primeras 24 horas de exposición y que se llena con la entrada del electrolito a través de poros y defectos. Mientras tanto los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H revelan una tendencia menor a la absorción fijándose el primero en un valor máximo de 0.15 y para el segundo de 0.21 a las 72 horas de prueba.



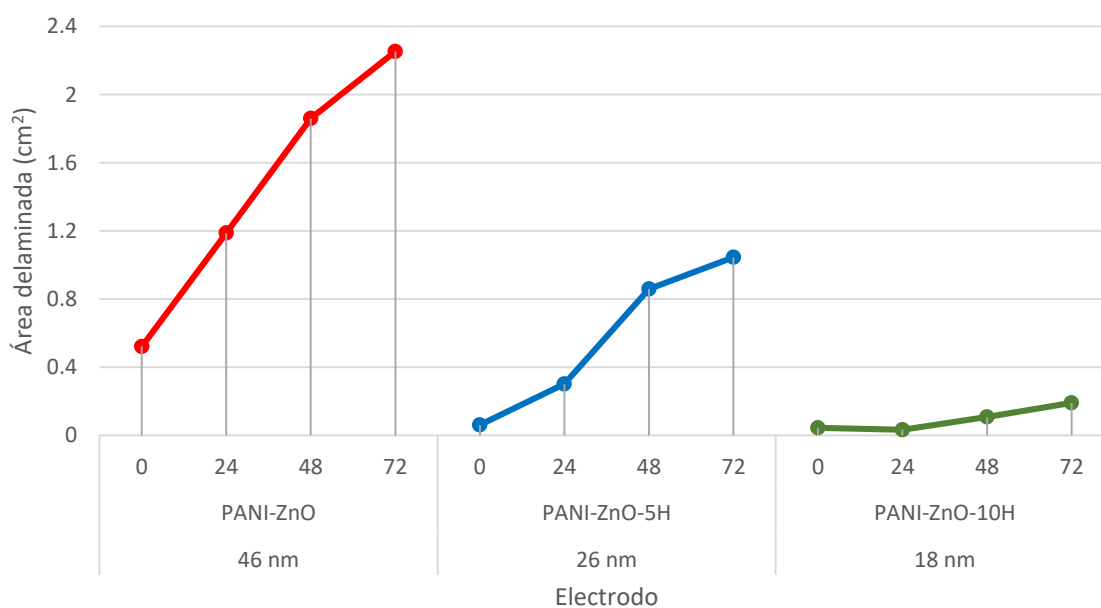
**Figura 75.** Fracción de agua absorbida por el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (49 nm), PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (23 nm) y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (14 nm) en HCl 0.1 M.



### 3.9. Evaluación del área delaminada a través de la técnica de EIS de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

#### 3.9.1. PANI<sub>c</sub>-ZnO

En la Figura 76 se muestran las áreas delaminadas para cada una de las formulaciones de recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO. El recubrimiento que presentó mayor delaminación fue el que contiene nanopartículas de ZnO de 46 nm en promedio, mismo que mostró daño por ampollamiento y acumulación de solución dentro de esta, llegando a un área delaminada de 2.3 cm<sup>2</sup>, mientras que la de mejor comportamiento PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H (18 nm) tuvo un área dañada de 0.19 cm<sup>2</sup>.

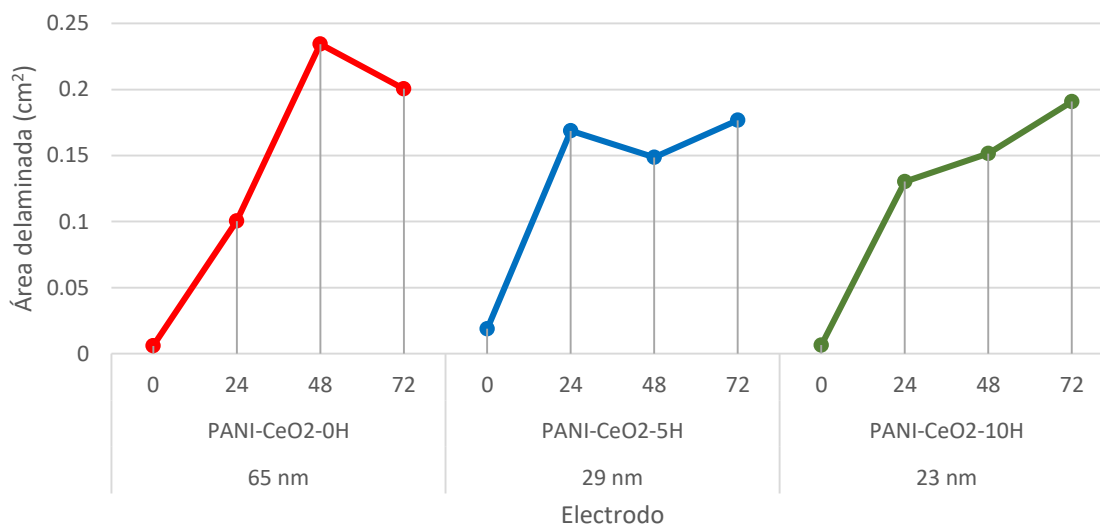


**Figura 76.** Área delaminada del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H (46 nm), PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H (26 nm) y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H (18 nm) en HCl 0.1 M.



### 3.9.2. PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>

En la figura 77 se presentan los valores de área delaminada para cada uno de los recubrimientos. El mayor daño se presentó en el sustrato con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H cuyo máximo de área delaminada fue de 0.24 cm<sup>2</sup> a las 48 horas de exposición cual disminuye a las 72 horas a 0.20 cm<sup>2</sup> por efecto de la disminución de poros y defectos tras el sellado de los mismos con los óxidos del producto de corrosión. Los recubrimientos PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H mostraron daños con valor de área delaminada no mayores a 0.20 cm<sup>2</sup>. Todos los valores de delaminación están en concordancia con el agua absorbida por cada uno de los sistemas de recubrimiento.



**Figura 77.** Área delaminada del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H (65 nm), PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (29 nm) y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H (23 nm) en HCl 0.1M.

La disminución del área delaminada posiblemente esté relacionada a la formación de la película de óxidos en la superficie que disminuye el área expuesta por dicho daño superficial como se nota a las 72 horas en la muestra de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H y a las 48 horas en la muestra con partículas de 29 nm, pero cuya estabilidad de los óxidos es más débil por lo que se incrementa el área delaminada a las 72 h.



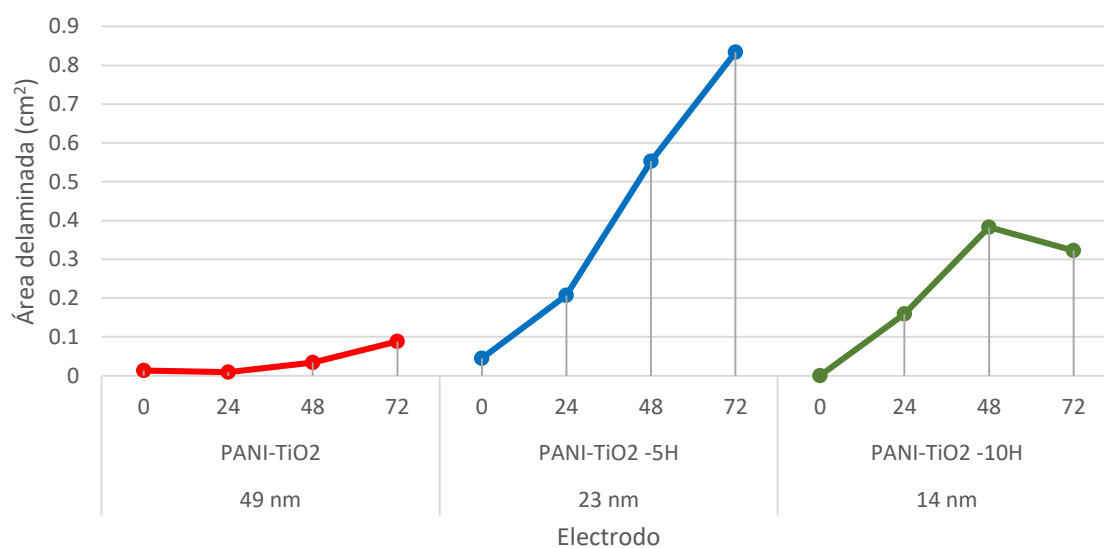
### 3.9.3. PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

Las áreas delaminadas de los recubrimientos se muestran en la Figura 78. Al igual que con la absorción de agua, el orden de delaminación es el siguiente:

$$\text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-0H (49 nm)} < \text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-10H (14 nm)} < \text{PANI}_c\text{-TiO}_2\text{-5H (23 nm)}$$

El recubrimiento con menor área de delaminación máxima (0.1 cm<sup>2</sup>) corresponde con el de menor absorción de agua. Este desempeño como ya se mencionó anteriormente se le adjudica al efecto del tamaño de nanopartícula presente en este recubrimiento. En donde la disposición espacial en la distribución dentro de la matriz refuerza las propiedades anticorrosivas limitando el paso del agua y iones Cl<sup>-</sup> a la interfase metal-recubrimiento y con ello restringiendo las reacciones redox favoreciendo la cinética de formación de la película de óxido pasiva. El recubrimiento a base de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H exhibe su mayor área de delaminación a las 48 horas con un valor de 0.4 cm<sup>2</sup> mismo que presenta una tendencia de recuperación al posicionarse en 0.32 cm<sup>2</sup> al finalizar la prueba a las 72 horas de exposición, lo que da indicios del sellado de poros y defectos con productos de corrosión y cuyo comportamiento también es visible en la cantidad de agua absorbida mostrando tendencia similar.

El sustrato recubierto con PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H mostró la carencia de propiedades de protección en los análisis anteriores que vienen a confirmarse con el área de delaminación, siendo esta formulación la que mayor daño presenta de los tres recubrimientos con un valor máximo de 0.84 cm<sup>2</sup> a las 72 horas y con tendencia a seguir incrementando. Este valor de área está fuertemente ligada a la formación de la ampolla y la tendencia a seguir incrementando puede ser debido al crecimiento de ésta.



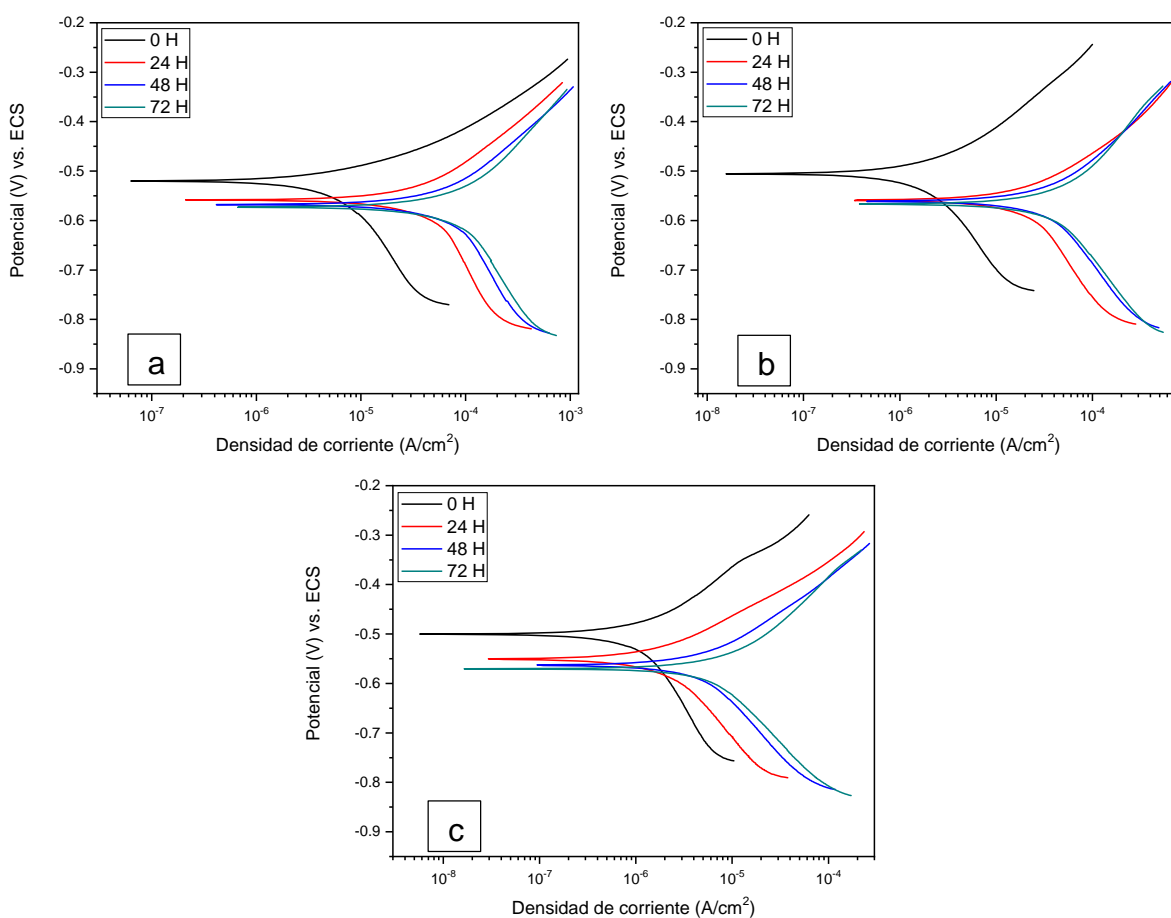
**Figura 78.** Área delaminada del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (49 nm), PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (23 nm) y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (14 nm) en HCl 0.1 M.



### 3.10. Extrapolación de Tafel de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

#### 3.10.1. PANI<sub>c</sub>-ZnO

En la Figura 79 se presentan los gráficos de Tafel para el sustrato recubierto con las mezclas de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H, PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H con tamaños de partículas de 46, 28 y 23 nm respectivamente, inmersos en solución de HCl 0.1 M.



**Figura 79.** Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H (a), PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H (b) y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H (c) en HCl 0.1 M a tiempos de inmersión.



En la Tabla 19 se encuentran los valores calculados con el método de extrapolación de Tafel como lo es el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), pendientes de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ), la velocidad de corrosión y eficiencia de protección obtenida con el análisis del gráfico de Tafel tomando como base al sustrato metálico sin recubrimiento.

**Tabla 19.** Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H, PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H en HCl 0.1 M

Sustrato	Tiempo (h)	$E_{corr}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	VC (mm/año)	E %
PANI <sub>c</sub> ZnO-0H	0	-0.520	3069.66	0.85E-05	0.0984	95.7
	24	-0.559	584.27	4.45E-05	0.5170	58.6
	48	-0.567	411.39	6.32E-05	0.7342	59.0
	72	-0.573	340.76	7.63E-05	0.8864	69.1
PANI <sub>c</sub> ZnO-5H	0	-0.506	11353.71	0.23E-05	0.0266	98.8
	24	-0.560	1165.92	2.23E-05	0.2591	79.3
	48	-0.563	778.44	3.34E-05	0.3888	78.3
	72	-0.566	648.06	4.02E-05	0.4661	83.8
PANI <sub>c</sub> ZnO-10H	0	-0.501	22222.22	1.17E-06	0.0136	99.4
	24	-0.550	11016.95	2.36E-06	0.0274	97.8
	48	-0.565	4513.89	5.76E-06	0.0669	96.3
	72	-0.571	2869.76	9.06E-06	0.1053	96.3

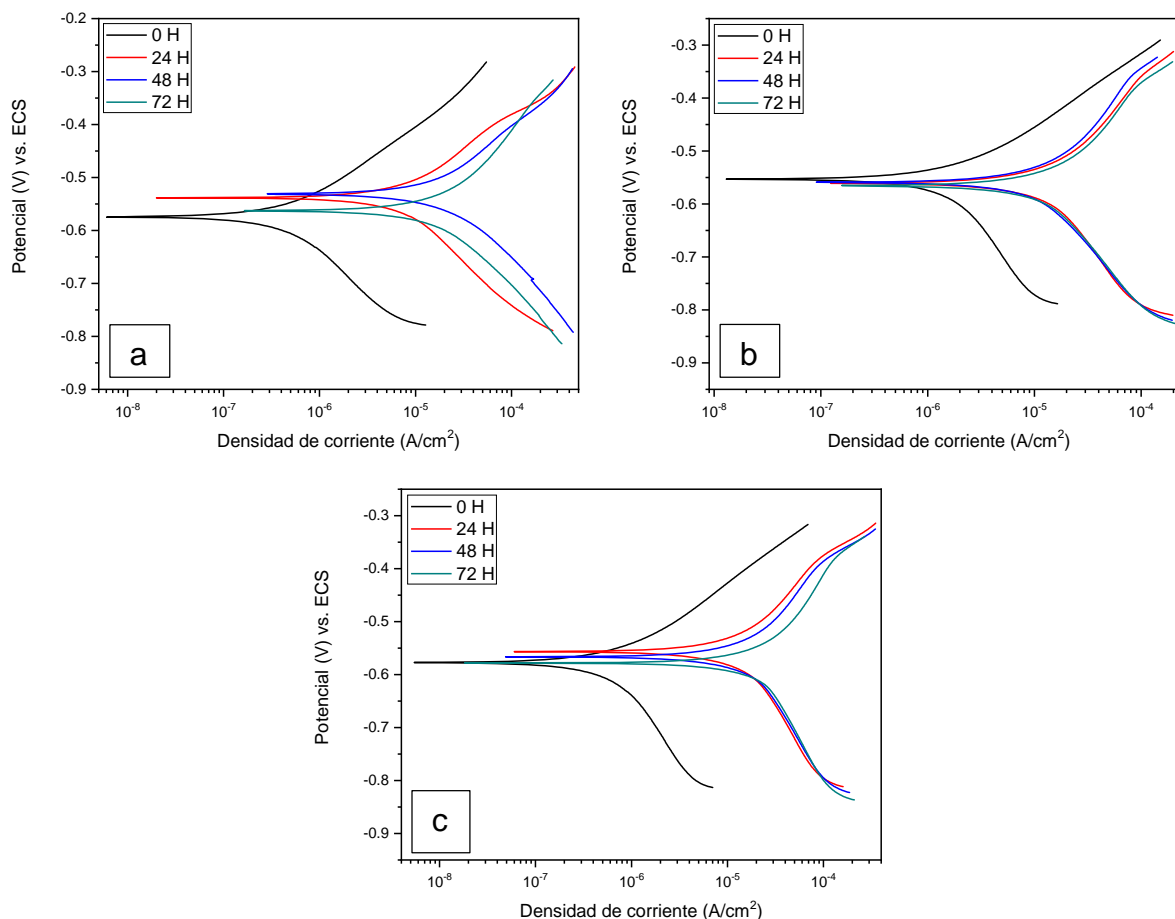
Al igual que los valores obtenidos en espectroscopía de impedancia electroquímica, los resultados de la técnica de extrapolación de Tafel brinda información que confirma que el recubrimiento que mayor protección brinda al sustrato metálico es el PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H cuya velocidad de corrosión a las 72 horas de exposición termina en 0.105 mm por año mientras que los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H y PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H terminan en 0.88 y 0.46 mm por año respectivamente. Las eficiencias dan valores mayores al 90 % debido a que fueron



calculadas con el valor de la resistencia a la polarización siendo la del sustrato de 18.371  $\Omega$  al inicio de la exposición.

### 3.10.2. PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>

En la Figura 80 se presentan los gráficos de Tafel para el sustrato recubierto con las mezclas de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H con tamaños de partículas de 65, 29 y 23 nm respectivamente, inmersos en solución de HCl 0.1 M.



**Figura 80.** Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H (a), PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (b) y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H (c) en HCl 0.1 M a tiempos de inmersión.





**Tabla 20.** Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H en HCl 0.1 M

Sustrato	Tiempo (h)	$E_{corr}$ (V)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	VC (mm/año)	E %
PANI <sub>c</sub> CeO <sub>2</sub> -0H	0	-0.574	136	180	31529.67	0.83E-06	0.0096	99.6
	24	-0.537	164	190	2936.72	8.85E-06	0.1029	91.8
	48	-0.532	160	170	1630.61	15.9E-06	0.1852	89.7
	72	-0.563	194	186	1423.88	18.3E-06	0.2121	92.6
PANI <sub>c</sub> CeO <sub>2</sub> -5H	0	-0.558	140	309	14057.09	0.19E-05	0.0215	99.1
	24	-0.535	224	311	1969.85	1.32E-05	0.1533	87.7
	48	-0.540	165	229	2362.13	1.10E-05	0.1279	92.9
	72	-0.543	184	255	1974.48	1.32E-05	0.1530	94.7
PANI <sub>c</sub> CeO <sub>2</sub> -10H	0	-0.591	138	299	34769.58	0.08E-05	0.0087	99.6
	24	-0.533	202	281	2123.49	1.22E-05	0.1422	88.6
	48	-0.557	205	260	1897.39	1.37E-05	0.1592	91.1
	72	-0.573	233	308	1326.26	1.96E-05	0.2278	92.1

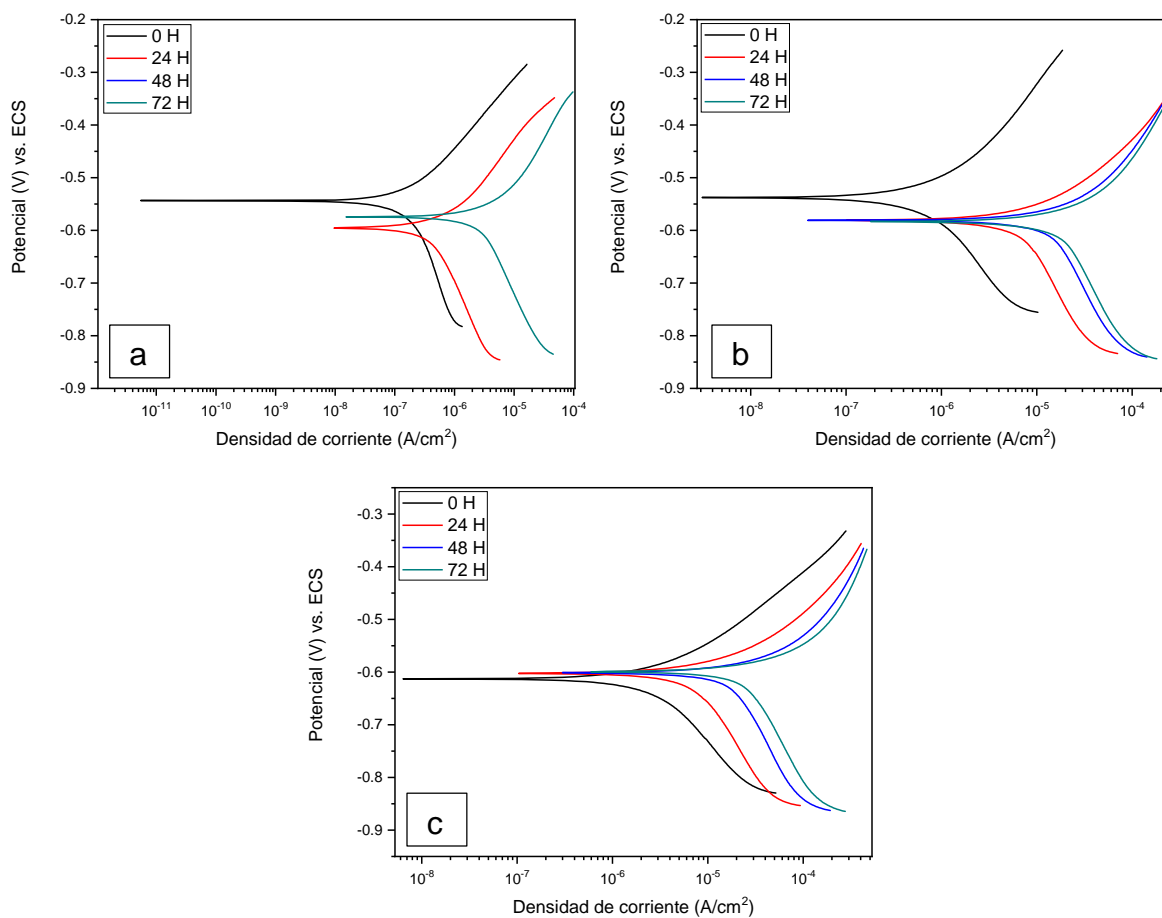
En la Tabla 20 se encuentran los valores calculados con el método de extrapolación de Tafel como lo es el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), pendientes de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ), la velocidad de corrosión y eficiencia de protección obtenida con el análisis del gráfico de Tafel tomando como base al sustrato metálico sin recubrimiento.

De los tres sistemas de recubrimientos de la Figura 80, el único recubrimiento que ennoblece su potencial con el paso del tiempo de prueba es el de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H, mismo que presentó valores de velocidad de corrosión menores a 0.21 mm por año. Para el sistema PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H la velocidad de corrosión alcanzó un máximo de 0.153 mm/año y para el sistema PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H se obtuvo un valor mayor, siendo de 0.23 mm por año. Estos resultados validan lo obtenido con la técnica de espectroscopía electroquímica, en donde con la disminución del tamaño de partícula las propiedades de efecto barrera se ven ligeramente disminuidas.



### 3.10.3. PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 81 se presentan los gráficos de Tafel para el sustrato recubierto con las mezclas de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H, PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H con tamaños de partículas de 49, 23 y 14 nm respectivamente, inmersos en solución de HCl 0.1 M.



**Figura 81.** Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (a), PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (b) y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (c) en HCl 0.1 M.

De acuerdo a los resultados de la extrapolación de Tafel, el recubrimiento que brinda mejores propiedades anticorrosivas es el PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H que contiene



las partículas de 65 nm en promedio y cuyas velocidades de corrosión no superan 0.05 mm por año. Mientras que los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H llegan a valores cercanos a 0.5 y 0.23 mm/año respectivamente.

En la Figura 81 los desplazamientos de potencial para el recubrimiento PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (a) tiende a disminuir después de las 24 horas de exposición, pero se recupera gradualmente moviéndose a valores menos electronegativos. El recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (b) después de las primeras 24 horas de prueba llega a un potencial de estabilización en donde no ocurre cambio significativo durante las 48 horas siguientes hasta finalizar la prueba, es por esta razón que los valores obtenidos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica difieren ligeramente para este sistema, posicionándolo en segundo lugar en protección tomando en cuenta los valores de velocidad de corrosión. El sistema PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (c) no presenta cambios significativos en potencial, pero si una disminución gradual de la densidad de corriente de intercambio por lo cual su velocidad de corrosión incrementa hasta 0.23 mm por año al cabo de las 72 horas.

**Tabla 21.** Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H, PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H en HCl 0.1 M

Sustrato	Tiempo (h)	<i>E<sub>corr</sub></i> (V)	<i>β<sub>a</sub></i> (mV/dec)	<i>β<sub>c</sub></i> (mV/dec)	<i>R<sub>p</sub></i> (Ω cm <sup>2</sup> )	<i>I<sub>corr</sub></i> (A/cm <sup>2</sup> )	VC (mm/año)	<i>E</i> %
PANI TiO <sub>2</sub> -0H	0	-0.537	133	327	109704.64	2.37E-07	0.0028	99.9
	48	-0.624	128	294	47612.94	5.46E-07	0.0063	95.5
	72	-0.605	177	271	7366.07	35.3E-07	0.0410	98.6
PANI TiO <sub>2</sub> -5H	0	-0.602	154	224	6133.23	0.42E-05	0.0492	97.8
	24	-0.594	93	364	2544.28	1.02E-05	0.1187	90.5
	48	-0.591	106	395	950.33	2.74E-05	0.3178	82.3
	72	-0.599	109	403	636.01	4.09E-05	0.4749	83.4
PANI TiO <sub>2</sub> -10H	0	-0.537	183	248	32323.84	0.80E-06	0.0093	99.6
	24	-0.581	159	359	3072.78	8.46E-06	0.0983	92.1
	48	-0.580	146	360	1576.14	16.5E-06	0.1916	89.3
	72	-0.583	150	391	1348.48	19.3E-06	0.2240	92.2



### **3.11. Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos base alquidática y PANI<sub>c</sub> en NaCl 3.5 %.**

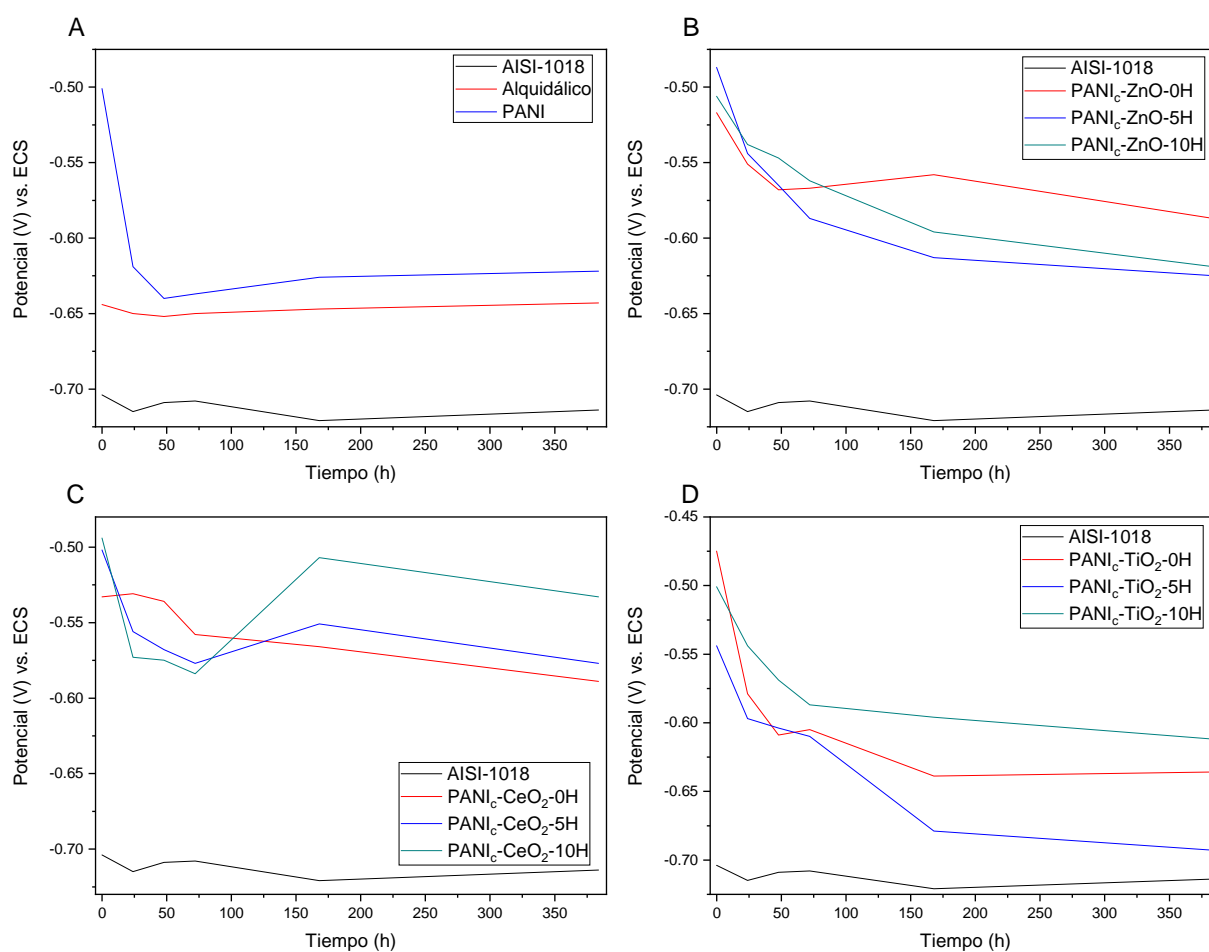
#### **3.11.1. Variación del potencial a circuito abierto (OCP)**

En la figura 82, se muestran los comportamientos del potencial a circuito abierto de los diferentes sistemas de recubrimiento y el metal base en NaCl 3.5 %. En la Figura 82-A se presenta el acero AISI-1018 que exhibe un potencial estable de  $-0.72 V_{ECS}$  durante las 384 horas de prueba. El potencial del recubrimiento alquidático, al igual que el acero base, mantiene el potencial inicial durante todo el periodo de prueba cercano a los  $-0.65 V_{ECS}$  mientras que el recubrimiento que contiene PANI<sub>c</sub> presenta una disminución del potencial inicial en  $-0.50 V_{ECS}$  a  $-0.64 V_{ECS}$  a las 48 horas de exposición para continuar con una ligera recuperación y mantenerse en un potencial de  $-0.62 V_{ECS}$ . El cambio de dirección hacia la región activa inicial se atribuye a la oxidación del Fe a Fe<sup>2+</sup> en las áreas de los poros y la conversión localizada correspondiente los estados de oxidación de la polianilina de emeraldina a leucoemeraldina en el recubrimiento polimérico, justo en la interfaz recubrimiento-sustrato. A medida que se reduce la PANI<sub>c</sub>, los aniones fosfato que están disponibles como dopantes se liberan y están disponibles en la interfaz para reaccionar con los cationes Fe y así formar un complejo pasivante que da como resultado un cambio de OCP en la dirección noble [134].

Los recubrimientos que contienen ZnO en la Figura 82-B muestran un potencial más noble comparado con el metal base que se sitúa en  $-0.72 V_{ECS}$  contra valores cercanos a  $-0.60 V_{ECS}$  para los recubrimientos con partículas de 26 y 18 nm, mientras que el recubrimiento con partículas de 46 nm en promedio presenta un potencial de estabilización de  $-0.57 V_{ECS}$ . Este último, a diferencia con los de 26 y 18 nm exhibe un comportamiento similar al de la polianilina, en donde inicia en un potencial noble y disminuye a las 48 h para posteriormente presentar una recuperación de potencial y mantener la estabilidad del mismo hasta finalizar las



384 horas de prueba. En la Figura 82-C los recubrimientos muestran un potencial de estabilización mayor que el del material base. En estos recubrimientos se nota el efecto de la disminución del tamaño de partícula del  $\text{CeO}_2$ , puesto que con la disminución del tamaño el efecto en el OCP tiende hacia el incremento a potencial noble. Los recubrimientos con  $\text{TiO}_2$  en la Figura 82-D estabilizan el potencial en el rango de -0.60 a -0.70  $V_{\text{ECS}}$ . La amplia distribución del OCP puede deberse a la mezcla de fases de anatasa y rutilo encontrada a partir de las 5h de molienda durante la reducción del tamaño de partícula.



**Figura 82.** Comportamiento del potencial a circuito abierto de (A) Acero AISI-1018, PANI<sub>c</sub> y la base alquidática; (B) PANI<sub>c</sub>-ZnO; (C) PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>; (D) PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> en NaCl 3.5 % durante 384 horas de exposición.



### 3.11.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica del Acero AISI-1018, base alquidámica y PANI<sub>c</sub>.

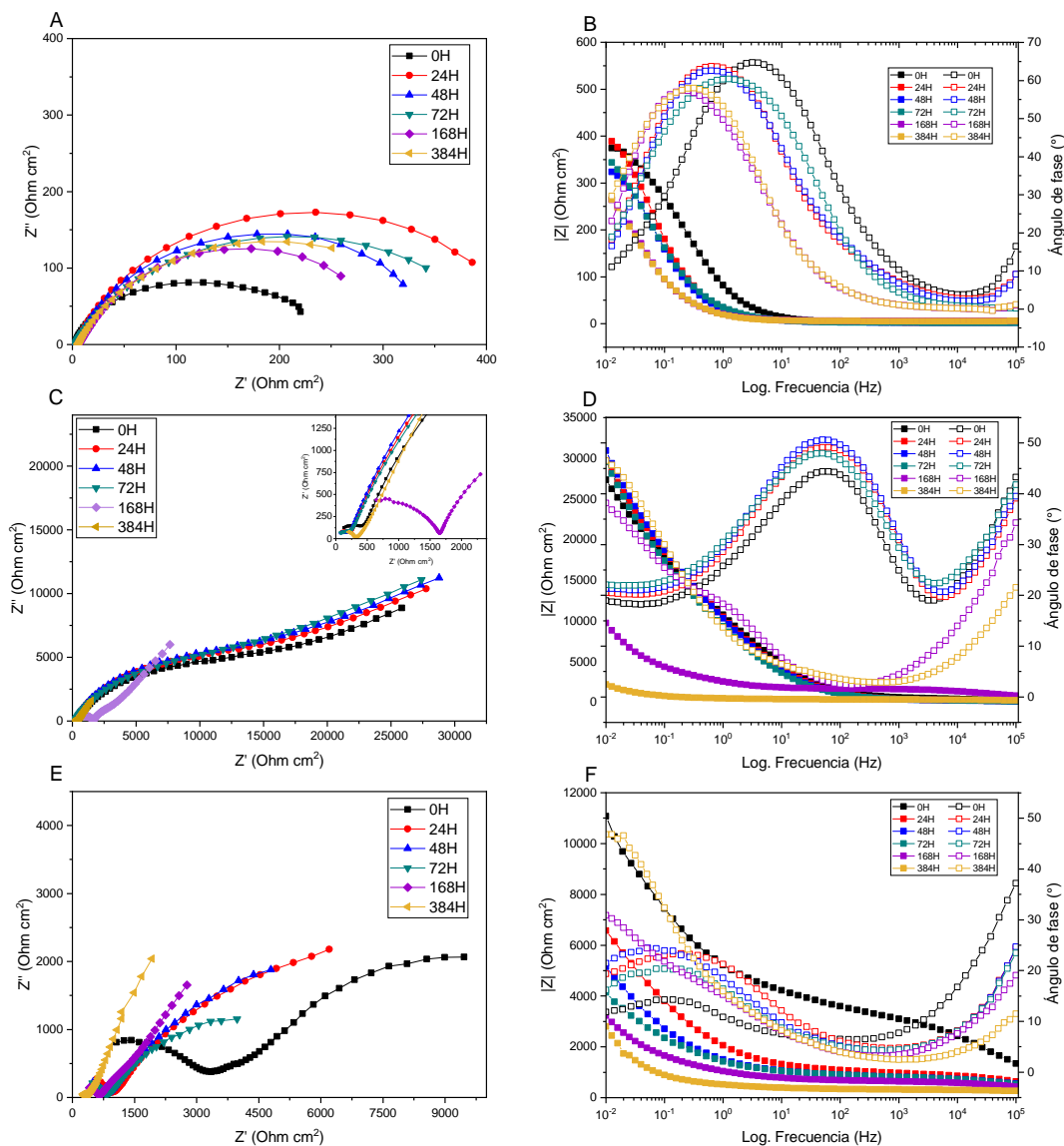
Los diagramas de Nyquist y Bode para el acero AISI-1018, el recubrimiento alquidámico y con PANI<sub>c</sub> inmersos en NaCl 3.5 % se muestran en la Figura 83. Los espectros de impedancia obtenidos para el acero AISI-1018 presentan únicamente un arco capacitivo asociado a la resistencia a la transferencia de carga del material desnudo, el cual incrementa a las 24 h de exposición para posteriormente mostrar una tendencia de disminución con el tiempo de prueba debido a los procesos de corrosión llevándose a cabo en la superficie. Este tipo de comportamiento es comúnmente analizado con el circuito eléctrico equivalente de la Figura 54 (CEE I) constituido por la resistencia de la solución,  $R_s$ , la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , la resistencia de la capa difusa ( $R_d$ ), la resistencia a la acumulación ( $R_a$ ), y por la capacitancia de la doble capa electroquímica,  $C_{dc}$ . Los parámetros de impedancia para el CEE anterior se obtuvieron con el software *ZSimpWin V 3.40* y se muestran en la Tabla 22.

Los espectros de impedancia del recubrimiento alquidámico en la Figura 83-C, muestran la región característica a altas frecuencias de la resistencia de poro, seguido por un arco capacitivo atribuido a la resistencia impuesta por el recubrimiento y finalmente es posible observar que el proceso ocurriendo es controlado por la difusión de las especies. Para este comportamiento el CEE III (Figura 56) constituido por la resistencia de la solución,  $R_s$ , la resistencia del recubrimiento,  $R_{rec}$ , la capacitancia del recubrimiento,  $C_{rec}$ , la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , la resistencia de la capa difusa,  $R_d$  y la impedancia de Warburg es empleado para ajustar los valores experimentales y así obtener los parámetros de impedancia que se presentan en la Tabla 22.

El recubrimiento con PANI<sub>c</sub> muestra en sus espectros de impedancia un comportamiento similar al del recubrimiento alquidámico, por lo que fue ajustado con el CEE III que contiene un control por difusión de especies a bajas frecuencias. En



la región de altas frecuencias se presentó la zona adjudicada a la resistencia de poro seguida por la formación de un arco capacitivo relacionado a la resistencia que presenta el recubrimiento. Los parámetros de impedancia obtenidos tras el ajuste de los datos se muestran en la Tabla 22.



**Figura 83.** Diagrama de Bode para el acero AISI-1018 desnudo (A-B), con base alquídica (C-D) y con PANI<sub>c</sub> (E-F) en NaCl 3.5 % durante 384 horas de exposición.



Los resultados del ajuste de los valores experimentales del acero AISI-1018 desnudo, con base alquidámica y con PANI<sub>c</sub> en NaCl 3.5 % se muestran en la Tabla 22.

**Tabla 22.** Valores de ajuste de impedancia para acero AISI-1018 desnudo, con base alquidámica y con PANI<sub>c</sub> en NaCl 3.5 %

Electrodo	Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_{rec}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$i_{corr}$ ( $A/\text{cm}^2$ )	% E	CEE
AISI-1018	0	2.5	2.8E-03	0.78	397.4	7.20E-05	-	I
	24	2.7	6.8E-03	0.83	451.4	6.49E-05	-	I
	48	2.5	7.6E-03	0.83	373.1	7.90E-05	-	I
	72	2.3	7.0E-03	0.76	419.1	7.32E-05	-	I
	168	5.8	12E-03	0.62	293.3	9.47E-05	-	I
	384	5.8	5.0E-03	0.89	292.3	9.23E-05	-	I
Alquidámico	0	6.3E+01	2.70E-08	0.70	27334.8	9.51E-07	98.7	III
	24	3.8E+02	240E-08	0.31	29624.7	8.78E-07	98.6	III
	48	1.3E+02	290E-08	0.21	30866.8	8.42E-07	98.9	III
	72	4.4E-02	88.0E-08	0.66	29529.3	8.80E-07	98.8	III
	168	5.9E-03	26.0E-08	0.61	9716.8	26.8E-07	97.2	III
	384	1.1E-03	61.0E-08	0.61	2160.2	120E-07	87.0	III
PANI <sub>c</sub>	0	3.8E-04	4.00E-07	0.63	10995.0	2.36E-06	96.7	III
	24	5.4E-04	4.30E-07	0.64	6599.9	3.94E-06	93.9	III
	48	7.2E-04	7.60E-07	0.61	5151.6	5.05E-06	93.6	III
	72	1.2E-04	11.0E-07	0.59	4123.4	6.31E-06	91.4	III
	168	9.6E+00	18.0E-07	0.57	3193.4	8.14E-06	91.4	III
	384	3.5E-04	40.0E-07	0.50	3285.2	7.91E-06	91.4	III

Debe ser notado que la resistencia de la solución ( $R_s$ ) es una constante pequeña para un electrolito dado como el de NaCl 3.5 % [127]. Por lo que los valores obtenidos rondan los  $6 \Omega \text{ cm}^2$  en el electrodo desnudo y cercano a  $0 \Omega \text{ cm}^2$  en el recubrimiento alquidámico y con PANI<sub>c</sub>.

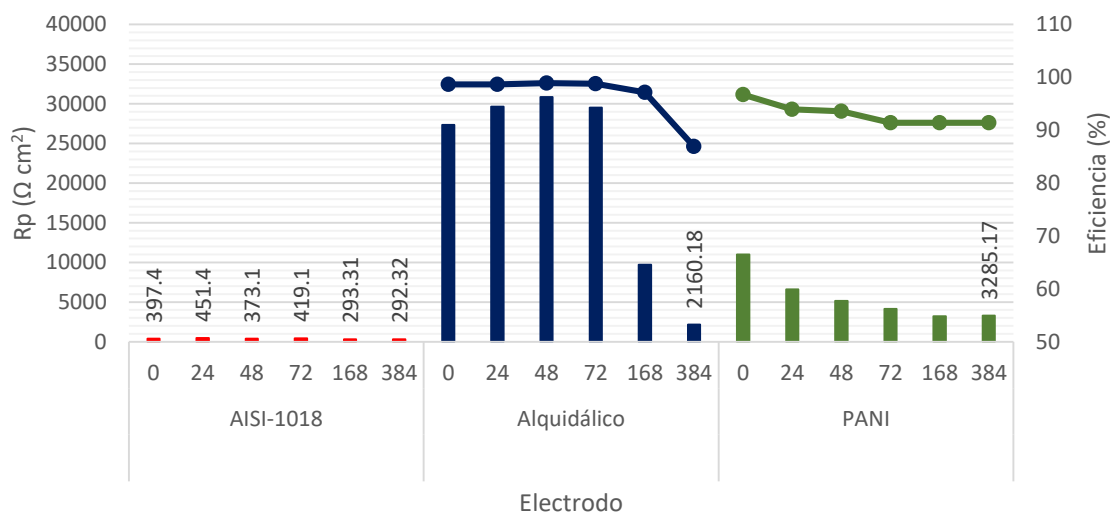
Los valores del elemento de fase constante del recubrimiento alquidámico disminuye dos órdenes de magnitud a las 24 horas de exposición cayendo de





$2.7 \times 10^{-08}$  a  $2.4 \times 10^{-06}$  F cm<sup>2</sup> debido al ingreso del agua al recubrimiento, a partir de las 48 horas la recuperación de un orden de magnitud en la capacitancia observado. La resistencia a la polarización del recubrimiento se mantiene en incremento desde el inicio de la exposición hasta las 48 horas de prueba, iniciando en 27334  $\Omega$  cm<sup>2</sup> y alcanzando el máximo de 30866  $\Omega$  cm<sup>2</sup>, para las 72h una ligera disminución es visible, mientras que para las 168 y 384 horas la resistencia cae hasta 9716 y 2160  $\Omega$  cm<sup>2</sup> respectivamente, haciendo visible el deterioro sufrido y la disminución en protección. En términos de densidad de corriente, el recubrimiento alquidálico muestra un valor promedio de  $8.8 \times 10^{-07}$   $\Omega$  cm<sup>2</sup> desde el inicio hasta las 72 horas de prueba, el cual disminuye un orden de magnitud a las 162 horas y otro orden más para las 384 horas de exposición de  $2.68 \times 10^{-06}$  a  $1.20 \times 10^{-05}$  por lo cual las eficiencias de protección disminuyen de un 98 a un 87 % al término de la prueba.

Del recubrimiento que contiene PANI<sub>c</sub>, los valores de capacitancia, al igual que el alquidálico, disminuye su capacitancia con el paso del tiempo por acción del ingreso del agua desde el inicio hasta el final de la prueba, donde cambia de  $4 \times 10^{-06}$  a  $4 \times 10^{-06}$  F cm<sup>2</sup> mostrando un orden de magnitud mayor al obtenido con el alquidálico. Los valores de la resistencia a la polarización disminuyen desde el inicio de exposición de 10 995 hasta 3193  $\Omega$  cm<sup>2</sup> transcurridas 162 horas, pero muestra un ligero incremento al término de las 384 horas finalizando en 3285  $\Omega$  cm<sup>2</sup> lo que daría indicio de la presencia de la película compacta de óxido de hierro formada en la interfase de acuerdo al mecanismo de protección de la polianilina. De igual forma, la densidad de corriente presenta una pequeña disminución en el valor a las 162 horas de exposición en comparación con las 384 horas al final de la prueba, en donde cambia de  $8.14 \times 10^{-06}$  a  $7.91 \times 10^{-06}$   $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Por otro lado, la eficiencia de protección se mantiene estable a partir de las 72 horas en 91.4 % como se muestra en la Figura 84.

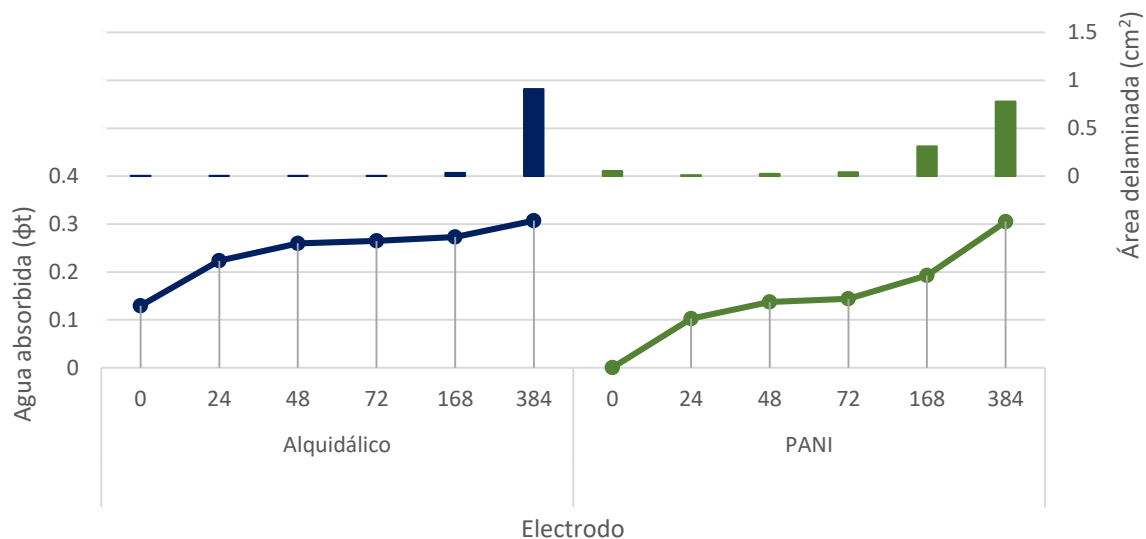


**Figura 84.** Resistencia a la polarización y eficiencia de protección del acero AISI-1018 desnudo, con base alquidálica y con PANI<sub>c</sub> en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión.

### **Evaluación de absorción de agua y área delaminada de los recubrimientos a través de la técnica de EIS del Acero AISI-1018, base alquidálica y PANI<sub>c</sub>.**

En la Figura 85 se muestran los valores de agua absorbida y área delaminada de los recubrimientos alquidálico y PANI<sub>c</sub> en NaCl 3.5 %.

Es posible observar que la relación de absorción de agua es mayor para el recubrimiento alquidálico que con la polianilina, obteniendo una fracción de agua absorbida mayor a 0.25 que se mantiene constante desde las 48 hasta las 168 horas de prueba, para alcanzar un máximo de 0.3 al finalizar las 384 horas de exposición. Mientras que el recubrimiento con polianilina presenta una relación de absorción menor durante las primeras 168 horas de prueba, pero finalizando la exposición con un valor similar que el alquidálico, indicando que de alguna manera el polímero ralentiza el ingreso del agua al recubrimiento desde el inicio de la exposición.



**Figura 85.** Fracción de agua absorbida del acero AISI-1018 con recubrimiento alquidálico y con PANI<sub>c</sub> en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión.

El área delaminada del recubrimiento alquidálico se mantiene constante en 0.1 cm<sup>2</sup> hasta las 168 horas de exposición y posteriormente experimenta un incremento hasta 0.9 cm<sup>2</sup> lo que se corrobora con el valor bajo obtenido en resistencia a la polarización debido a la degradación del recubrimiento. Para el recubrimiento con PANI<sub>c</sub> el área delaminada se mantiene en 0.1cm<sup>2</sup> hasta las 72 horas. A partir de las 168 horas la delaminación muestra una tendencia a incrementar su valor, de 0.3 a 0.75 cm<sup>2</sup> al finalizar la exposición, comportamiento similar al obtenido con la fracción de agua absorbida.



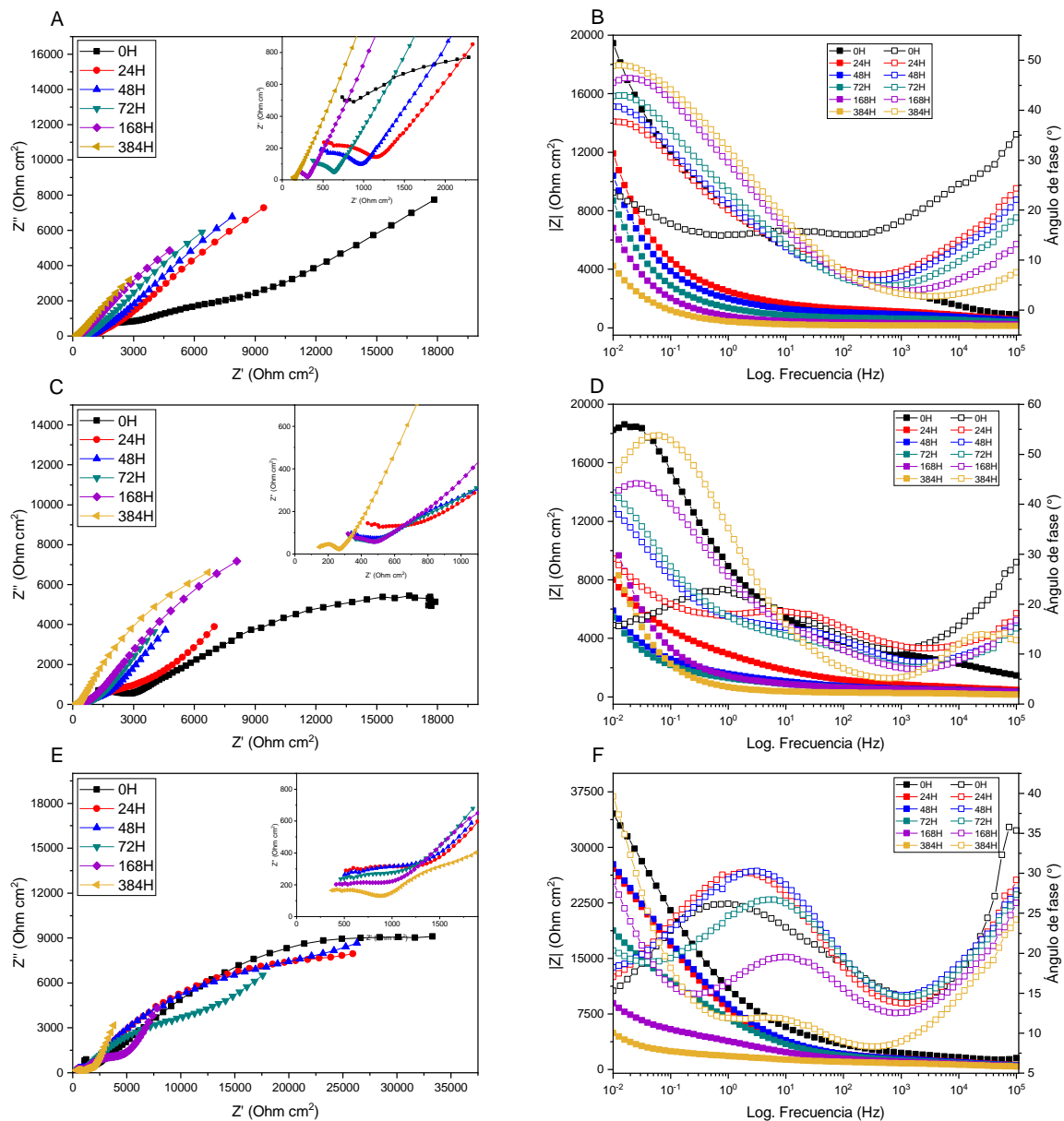
### 3.12. Espectroscopía de impedancia electroquímica de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> y ajuste a circuitos eléctricos equivalentes

#### 3.12.1. EIS - PANI<sub>c</sub>-ZnO

En la Figura 86 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO con partículas de 46 (A-B), 26 (C-D) y 18 (E-F) nm respectivamente. Los resultados del ajuste con el CEE se muestran en la Tabla 23.

**Tabla 23.** Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H, PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión

Electrodo	Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_{rec}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$i_{corr}$ ( $A/\text{cm}^2$ )	% E	CEE
PANI <sub>c</sub> ZnO-0H	0	82.56	0.24E-06	0.47	19325.49	1.35E-06	98.13	III
	24	156.60	2.71E-06	0.49	11923.41	2.18E-06	96.64	II
	48	158.50	3.69E-06	0.47	10426.96	2.49E-06	96.84	II
	72	156.30	3.25E-06	0.50	8732.80	2.98E-06	95.93	II
	168	174.90	1.32E-06	0.68	6795.63	3.83E-06	95.96	II
	384	167.30	12.5E-06	0.36	4219.86	6.16E-06	93.32	II
PANI <sub>c</sub> ZnO-5H	0	160.20	0.31E-06	0.55	18377.57	1.40E-06	98.04	II
	24	164.40	4.93E-06	0.40	7998.76	3.30E-06	94.99	II
	48	167.80	4.16E-06	0.73	5904.42	4.40E-06	94.43	II
	72	185.30	6.15E-06	0.49	5402.33	4.80E-06	93.43	II
	168	178.90	5.31E-06	0.50	10830.10	2.40E-06	97.47	III
	384	172.30	26.8E-06	0.37	8362.34	3.10E-06	96.63	III
PANI <sub>c</sub> ZnO-10H	0	138.60	0.92E-06	0.50	34489.49	7.50E-07	98.95	II
	24	148.30	1.62E-06	0.49	26888.92	9.70E-07	98.51	II
	48	154.20	1.40E-06	0.52	27797.47	9.40E-07	98.82	II
	72	140.10	3.22E-06	0.64	18569.31	14.0E-07	98.09	II
	168	157.40	5.60E-06	0.42	8902.66	29.0E-07	96.92	II
	384	157.10	5.23E-06	0.43	4929.26	53.0E-07	94.29	III



**Figura 86.** Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO (A-B), PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H (C-D) y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H (E-F) en NaCl 3.5 %.

En la Tabla 23 se muestran los parámetros de impedancia obtenidos mediante el ajuste de los valores experimentales de los espectros de impedancia



de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H, PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H y PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H en NaCl 3.5 %.

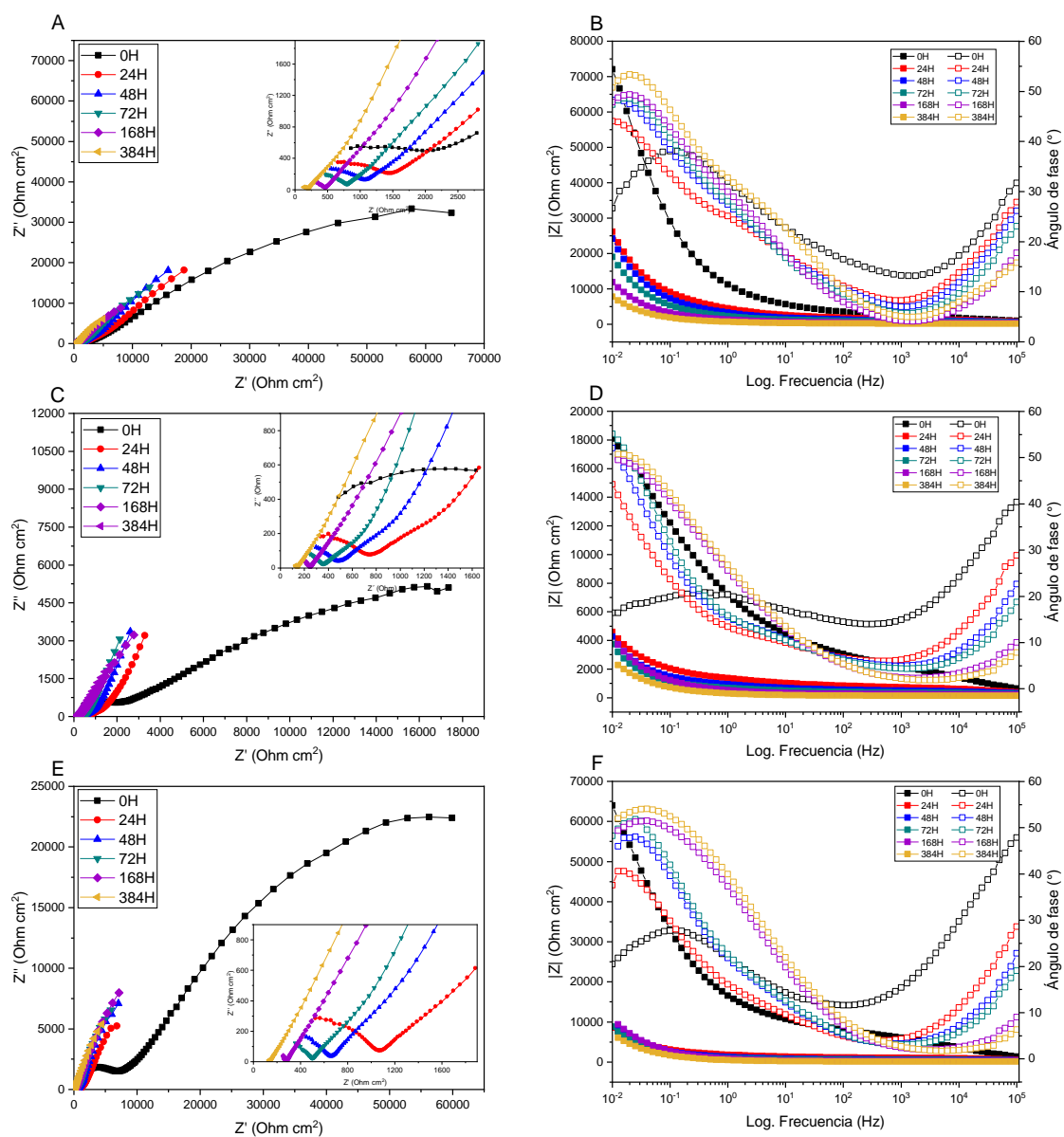
Los valores de resistencia de la solución no presentaron variaciones significativas durante todo el periodo de prueba en las 3 composiciones del recubrimiento. La capacitancia de los recubrimientos disminuyó a las 24 horas un orden de magnitud con respecto al inicio de la exposición debido al ingreso del agua en ellos, para los siguientes tiempos de prueba se mantuvieron en el mismo orden de magnitud mostrando buenas propiedades de barrera al ingreso del agua y iones agresivos que se vio reflejado en los valores de la resistencia a la polarización. La R<sub>p</sub> de los recubrimientos con partículas de ZnO se vio mejorada con respecto a las obtenidas únicamente con la PANI<sub>c</sub>, el recubrimiento con partículas de tamaño promedio de 18 nm exhibió superioridad durante las primeras 72 horas comparado con los de las partículas más grandes en ese mismo periodo de tiempo. La densidad de corriente no presentó variación significativa con respecto al tiempo de exposición, manteniéndose en el mismo orden de magnitud de  $1 \times 10^{-06}$  en los recubrimientos de ZnO-0H y ZnO-5H, mientras que para el recubrimiento de ZnO-10H los tres primeros valores se sitúan un orden de magnitud mayor. La eficiencia de protección se mantuvo en un rango del 98 al 93 % para las tres formulaciones de recubrimientos. La eficiencia de protección en relación al tamaño de partícula se encontró de la siguiente manera:

PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H (18 nm) > PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H (26 nm) > PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H (46 nm)

El recubrimiento PANI<sub>c</sub>-ZnO-0H se sitúa en el último lugar de protección, aunque posee valores iniciales de resistencia a la polarización mayores que el de PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H, presenta una tendencia de degradación de sus propiedades de barrera, mientras que el de PANI<sub>c</sub>-ZnO-5H a las 168 horas muestra una recuperación en R<sub>p</sub> adjudicada a la estabilización de los productos de corrosión generados.



### 3.12.2. EIS - PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>



**Figura 87.** Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> (A-B), PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (C-D) y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H (E-F) en NaCl 3.5 %.

En la Figura 87 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> con partículas de 65 (A-B), 29 (C-D) y 23 (E-F) nm



respectivamente. Los parámetros de impedancia obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 24.

**Tabla 24.** Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H en NaCl 3.5 %

Electrodo	Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$CPE_{rec}$ (F cm <sup>-2</sup> )	$n$	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	% E	CEE
PANI <sub>c</sub> CeO <sub>2</sub> -0H	0	0.09	0.69E-06	0.52	71646.04	0.73E-06	99.50	III
	24	0.05	1.22E-06	0.49	25996.96	2.00E-06	98.46	III
	48	0.02	7.59E-06	0.53	23551.85	2.21E-06	98.60	III
	72	0.02	1.01E-06	0.52	18932.04	2.75E-06	98.12	III
	168	0.01	1.92E-06	0.48	11813.64	4.40E-06	97.68	III
	384	0.02	7.83E-06	0.47	7742.06	6.72E-06	96.36	III
PANI <sub>c</sub> CeO <sub>2</sub> -5H	0	0.01	0.99E-06	0.59	18213.30	0.29E-05	98.02	III
	24	0.02	1.41E-06	0.52	4562.26	1.10E-05	91.22	III
	48	0.02	1.10E-06	0.54	4249.27	1.20E-05	92.26	III
	72	0.04	1.98E-06	0.50	3697.38	1.40E-05	90.39	III
	168	0.06	8.27E-06	0.55	4225.39	1.20E-05	93.50	III
	384	0.01	0.11E-06	0.69	2643.35	2.00E-05	89.34	III
PANI <sub>c</sub> CeO <sub>2</sub> -10H	0	0.01	2.78E-07	0.58	63172.02	0.82E-06	99.43	III
	24	0.01	2.51E-07	0.64	8568.34	6.10E-06	95.33	III
	48	0.01	9.09E-07	0.53	9971.66	5.20E-06	96.70	III
	72	0.09	6.05E-07	0.55	8768.87	5.90E-06	95.95	III
	168	0.07	2.65E-07	0.59	10686.40	4.90E-06	97.43	III
	384	0.03	31.9E-07	0.48	6961.47	7.50E-06	95.95	III

En la Tabla 24 se muestran los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H en NaCl 3.5 %.

El efecto de las nanopartículas en el recubrimiento se presenta en dos formas, con la reducción del tamaño, la capacitancia del recubrimiento se mejora y estabiliza como en el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H el cual inicia con una





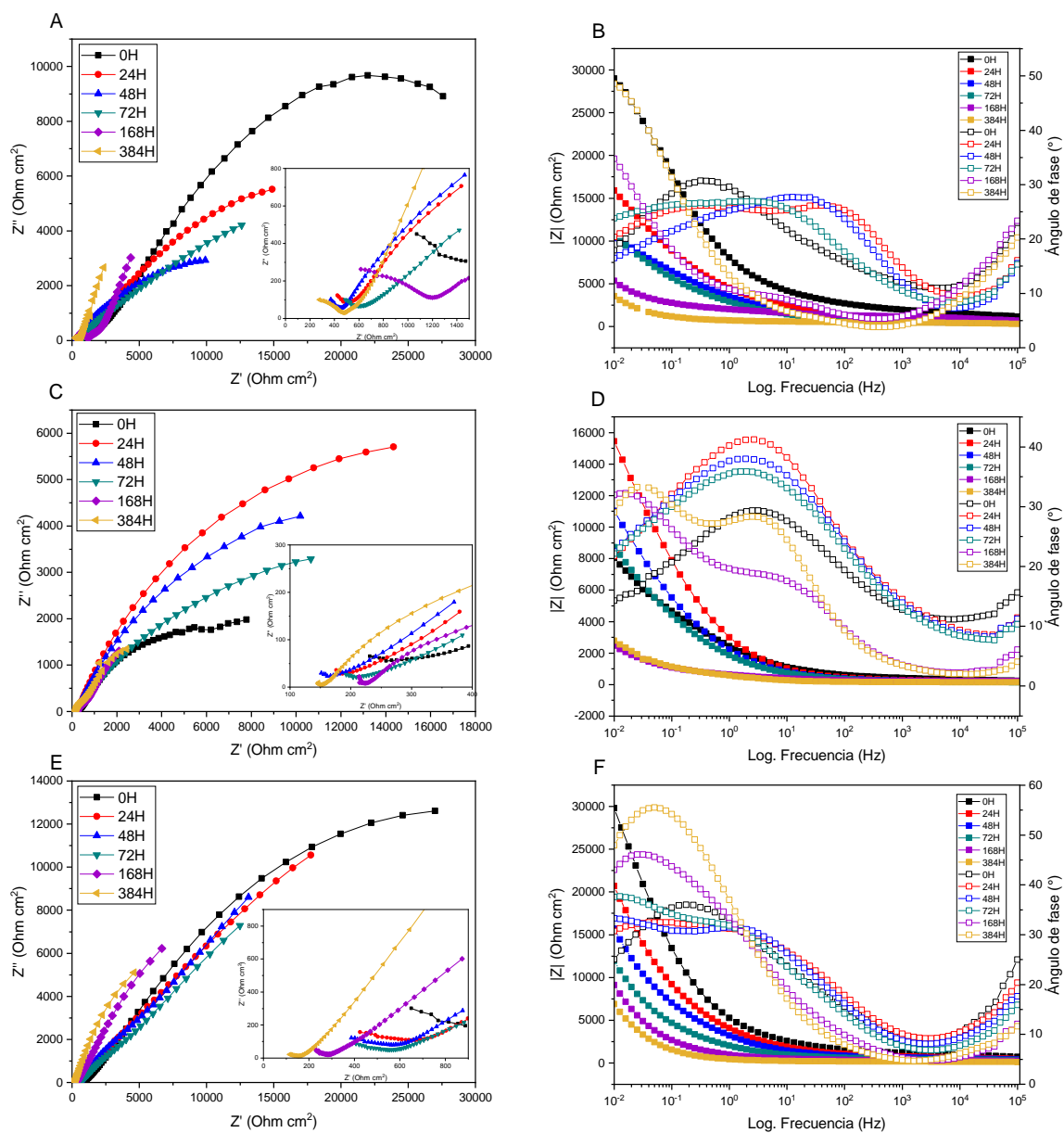
capacitancia de  $2.78 \times 10^{-07}$  F cm<sup>2</sup> y se mantiene hasta las 168 horas de prueba en  $2.65 \times 10^{-07}$  F cm<sup>2</sup>, cuyo valor desciende a  $3.19 \times 10^{-06}$  F cm<sup>2</sup> a las 384 horas de exposición por el efecto del ingreso del agua y iones al recubrimiento. Mientras que, para el tamaño de partícula mayor, como en el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H (65 nm) el efecto se muestra en los valores de resistencia a la polarización superiores a los obtenidos con el recubrimiento con tamaño promedio de partícula de 23 nm y no tanto en la capacitancia del recubrimiento, puesto que sus valores oscilan entre  $1.01 \times 10^{-06}$  y  $7.83 \times 10^{-06}$  F cm<sup>2</sup> durante todo el periodo de exposición sin considerar la capacitancia inicial. La eficiencia de protección se encontró de la siguiente manera:

PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-0H (65 nm) > PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-10H (23 nm) > PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub>-5H (29 nm)

### 3.12.3. EIS - PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 88 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> con partículas de 49 (A-B), 23 (C-D) y 14 (E-F) nm respectivamente. Los parámetros de impedancia obtenidos del ajuste del CEE se muestran en la Tabla 25.

Los valores de capacitancia del recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H presentaron dos órdenes de magnitud debajo de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H ubicándose en el rango de  $1.04 \times 10^{-04}$  a  $5.47 \times 10^{-04}$  F cm<sup>2</sup>, los cuales pueden asociarse a la presencia de la mezcla de fases anatasa y rutilo obtenidas tras 5 horas de molienda al reducir el tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub> y al hecho de la no homogénea distribución de las nanopartículas en el polímero como fue mostrado en los mapeos obtenidos por MEB. La aglomeración de las partículas pudo permitir el libre acceso del agua y iones en el electrolito debido a la porosidad extra proporcionada por la irregularidad de la forma.



**Figura 88.** Gráficos de Nyquist y Bode del acero AISI-1018 con recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> (A-B), PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (C-D) y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (E-F) en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión.



Estas contribuciones fueron observadas también en los valores de resistencia a la polarización y eficiencia del recubrimiento, situándose en el último lugar de protección comparado con los recubrimientos PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H que siguieron el presente orden en base a la protección contra la corrosión brindada:

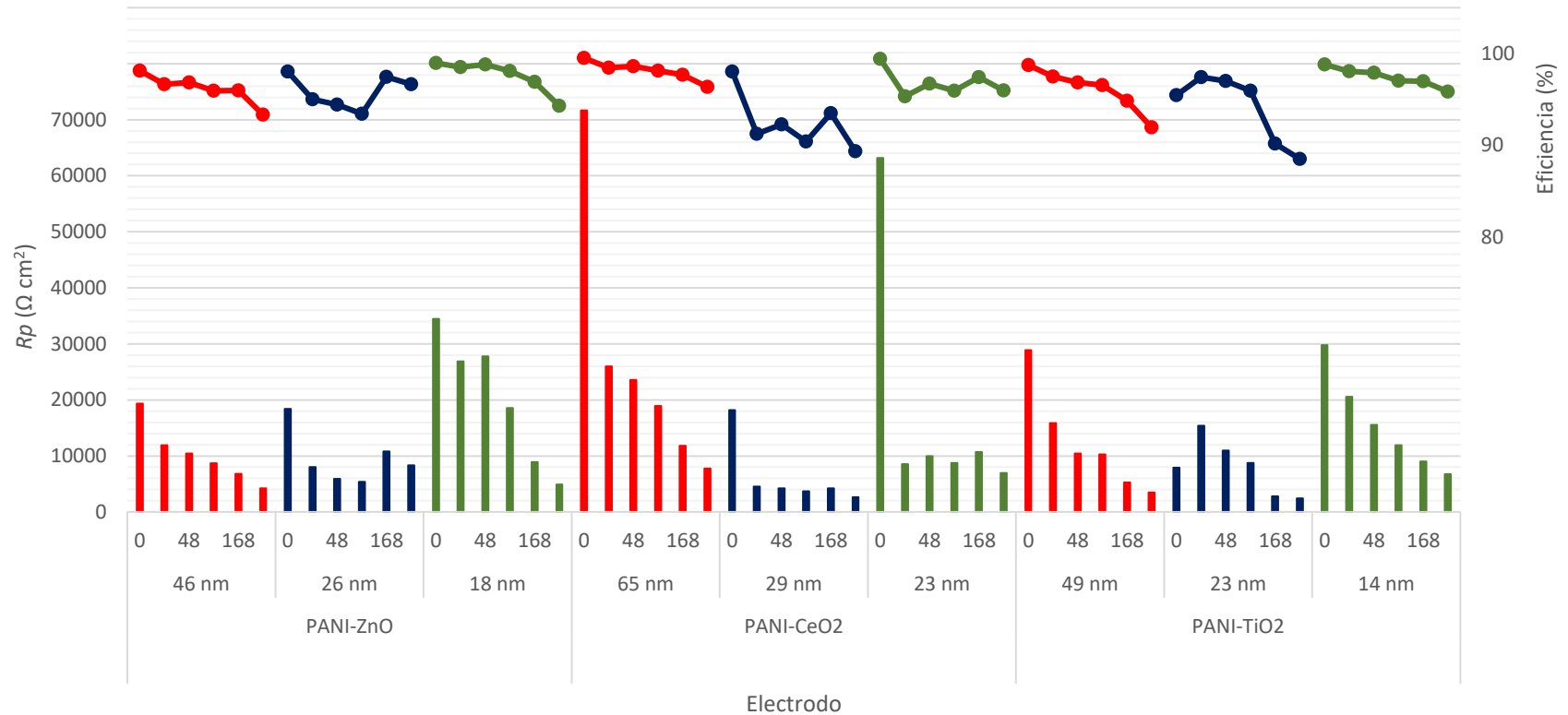
PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H (14 nm) > PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H (49 nm) > PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H (23 nm)

**Tabla 25.** Valores de ajuste de impedancia para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-0H, PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión

Electrodo	Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_{rec}$ ( $F \text{ cm}^2$ )	$n$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$i_{corr}$ ( $A/\text{cm}^2$ )	% E	CEE
PANI <sub>c</sub> TiO <sub>2</sub> -0H	0	0.02	1.13E-06	0.29	28880.35	0.90E-06	98.75	III
	24	0.01	1.24E-06	0.31	15858.23	1.60E-06	97.47	III
	48	0.59	1.43E-06	0.25	10436.80	2.40E-06	96.85	III
	72	0.01	3.01E-06	0.74	10279.10	2.50E-06	96.54	III
	168	0.01	1.05E-06	0.50	5306.48	4.90E-06	94.83	III
	384	0.01	25.7E-06	0.31	3495.16	7.40E-06	91.94	III
PANI <sub>c</sub> TiO <sub>2</sub> -5H	0	0.05	1.06E-04	0.27	7941.21	3.30E-06	95.46	III
	24	0.05	1.04E-04	0.45	15415.33	1.70E-06	97.40	III
	48	0.04	5.47E-04	0.29	10987.12	2.40E-06	97.00	III
	72	0.02	1.52E-04	0.39	8744.05	3.00E-06	95.94	III
	168	0.00	4.12E-04	0.54	2791.63	9.30E-06	90.17	III
	384	0.02	4.97E-04	0.61	2446.33	11.0E-06	88.48	III
PANI <sub>c</sub> TiO <sub>2</sub> -10H	0	0.00	4.77E-07	0.55	29768.89	0.87E-06	98.79	III
	24	0.01	4.10E-07	0.58	20560.17	1.30E-06	98.05	III
	48	0.01	14.8E-07	0.49	15571.91	1.70E-06	97.89	III
	72	0.01	13.2E-07	0.51	11931.55	2.20E-06	97.02	III
	168	0.00	118E-07	0.36	9036.75	2.90E-06	96.96	III
	384	0.01	1070E-07	0.54	6765.31	3.80E-06	95.84	III



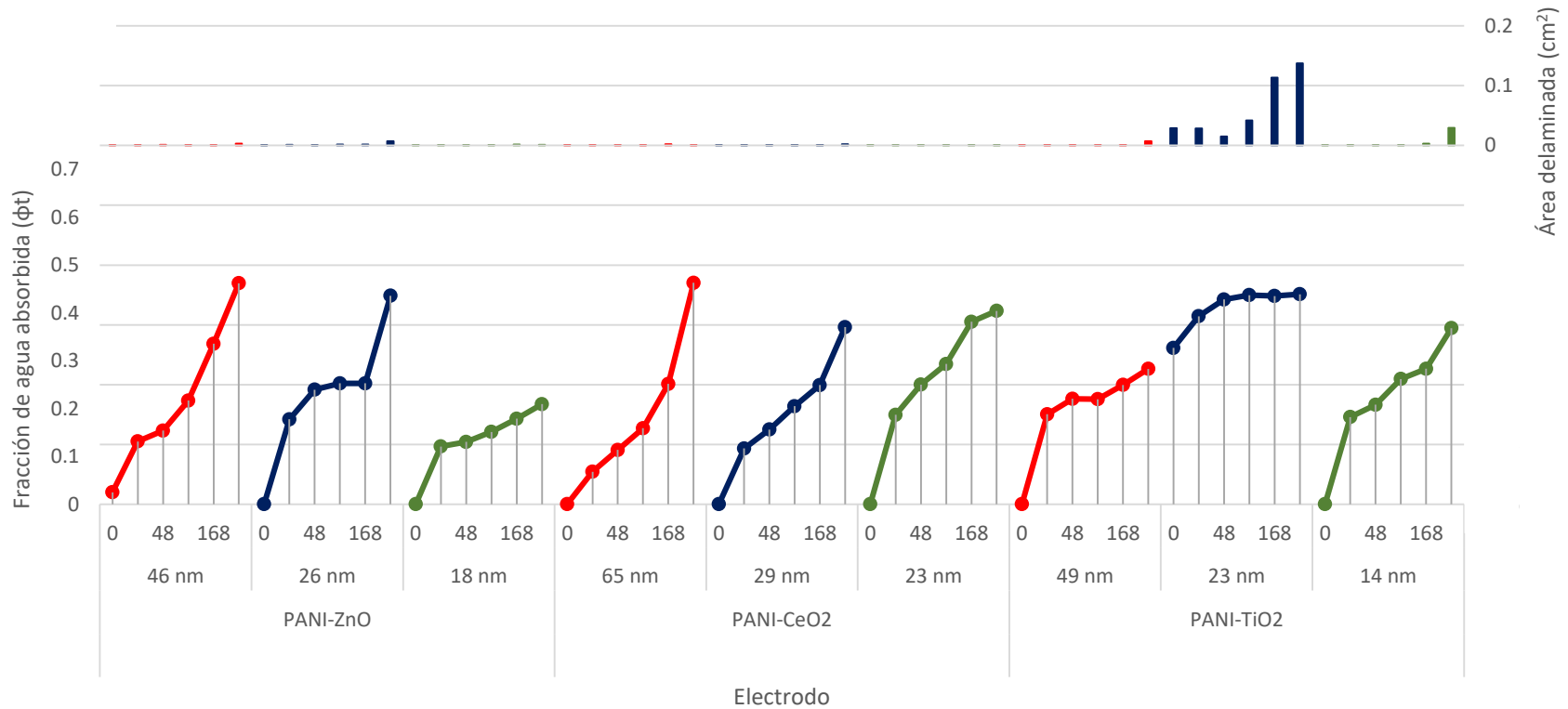
### Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>



**Figura 89.** Resistencia a la polarización del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión.



### Evaluación de absorción de agua a través de la técnica de EIS de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>



**Figura 90.** Fracción de agua absorbida y área delaminada de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión.



En la Figura 89 se presentan los valores de resistencia a la polarización y eficiencia de protección de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> en NaCl 3.5 %.

Es posible observar que para los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> la resistencia a la polarización de los materiales y la eficiencia de protección están primeramente influenciados por el tamaño de las nanopartículas, puesto que en ambos sistemas de recubrimiento los de mayor eficiencia y Rp son los que contienen el menor tamaño de partícula seguidos por los de mayor tamaño de dichos recubrimientos posiblemente por el efecto de la distribución no homogénea en el polímero base facilitando su deterioro y menor efecto de barrera manifestado de igual manera en el porcentaje de eficiencia de protección. Mientras que los sistemas de recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> exhiben un comportamiento contrario a los recubrimientos anteriores, presentando sus mayores eficiencias y valores de Rp en el recubrimiento con mayor tamaño de partícula y los menores valores en el recubrimiento con tamaño de partícula intermedio.

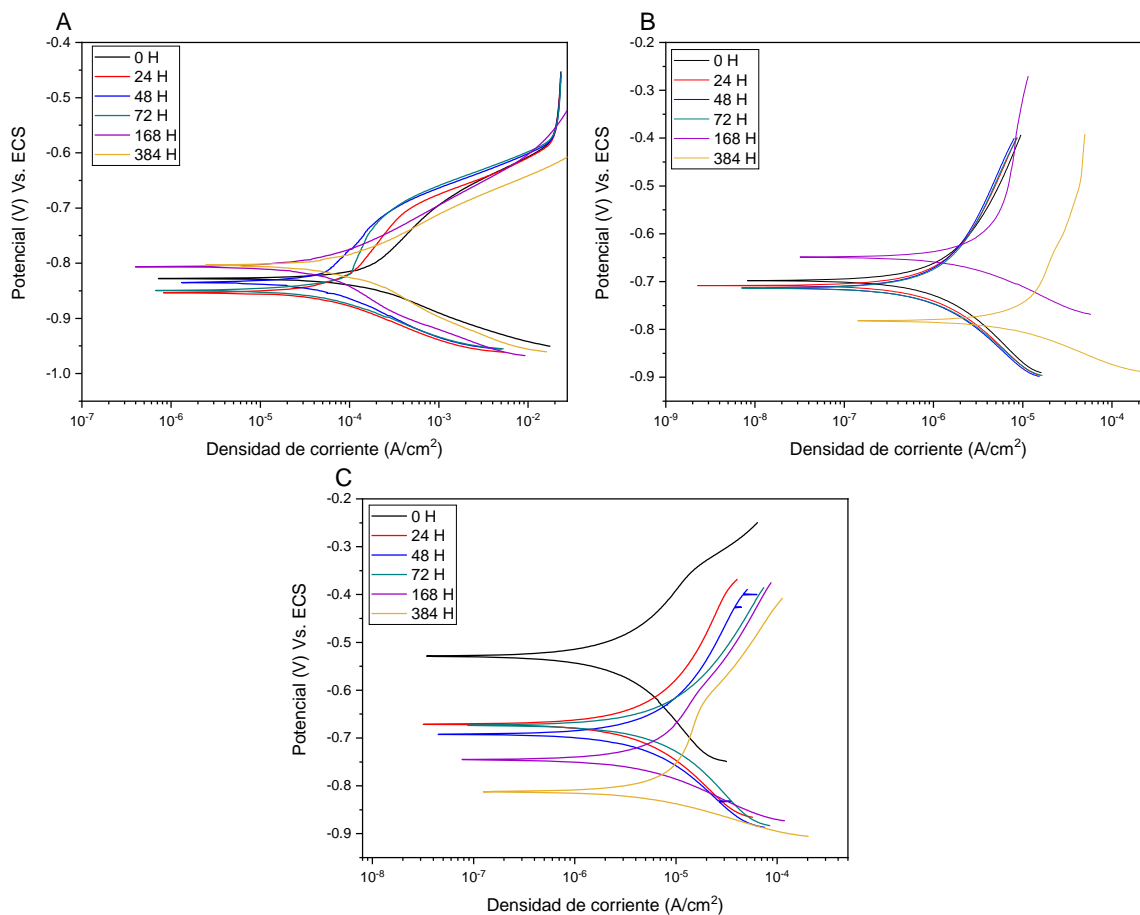
En la Figura 90 se presentan las fracciones de agua absorbida y área delaminada de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub>-ZnO, PANI<sub>c</sub>-CeO<sub>2</sub> y PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub> en NaCl 3.5 %. En general las fracciones de agua absorbida por los sistemas de recubrimientos no rebasan el 0.5, el recubrimiento que presentó mejor resistencia el ingreso del agua fue el de PANI<sub>c</sub>-ZnO-10H cuyo tamaño de partícula promedio es de 18 nm coincidiendo con la mayor eficiencia de protección de su grupo. Mientras que para el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-10H que presentó la mayor protección de los recubrimientos con TiO<sub>2</sub> alcanzó un máximo de agua absorbida de 0.4 al término de las 384 horas de exposición en NaCl, que coincide con el pico en área de delaminación por el deterioro del mismo. Para los demás sistemas de recubrimientos el área de delaminación no superó 0.02 cm<sup>2</sup> a excepción de sistema PANI<sub>c</sub>-TiO<sub>2</sub>-5H cual no mostró resistencia al paso del agua desde el inicio de la exposición en el electrolito.



### 3.13. Extrapolación de Tafel

#### 3.13.1. AISI-1018, base alquídica y PANI<sub>c</sub>

En la Figura 91 se muestran las curvas de polarización del acero AISI-1018 sin recubrimiento, recubierto con la base alquídica y PANI<sub>c</sub> en una solución de NaCl 3.5 %, a diferentes tiempos de inmersión.



**Figura 91.** Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 sin recubrimiento (A), con base alquídica (B) y PANI<sub>c</sub> (C) en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión.

En la Figura 91-A es posible observar que el material presenta un comportamiento de Tafel con un proceso de disolución activa seguido de un proceso de pasivación a diferentes potenciales que varía según el tiempo de exposición con



una corriente límite en  $0.02219 \text{ A/cm}^2$ . A partir de las 168 y 384 horas de exposición únicamente se presenta un proceso de disolución activa en la rama anódica. Para los recubrimientos alquidático y PANI<sub>c</sub> los gráficos de Tafel (Figuras 91 B y C) muestran a diferencia del material desnudo, una pequeña región de disolución activa en la zona anódica seguida por una región de pseudopasivación en el recubrimiento alquidático y mientras que el recubrimiento con polianilina atenúa la zona de pasivación seguida por una región de transpasivación que varían con el tiempo de exposición siguiendo una tendencia de incremento en la densidad de corriente con el paso del mismo.

Las curvas de polarización de Tafel se ajustaron mediante el método de extrapolación con pendiente catódica debido a la ausencia del comportamiento Tafeliano en la región anódica, los resultados del ajuste se enumeraron en la Tabla 26. En donde es posible apreciar que el valor del potencial de corrosión del acero desnudo permanece constante durante todo el periodo de prueba en  $-0.710 \text{ V}_{\text{ECS}}$ . Los valores de resistencia a la polarización del recubrimiento alquidático, aunque inicia con magnitudes altas cercanas a  $30 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , al término de las 384 horas de la prueba presenta una  $R_p$  menor a lo obtenido con el recubrimiento de PANI<sub>c</sub> mostrando una mayor estabilidad que el recubrimiento alquidático durante toda la prueba y que, además, presenta una ligera recuperación de  $R_p$  de las 168 a las 384 horas de exposición, cuyos valores fueron de  $3176$  y  $3316 \Omega \text{ cm}^2$  respectivamente. Soportando la teoría del mecanismo de protección de la polianilina.

Las eficiencias de protección del recubrimiento alquidático se mantuvieron cercanas al 99 % durante las primeras 72 horas de prueba, las cuales disminuyen a 96 y 84 % para los tiempos de 168 y 384 horas de prueba, mientras que el recubrimiento con polianilina exhibe porcentajes de eficiencia de protección de 97 % al inicio de la exposición y decae gradualmente hasta 89 % al término de las 384 horas de prueba, que concuerdan en los mismos rangos, mas no exactamente con las eficiencias obtenidas con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Siendo mayor estable el recubrimiento de PANI<sub>c</sub>.





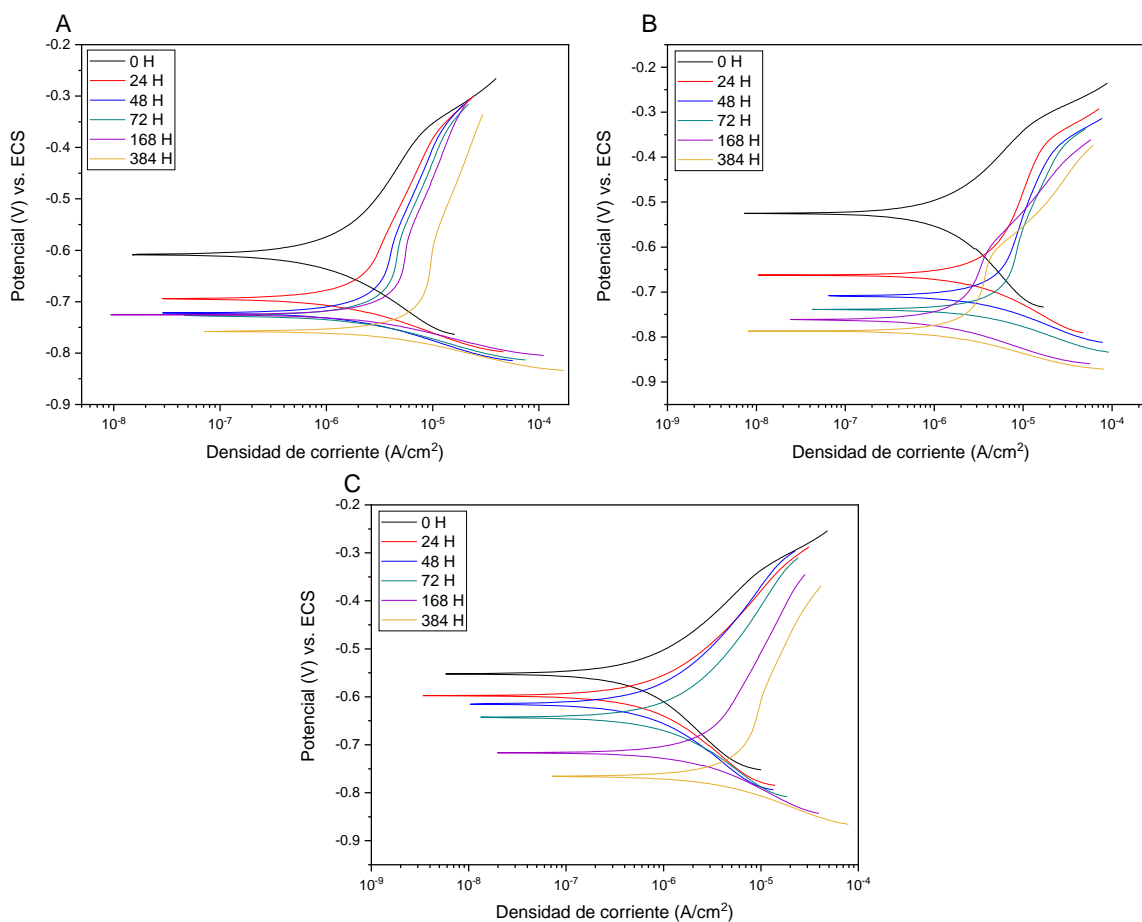
**Tabla 26.** Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 sin recubrimiento, con base alquidámica, PANI<sub>c</sub> y PANI<sub>c</sub>-ZnO en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión

Sustrato	Tiempo (h)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV/dec)	β <sub>c</sub> (mV/dec)	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	VC (mm/año)	E %
Acero AISI-1018	0	-0.704	770E-07	61	131	336.4	0.8980	-
	24	-0.715	670E-07	72	170	389.2	0.7761	-
	48	-0.709	780E-07	86	198	332.5	0.9085	-
	72	-0.708	730E-07	75	211	354.2	0.8527	-
	168	-0.721	830E-07	90	97	280.9	0.9647	-
	384	-0.714	768E-07	86	83	283.5	0.8922	-
Alquidámico	0	-0.644	9.40E-07	171	262	27777.8	0.0109	98.8
	24	-0.650	8.60E-07	159	254	30197.4	0.0100	98.7
	48	-0.652	8.30E-07	162	251	31325.3	0.0096	98.9
	72	-0.650	8.50E-07	154	249	30516.4	0.0099	98.8
	168	-0.647	24.0E-07	91	251	10699.6	0.0282	96.7
	384	-0.643	120E-07	87	430	2222.2	0.1359	84.1
PANI <sub>c</sub>	0	-0.501	22.0E-07	239	238	11659.2	0.0259	97.1
	24	-0.619	39.0E-07	188	247	6753.2	0.0447	94.2
	48	-0.640	50.0E-07	186	234	5231.4	0.0577	93.6
	72	-0.637	64.0E-07	211	236	4081.6	0.0740	91.3
	168	-0.626	82.0E-07	125	339	3166.9	0.0954	88.8
	384	-0.659	78.0E-07	107	368	3316.3	0.0911	89.3
PANI ZnO-0H	0	-0.517	14.0E-07	170	321	18978.1	0.0159	98.2
	24	-0.551	21.0E-07	91	462	12560.4	0.0240	96.9
	48	-0.568	27.0E-07	91	471	9811.3	0.0308	96.6
	72	-0.567	32.0E-07	92	480	8254.0	0.0366	95.7
	168	-0.558	39.0E-07	66	487	6649.6	0.0454	94.7
	384	-0.587	61.0E-07	69	405	4241.4	0.0712	91.6
PANI ZnO-5H	0	-0.487	14.0E-07	229	198	19259.3	0.0157	98.3
	24	-0.544	31.0E-07	118	223	8360.1	0.0361	95.3
	48	-0.565	46.0E-07	105	436	5639.9	0.0536	94.1
	72	-0.587	50.0E-07	90	368	5231.4	0.0577	93.2
	168	-0.613	2.03E-07	87	427	11304.3	0.0267	96.9
	384	-0.625	31.0E-07	85	431	8333.3	0.0362	95.7
PANI ZnO-10H	0	-0.506	7.40E-07	177	197	35374.1	0.0085	99.0
	24	-0.538	9.90E-07	201	220	26289.2	0.0115	98.5
	48	-0.547	9.30E-07	173	209	28047.5	0.0108	98.8
	72	-0.562	14.0E-07	175	223	18978.1	0.0159	98.1
	168	-0.596	29.0E-07	105	324	9090.9	0.0332	96.1
	384	-0.619	54.0E-07	85	455	4788.2	0.0631	92.6



### 3.13.2. PANI-ZnO

En la Figura 92 se presentan los gráficos de Tafel para el sustrato recubierto con las mezclas de PANI-ZnO-0H, PANI-ZnO-5H y PANI-ZnO-10H con tamaños de partículas de 46, 28 y 23 nm respectivamente, inmersos en solución de NaCl 3.5 %.



**Figura 92.** Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-ZnO-0H (A), PANI-ZnO-5H (B) y PANI-ZnO-10H (C) en NaCl 3.5 % a tiempos de inmersión.

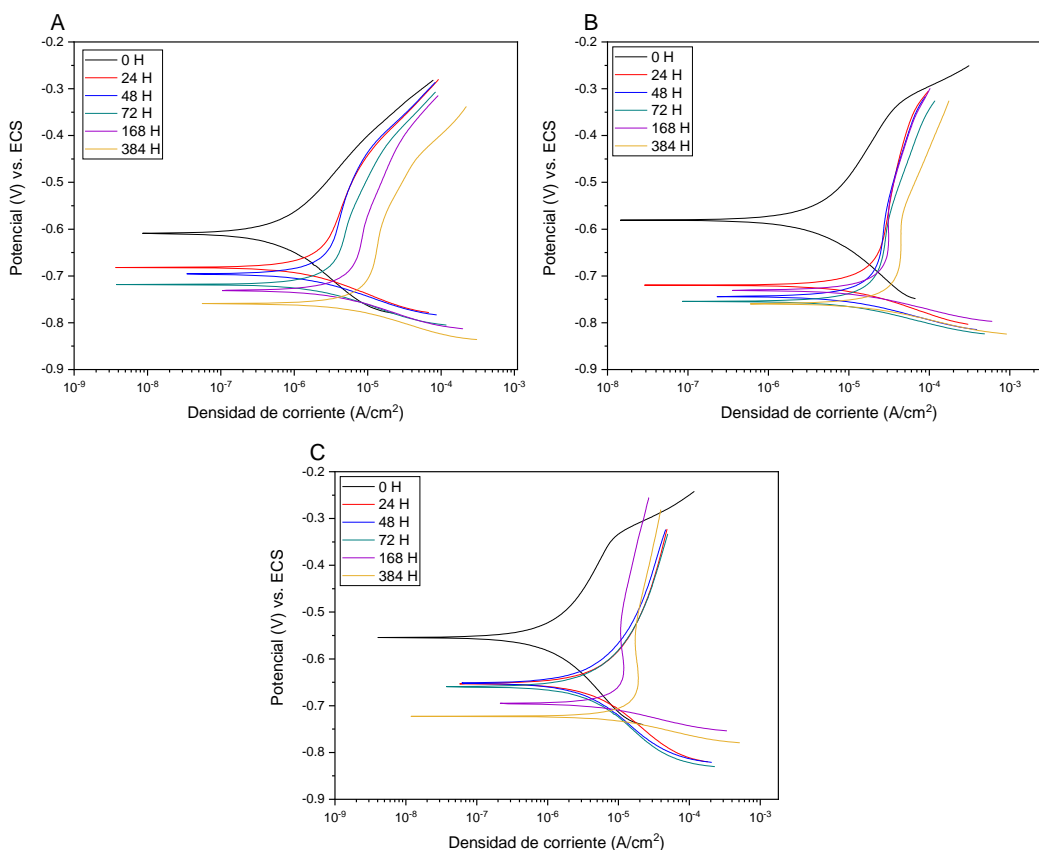
En la Figura es posible observar que para los tres tamaños de partícula se exhibe un comportamiento de Tafel típico de disolución activa, seguido por una región de pasivación muy pronunciada para el recubrimiento de PANI-ZnO-5H seguido por PANI-ZnO-0H y finalmente por PANI-ZnO-10H con una subsecuente



zona de transpasivación en donde el efecto del tamaño de partícula y su homogenización en el recubrimiento se hace evidente afirmando el mecanismo observado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica cuyos valores de eficiencia de protección contra la corrosión se asemejan a como se pueden observar en la Tabla 26 que muestra los parámetros del ajuste al método de extrapolación de Tafel.

### 3.13.3. PANI-CeO<sub>2</sub>

En la Figura 93 se presentan los gráficos de Tafel para el sustrato cubierto con las mezclas de PANI-CeO<sub>2</sub>-0H, PANI-CeO<sub>2</sub>-5H y PANI-CeO<sub>2</sub>-10H con partículas de 65, 29 y 23 nm respectivamente, inmersos en solución de NaCl 3.5 %.



**Figura 93.** Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-CeO<sub>2</sub>-0H (A), PANI-CeO<sub>2</sub>-5H (B) y PANI-CeO<sub>2</sub>-10H (C) en NaCl 3.5 % a tiempos de inmersión.



De la Figura 93 es posible distinguir que para las tres formulaciones de recubrimiento se obtienen como respuesta regiones de pasivación y transpasivación muy bien definidas y mediante ellas, de acuerdo con la densidad de corriente, la eficiencia de protección contra la corrosión. En base a lo anterior, la eficiencia de protección contra la corrosión de los recubrimientos se ordena de la siguiente manera de mayor a menor:



Puesto que el primer recubrimiento posee sus corrientes de corrosión en el rango  $i_{corr} = 3 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, el recubrimiento de PANI-CeO<sub>2</sub>-10H en el rango  $i_{corr} = 1 \times 10^{-5}$  y  $8 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, mientras que el recubrimiento de PANI-CeO<sub>2</sub>-5H en el rango de  $i_{corr} = 3 \times 10^{-4}$  y  $8 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> como se presenta en la Tabla 27.

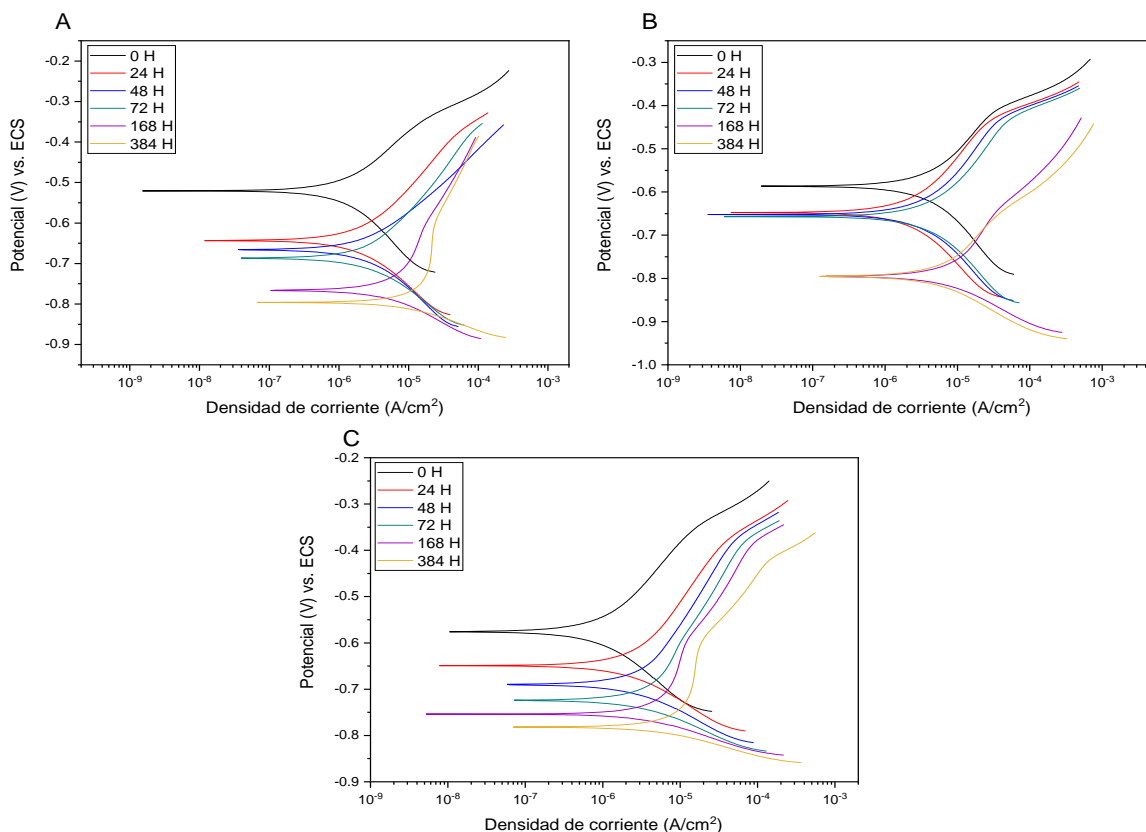
#### 3.13.4. PANI-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 94 se presentan los gráficos de Tafel para el sustrato recubierto con las mezclas de PANI-TiO<sub>2</sub>-0H, PANI-TiO<sub>2</sub>-5H y PANI-TiO<sub>2</sub>-10H con tamaños de partículas de 49, 23 y 14 nm respectivamente, inmersos en solución de NaCl 3.5 %.

De acuerdo con los valores obtenidos de la extrapolación de Tafel en la Tabla 27, el recubrimiento que brinda mejor protección contra la corrosión es el que corresponde al menor tamaño de partícula, PANI-TiO<sub>2</sub>-10H, seguido por el de PANI-TiO<sub>2</sub>-0H y finalmente por el de PANI-TiO<sub>2</sub>-5H. los valores de resistencia a la polarización de dichos recubrimientos presentan mayor estabilidad con la disminución del tamaño promedio del relleno polimérico, pero en este caso se debe presente la transformación de fase sufrida durante las primeras 5 horas de molienda en la reducción mecánica del tamaño de la partícula, donde se encontró que una gran parte de la anatasa inicial transformó a la fase rutilo, siendo esta un componente que no beneficia las propiedades anticorrosivas de la polianilina por lo que no presenta una sinergia para potenciar las propiedades de barrera del polímero. Las eficiencias de protección del recubrimiento PANI-TiO<sub>2</sub>-10H oscilan del



99 al 95 %, el recubrimiento de PANI-TiO<sub>2</sub>-0H en el rango del 99 al 90 % y finalmente, el recubrimiento de PANI-TiO<sub>2</sub>-5H entre el 95 y 87 % de protección. Los resultados obtenidos con esta técnica de caracterización electroquímica corroboran los valores obtenidos a través de EIS y ratifican el efecto de la presencia de las nanopartículas en el recubrimiento a como fue detallado en secciones anteriores.



**Figura 94.** Gráfico de Tafel del acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-TiO<sub>2</sub>-0H (A), PANI-TiO<sub>2</sub>-5H (B) y PANI-TiO<sub>2</sub>-10H (C) en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión.



**Tabla 27.** Evaluación por extrapolación de Tafel para el acero AISI-1018 con recubrimiento de PANI-CeO<sub>2</sub> y PANI-TiO<sub>2</sub> en NaCl 3.5 % a diferentes tiempos de inmersión.

Sustrato	Tiempo (h)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	R <sub>p</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	VC (mm/año)	E %
PANI CeO <sub>2</sub> -0H	0	-0.533	7.10E-07	162	199	73239.4	0.0082	99.5
	24	-0.531	18.0E-07	58	421	28415.3	0.0213	98.6
	48	-0.536	23.0E-07	52	389	22807.0	0.0265	98.5
	72	-0.558	29.0E-07	53	378	18118.5	0.0333	98.0
	168	-0.566	43.0E-07	47	369	12206.6	0.0495	97.1
	384	-0.589	65.0E-07	59	358	7987.7	0.0756	95.6
PANI CeO <sub>2</sub> -5H	0	-0.502	28.0E-07	113	180	18439.7	0.0328	98.2
	24	-0.556	120E-07	62	174	4369.7	0.1383	91.1
	48	-0.568	130E-07	67	268	3939.4	0.1534	91.6
	72	-0.577	150E-07	54	272	3489.9	0.1731	89.9
	168	-0.551	110E-07	47	198	4601.8	0.1313	92.3
	384	-0.577	210E-07	58	190	2488.0	0.2428	85.8
PANI CeO <sub>2</sub> -10H	0	-0.494	8.70E-07	152	183	60046.2	0.0101	99.4
	24	-0.573	59.0E-07	146	212	4436.9	0.0681	91.2
	48	-0.575	51.0E-07	165	258	5118.1	0.0590	93.5
	72	-0.584	59.0E-07	112	254	4421.8	0.0683	92.0
	168	-0.507	46.0E-07	39	98	5676.9	0.0532	93.8
	384	-0.533	72.0E-07	34	101	3636.4	0.0831	90.3
PANI TiO <sub>2</sub> -0H	0	-0.475	9.10E-07	171	149	28602.9	0.0106	98.8
	24	-0.579	17.0E-07	151	145	15028.9	0.0201	97.4
	48	-0.609	24.0E-07	151	148	10878.7	0.0278	96.9
	72	-0.605	24.0E-07	125	177	10699.6	0.0282	96.7
	168	-0.639	51.0E-07	99	310	5108.1	0.0591	93.1
	384	-0.636	73.0E-07	48	111	3566.5	0.0847	90.1
PANI TiO <sub>2</sub> -5H	0	-0.544	35.0E-07	186	185	7386.4	0.0409	95.4
	24	-0.597	19.0E-07	174	185	13903.7	0.0217	97.2
	48	-0.604	24.0E-07	180	180	10788.4	0.0280	96.9
	72	-0.610	30.0E-07	170	191	8666.7	0.0349	95.9
	168	-0.679	92.0E-07	106	220	2832.2	0.1067	87.5
	384	-0.693	96.0E-07	101	213	2697.9	0.1120	86.9
PANI TiO <sub>2</sub> -10H	0	-0.501	8.70E-07	128	185	29782.4	0.0101	98.9
	24	-0.544	15.0E-07	101	171	17449.7	0.0173	97.8
	48	-0.569	17.0E-07	88	168	14942.5	0.0202	97.8
	72	-0.587	23.0E-07	74	99	11353.7	0.0266	96.9
	168	-0.596	27.0E-07	56	97	9558.8	0.0316	96.3
	384	-0.612	41.0E-07	55	99	6341.5	0.0476	94.4



## Conclusiones

- Las propiedades de protección de los recubrimientos de PANI<sub>c</sub> y sus mezclas con ZnO, CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en HCl 0.1 M y NaCl 3.5 % a tiempos cortos de exposición son debidas principalmente al efecto barrera, sin embargo, el ingreso del agua y iones Cl<sup>-</sup> al recubrimiento dan como resultado daños por delaminación y en algunos casos la formación de ampollamiento especialmente en pH ácido. Los valores de la resistencia a la polarización obtenidas por EIS en NaCl 3.5 % exhiben magnitudes mayores que en HCl 0.1 M, lo que resulta en una mayor protección por efecto barrera y mínima afectación por delaminación y ampollamiento.
- A mayores tiempos de exposición y en casi todos los sistemas en NaCl mostraron un aumento en el valor de R<sub>p</sub> lo que da indicio de la formación en los poros de una película pasiva y compacta generando con ello la resistencia al paso de agua y de iones agresivos, evidenciado así, una mayor eficiencia de protección contra la corrosión con el paso del tiempo, siendo esta mayor que la observada con el recubrimiento alquidático.



## Referencias bibliográficas

- 1 Hasanov, R., & Bilgiç, S. (2009). **Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.** *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 435-445.
- 2 Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W., & Vorotyntsev, M. A. (2000). **Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects.** *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2403-2421.
- 3 Aramaki, K. (2000). **The healing effect of polymer films containing a non-chromate inhibitor on iron corrosion at scratched surfaces.** *Corrosion science*, 42(11), 1975-1991.
- 4 Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H. (2009). **Progress in preparation, processing and applications of polyaniline.** *Progress in polymer science*, 34(8), 783-810.
- 5 Shabani-Nooshabadi, M., Ghoreishi, S. M., & Behpour, M. (2009). **Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance.** *Electrochimica Acta*, 54(27), 6989-6995.
- 6 H. Ashassi-Sorkhabi, R. Bagheri, B. Rezaei-Moghadam. (2014). **Protective properties of PPy-Au nano-composite coatings prepared by sonoelectrochemistry and optimized by the Taguchi method,** *J. Appl. Polym. Sci.* 131 41087–41096.
- 7 A.E.A. Hermas, M.A. Salam, S.S. Al-Juaid. (2013). **In-situ electrochemical preparation of multi-walled carbon nanotubes/polyaniline composite on the stainless steel,** *Prog. Org. Coat.* 76 1810–1813.
- 8 H. Gomez, M.K. Ram, F. Alvi, E. Stefanakos, A. Kumar. (2010). **Novel synthesis, characterization and corrosion inhibition properties of nanodiamond-polyaniline films,** *J. Phys. Chem. C* 114 18797–18804.
- 9 Ansari, A. A., Khan, M. A. M., Khan, M. N., Alrokayan, S. A., Alhoshan, M., & Alsalhi, M. S. (2011). **Optical and electrical properties of electrochemically deposited polyaniline/CeO<sub>2</sub> hybrid nanocomposite film.** *Journal of Semiconductors*, 32(4), 043001.
- 10 Alvi, F., Aslam, N., & Shaukat, S. F. (2015). **Corrosion inhibition study of zinc oxide-polyaniline nanocomposite for aluminum and steel.** *Am. J. Appl. Chem.*, 3, 57-64.
- 11 Ates, M., & Topkaya, E. (2015). **Nanocomposite film formations of polyaniline via TiO<sub>2</sub>, Ag, and Zn, and their corrosion protection properties.** *Progress in Organic Coatings*, 82, 33-40.





- 12 Heusler, K. E., Landolt, D., & Trasatti, S. (1989). **Electrochemical corrosion nomenclature (Recommendations 1988)**. *Pure and applied chemistry*, 61(1), 19-22. Skotheim, T. A. (Ed.). (1997).
- 13 K.R. Trethewey and J. Chamberlain. (1995). **Corrosion for Students of Science and Engineering (2nd Ed.)**, John Wiley Inc., New York, pp. 23-45.
- 14 Shaw, B. A., & Kelly, R. G. (2006). **What is corrosion?**. *Interface-Electrochemical Society*, 15(1), 24-27.
- 15 B.L. Bramfitt. (2007). Carbon and alloy steels, in: M. Kutz (Ed.), **Handbook of Materials Selection**, John Wiley & Sons: Inc., New York, NY, USA, pp. 25–65.
- 16 Eppensteiner, F. W., & Jenkins, M. R. (1999). **Chromate conversion coatings**. *Metal finishing*, 97(1), 494-506.
- 17 Magalhaes, A. A. O., Tribollet, B., Mattos, O. R., Margarit, I. C. P., & Barcia, O. E. (2003). **Chromate conversion coatings formation on zinc studied by electrochemical and electrohydrodynamical impedances**. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(1), B16-B25.
- 18 Osborne, J. H. (2001). **Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective**. *Progress in Organic Coatings*, 41(4), 280-286.
- 19 Tracton, A. A. (2006). **Coatings materials and surface coatings**. CRC Press.
- 20 Kalendová, A., Veselý, D., & Stejskal, J. (2008). **Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors**. *Progress in Organic Coatings*, 62(1), 105-116.
- 21 Hu, R. G., Zhang, S., Bu, J. F., Lin, C. J., & Song, G. L. (2012). **Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings**. *Progress in Organic Coatings*, 73(2-3), 129-141.
- 22 Rammelt, U., & Reinhard, G. (1992). **Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals**. *Progress in Organic Coatings*, 21(2-3), 205-226.
- 23 J.H.W.D. Wit. (1995). **Inorganic and organic coatings**, in: P. Marcus, J. Oudar, Marcel Dekker (Eds.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 594, New York, NY.
- 24 Mayne, J. E. O. (1994). **The mechanism of the protective action of paints**. *In Corrosion* (pp. 14-22). Butterworth-Heinemann.
- 25 Walter, G. W. (1986). **A critical review of the protection of metals by paints**. *Corrosion Science*, 26(1), 27-38.



- 26 Grundmeier, G., Schmidt, W., & Stratmann, M. (2000). **Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation.** *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2515-2533.
- 27 Haagan, H., & Funke, W. (1975). **Prediction of the corrosion protective properties of paint films by permeability data.** *J. Of the Oil and Colour Chemists Association*, 58(10), 359-362.
- 28 Mayne, J. E. O. (1952). **The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron and steel by means of paint.** *Official Digest*, 24, 127.
- 29 Fragata, F., Salai, R. P., Amorim, C., & Almeida, E. (2006). **Compatibility and incompatibility in anticorrosive painting: The particular case of maintenance painting.** *Progress in organic coatings*, 56(4), 257-268.
- 30 Mayne, J. E. O. (1957). **Current views on how paint films prevent corrosion.** *J. Oil Colour Chemists Assoc*, 40, 183-199.
- 31 Amirudin, A., Barreau, C., Hellouin, R., & Thierry, D. (1995). **Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy.** *Progress in Organic Coatings*, 25(4), 339-355.
- 32 Van Westing, E. P. M. (1992). **Determination of coating performance with impedance measurements.** *PhD Thesis Delft University of Technology*, 1992.
- 33 Hernandez, M. A., Galliano, F., & Landolt, D. (2004). **Mechanism of cathodic delamination control of zinc–aluminum phosphate pigment in waterborne coatings.** *Corrosion Science*, 46(9), 2281-2300.
- 34 Petrovicova, E., & Schadler, L. S. (2002). **Thermal spraying of polymers.** *International materials reviews*, 47(4), 169-190.
- 35 Smith, C. (2005). **Coatings for Corrosion Protection: Offshore Oil and Gas Operation Facilities, Marine Pipeline and Ship Structures**, April 14-16, 2004, Biloxi, Mississippi (Vol. 1035). US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology.
- 36 Guan, S. W. (2010). **New challenges and developments in pipeline coatings.** *Journal of North American Pipelines*, 30-33.
- 37 DeBerry, D. W. (1985). **Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating.** *Journal of the Electrochemical society*, 132(5), 1022-1026.



- 38 Brusic, V., Angelopoulos, M., & Graham, T. (1997). **Use of polyaniline and its derivatives in corrosion protection of copper and silver.** *Journal of the Electrochemical Society*, 144(2), 436-442.
- 39 Bernard, M. C., Hugot-Le Goff, A., Joiret, S., Dinh, N. N., & Toan, N. N. (1999). **Polyaniline layer for iron protection in sulfate medium.** *Journal of the Electrochemical Society*, 146(3), 995-998.
- 40 Tallman, D. E., Spinks, G., Dominis, A., & Wallace, G. G. (2002). **Electroactive conducting polymers for corrosion control.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6(2), 73-84.
- 41 Tallman, D. E., Dewald, M. P., Vang, C. K., Wallace, G. G., & Bierwagen, G. P. (2004). **Electrodeposition of conducting polymers on active metals by electron transfer mediation.** *Current Applied Physics*, 4(2-4), 137-140.
- 42 De Souza, S., da Silva, J. E. P., de Torresi, S. I. C., Temperini, M. L., & Torresi, R. M. (2001). **Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection.** *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(8), B27-B30.
- 43 Torresi, R. M., de Souza, S., da Silva, J. E. P., & de Torresi, S. I. C. (2005). **Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism.** *Electrochimica Acta*, 50(11), 2213-2218.
- 44 Seegmiller, J. C., Da Silva, J. E. P., Buttry, D. A., De Torresi, S. I. C., & Torresi, R. M. (2005). **Mechanism of action of corrosion protection coating for AA2024-T3 based on poly (aniline)-poly (methylmethacrylate) blend.** *Journal of the electrochemical society*, 152(2), B45-B53.
- 45 Da Silva, J. P., de Torresi, S. C., & Torresi, R. M. (2007). **Polyaniline/poly (methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals.** *Progress in organic coatings*, 58(1), 33-39.
- 46 Diccionario de la Real Academia Española, 22ª edición.
- 47 Fred, W., & Billmeyer, J. R. (1984). **Polymer science.** P.3-9.
- 48 Coleman, M. M., & Painter, P. C. (2017). **Fundamentals of polymer science: An introductory text.** Taylor & Francis. P. 22
- 49 McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; Bucknall, C. B. (1997). **Principles of polymer engineering.** Oxford; New York: Oxford University Press. P.37.
- 50 Sperling, L. H. (Leslie Howard) (2006). **Introduction to physical polymer science.** Hoboken, N.J.: Wiley. P. 47.
- 51 Sperling, L. H. (Leslie Howard) (2006). **Introduction to physical polymer science.** Hoboken, N.J.: Wiley. P.11-15.



- 52 Rubinstein, Michael; Colby, Ralph H. (2003). **Polymer physics**. Oxford; New York: Oxford University Press. P.5.
- 53 De Gennes, P. G. (1981). **Scaling Concepts in Polymer Physics** (*Cornell University, Ithaca, 1979*), 47-48.
- 54 Rubinstein, Michael; Colby, Ralph H. (2003). **Polymer physics**. Oxford; New York: Oxford University Press. P.3.
- 55 Rubinstein, Michael; Colby, Ralph H. (2003). **Polymer physics**. Oxford; New York: Oxford University Press. P.23-26.
- 56 Chanda, M. (2006). **Introduction to polymer science and chemistry: a problem-solving approach**. CRC Press. P.57-59.
- 57 O'Driscoll, K., & Sanayei, R. A. (1991). **Chain-length dependence of the glass transition temperature**. *Macromolecules*, 24(15), 4479-4480.
- 58 McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; Bucknall, C. B. (1997). **Principles of polymer engineering**. Oxford; New York: Oxford University Press. P.33.
- 59 Rubinstein, Michael; Colby, Ralph H. (2003). **Polymer physics**. Oxford; New York: Oxford University Press. P.13.
- 60 McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; Bucknall, C. B. (1997). **Principles of polymer engineering**. Oxford; New York: Oxford University Press. P. 36
- 61 Rubinstein, Michael; Colby, Ralph H. (2003). **Polymer physics**. Oxford; New York: Oxford University Press. P. 50.
- 62 Jones, R. G., & Union internationale de chimie pure et appliquée. Polymer Division. (2009). **Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations**, 2008 (p. 443). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- 63 Allcock, Harry R.; Lampe, Frederick W.; Mark, James E. (2003). **Contemporary Polymer Chemistry** (3 ed.). Pearson Education. P. 546.
- 64 Meyers, M. A.; Chawla, K. K. (1999). **Mechanical Behavior of Materials**. Cambridge University Press. P.41.
- 65 Hasanov, R., & Bilgiç, S. (2009). **Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution**. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 435-445.
- 66 Hesketh, P. J., Misra, D., Takamatsu, S., Itoh, T., Khosla, A., Saheb, A. H. & Josowicz, M. (2012). **Conducting polymers and their applications**. *Electrochemical Society Interface*, 61, 3-4.
- 67 González-Velasco, Jaime. (2012). **Electrocromismo**. Pp. 123.



- 68 Kasap, S. O. (2006). ***Principles of electronic materials and devices (Vol. 2)***. New York: McGraw-Hill.
- 69 Bubnova, Olga & Crispin, Xavier. (2012). ***Towards polymer-based organic thermoelectric generators***. Energy Environ. Sci. 5. 9345-9362. 10.1039/C2EE22777K.
- 70 De Riccardis, M. F., & Martina, V. (2014). ***Hybrid conducting nanocomposites coatings for corrosion protection***. In Developments in corrosion protection. InTech.
- 71 Hasanov, R., & Bilgiç, S. (2009). **Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution**. Progress in Organic Coatings, 64(4), 435-445.
- 72 Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W., & Vorotyntsev, M. A. (2000). **Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects**. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2403-2421.
- 73 H. Gomez, M.K. Ram, F. Alvi, E. Stefanakos, A. Kumar. (2010). **Novel synthesis, characterization, and corrosion inhibition properties of nanodiamond-polyaniline films**, *J. Phys. Chem. C* 114 18797–18804.
- 74 Ansari, A. A., Khan, M. A. M., Khan, M. N., Alrokayan, S. A., Alhoshan, M., & Alsalhi, M. S. (2011). **Optical and electrical properties of electrochemically deposited polyaniline/CeO<sub>2</sub> hybrid nanocomposite film**. *Journal of Semiconductors*, 32(4), 043001.
- 75 Hasanov, R., & Bilgiç, S. (2009). **Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution**. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 435-445.
- 76 Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W., & Vorotyntsev, M. A. (2000). **Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects**. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2403-2421.
- 77 Aramaki, K. (2000). **The healing effect of polymer films containing a non-chromate inhibitor on iron corrosion at scratched surfaces**. *Corrosion science*, 42(11), 1975-1991.
- 78 Gvozdenović, M., Jugović, B., Jambrec, D., Stevanović, J., & Grgur, B. (2012). **Application of polyaniline in corrosion protection of metals**. *Zaštita materijala*, 53(4), 353-360.
- 79 Huang, W.S., B.D. Humphrey, and A.G. MacDiarmid. (1986). ***Polyaniline, a novel conducting polymer—Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous-electrolytes***. J Chem Soc Faraday Trans I 82:2385.
- 80 Chandresekhar, P. (1999). ***Conducting polymers fundamentals and applications***. Kluwer Academic Publisher: Norwell, MA, 2061, 718.



- 81 Avlyanov, J.K., J.Y. Josefowicz, and A.G. Macdiarmid. (1995). **Atomic-force microscopy surface morphology studies of in-situ deposited polyaniline thin-films**. *Synth Met* 73 (3):205–208.
- 82 Stilwell DE, Park SM. (1988). Electrochemistry of Conductive Polymers. III. **Some Physical and Electrochemical Properties Observed from Electrochemically Grown Polyaniline**. *Journal of the Electrochemical Society*;135 2491-2496.
- 83 Sasikumar, Y., Kumar, A. M., Gasem, Z. M., & Ebenso, E. E. (2015). **Hybrid nanocomposite from aniline and CeO<sub>2</sub> nanoparticles: Surface protective performance on mild steel in acidic environment**. *Applied Surface Science*, 330, 207-215.
- 84 Sharma, B. K., Gupta, A. K., Khare, N., Dhawan, S. K., & Gupta, H. C. (2009). **Synthesis and characterization of polyaniline–ZnO composite and its dielectric behavior**. *Synthetic metals*, 159(5-6), 391-395.
- 85 Anand, J., Palaniappan, S., & Sathyanarayana, D. N. (1998). **Conducting polyaniline blends and composites**. *Progress in Polymer Science*, 23(6), 993-1018.
- 86 Liu, Z., Bai, G., Huang, Y., Li, F., Ma, Y., Guo, T & Chen, Y. (2007). **Microwave absorption of single-walled carbon nanotubes/soluble cross-linked polyurethane composites**. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37), 13696-13700.
- 87 Sun, C., Li, H., & Chen, L. (2012). **Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications**. *Energy & Environmental Science*, 5(9), 8475-8505.
- 88 Ecco, L. G., Fedel, M., Ahniyaz, A., & Deflorian, F. (2014). **Influence of polyaniline and cerium oxide nanoparticles on the corrosion protection properties of alkyd coating**. *Progress in Organic Coatings*, 77(12), 2031-2038.
- 89 Sharmila, R., Selvakumar, N., & Jeyasubramanian, K. (2013). **Evaluation of corrosion inhibition in mild steel using cerium oxide nanoparticles**. *Materials Letters*, 91, 78-80.
- 90 Montemor, M. F., & Ferreira, M. G. S. (2007). **Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanised steel substrates**. *Electrochimica Acta*, 52(24), 6976-6987.
- 91 Alvi, F., Aslam, N., & Shaukat, S. F. (2015). **Corrosion inhibition study of zinc oxide-polyaniline nanocomposite for aluminum and steel**. *Am. J. Appl. Chem.*, 3, 57-64.
- 92 Ates, M., & Topkaya, E. (2015). **Nanocomposite film formations of polyaniline via TiO<sub>2</sub>, Ag, and Zn, and their corrosion protection properties**. *Progress in Organic Coatings*, 82, 33-40.
- 93 Saini, P. (Ed.). (2015). **Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites: Synthesis, Properties, and Applications**. John Wiley & Sons. Pp. 2301.



- 94 Kilmartin, P. A., Trier, L., & Wright, G. A. (2002). **Corrosion inhibition of polyaniline and poly (o-methoxyaniline) on stainless steels**. *Synthetic metals*, 131(1-3), 99-109.
- 95 Kilmartin, P. A., Trier, L., & Wright, G. A. (2002). **Corrosion inhibition of polyaniline and poly (o-methoxyaniline) on stainless steels**. *Synthetic metals*, 131(1-3), 99-109.
- 96 Kendig, M., Hon, M., & Warren, L. (2003). **'Smart' corrosion inhibiting coatings**. *Progress in Organic Coatings*, 47(3-4), 183-189.
- 97 Zeghioud, H., Lamouri, S., Safidine, Z., & Belbachir, M. (2015). **Chemical synthesis and characterization of highly soluble conducting polyaniline in mixtures of common solvents**. *J. Serb. Chem. Soc.*, 80(7), 917-931.
- 98 Rae, P. J., & Dattelbaum, D. M. (2004). **The properties of poly (tetrafluoroethylene)(PTFE) in compression**. *Polymer*, 45(22), 7615-7625.
- 99 Zeghioud, H., Lamouri, S., Safidine, Z., & Belbachir, M. (2015). **Chemical synthesis and characterization of highly soluble conducting polyaniline in mixtures of common solvents**. *J. Serb. Chem. Soc.*, 80(7), 917-931.
- 100 Kuo, A. C. (1999). **Polymer data handbook**. *Polymer Data Handbook*, 962.
- 101 Patil, P. T., Anwane, R. S., & Kondawar, S. B. (2015). **Development of electrospun polyaniline/ZnO composite nanofibers for LPG sensing**. *Procedia Materials Science*, 10, 195-204.
- 102 Xia, H., & Wang, Q. (2002). **Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites**. *Chemistry of materials*, 14(5), 2158-2165.
- 103 Abdiryim, T., Xiao-Gang, Z., & Jamal, R. (2005). **Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids**. *Materials Chemistry and Physics*, 90(2-3), 367-372.
- 104 Lu, J., Moon, K. S., Kim, B. K., & Wong, C. P. (2007). **High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications**. *Polymer*, 48(6), 1510-1516.
- 105 Patil, P. T., Anwane, R. S., & Kondawar, S. B. (2015). **Development of electrospun polyaniline/ZnO composite nanofibers for LPG sensing**. *Procedia Materials Science*, 10, 195-204.
- 106 Bian, C., Yu, Y., & Xue, G. (2007). **Synthesis of conducting polyaniline/TiO<sub>2</sub> composite nanofibres by one-step in situ polymerization method**. *Journal of applied polymer science*, 104(1), 21-26.



- 107Bandeira, R. M., van Drunen, J., Tremiliosi-Filho, G., dos Santos Júnior, J. R., & de Matos, J. M. E. (2017). ***Polyaniline/polyvinyl chloride blended coatings for the corrosion protection of carbon steel***. *Progress in Organic Coatings*, 106, 50-59.
- 108Rafiqi, F. A., Rather, M. S., & Majid, K. (2014). ***Synthesis, characterisation and thermal study of composite of polyaniline doped with multiligand urea complex of cobalt (II)***. *Materials Research Innovations*, 18(4), 307-313.
- 109Perrin, F. X., Phan, T. A., & Nguyen, D. L. (2015). ***Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings***. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(13), 1606-1616.
- 110Huang, J., & Kaner, R. B. (2006). ***The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline***. *Chemical communications*, (4), 367-376.
- 111Talwar, V., Singh, O., & Singh, R. C. (2014). ***ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor***. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, 276-282.
- 112Kumar, A. M., Babu, R. S., Ramakrishna, S., & de Barros, A. L. (2017). ***Electrochemical synthesis and surface protection of polypyrrole-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings on AA2024 alloy***. *Synthetic Metals*, 234, 18-28.
- 113Bian, C., Yu, Y., & Xue, G. (2007). ***Synthesis of conducting polyaniline/TiO<sub>2</sub> composite nanofibres by one-step in situ polymerization method***. *Journal of applied polymer science*, 104(1), 21-26.
- 114Xia, H., & Wang, Q. (2002). ***Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites***. *Chemistry of materials*, 14(5), 2158-2165.
- 115Li, J., Ecco, L., Ahniyaz, A., & Pan, J. (2019). ***Probing electrochemical mechanism of polyaniline and CeO<sub>2</sub> nanoparticles in alkyd coating with in-situ electrochemical-AFM and IRAS***. *Progress in Organic Coatings*, 132, 399-408.
- 116Aguirre, M., Salazar-Sandoval, E. J., Johansson, M., Ahniyaz, A., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2014). ***Hybrid acrylic/CeO<sub>2</sub> nanocomposites using hydrophilic, spherical and high aspect ratio CeO<sub>2</sub> nanoparticles***. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(47), 20280-20287.
- 117Hosseini, M. G., & Sefidi, P. Y. (2017). ***Electrochemical impedance spectroscopy evaluation on the protective properties of epoxy/DBSAdoped polyaniline-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coated mild steel under cathodic polarization***. *Surface and Coatings Technology*, 331, 66-76.





- 118 Mostafaei, A., & Zolriasatein, A. (2012). **Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods.** *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(4), 273-280.
- 119 Shi, L., Wang, X., Lu, L., Yang, X., & Wu, X. (2009). **Preparation of TiO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution.** *Synthetic Metals*, 159(23-24), 2525-2529.
- 120 He, Y. (2004). **Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route.** *Powder Technology*, 147(1-3), 59-63.
- 121 Yang, X. G., Li, B., Wang, H. Z., & Hou, B. R. (2010). **Anticorrosion performance of polyaniline nanostructures on mild steel.** *Prog. Org. Coat.*, 69(3), 267-271.
- 122 Huang, J., & Kaner, R. B. (2006). **The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline.** *Chemical communications*, (4), 367-376.
- 123 Beijer, F. H., Kooijman, H., Spek, A. L., Sijbesma, R. P., & Meijer, E. W. (1998). **Self-complementarity achieved through quadruple hydrogen bonding.** *Angewandte Chemie International Edition*, 37(1-2), 75-78.
- 124 Benavente, R. (1997). **Polímeros amorfos, semicristalinos, polímeros cristalinos líquidos y orientación.** *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. CSIC. Madrid.* [http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9633/CC\\_32\\_art\\_2.pdf?sequence=1](http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9633/CC_32_art_2.pdf?sequence=1)
- 125 Kumar, A. M., Babu, R. S., Ramakrishna, S., & de Barros, A. L. (2017). **Electrochemical synthesis and surface protection of polypyrrole-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings on AA2024 alloy.** *Synthetic Metals*, 234, 18-28.
- 126 Li, J., Ecco, L., Ahniyaz, A., & Pan, J. (2019). **Probing electrochemical mechanism of polyaniline and CeO<sub>2</sub> nanoparticles in alkyd coating with in-situ electrochemical-AFM and IRAS.** *Progress in Organic Coatings*, 132, 399-408.
- 127 Tüken, T., Yazıcı, B., & Erbil, M. (2006). **The corrosion behaviour of polypyrrole coating synthesized in phenylphosphonic acid solution.** *Applied surface science*, 252(6), 2311-2318.
- 128 Ecco, L. G., Fedel, M., Ahniyaz, A., & Deflorian, F. (2014). **Influence of polyaniline and cerium oxide nanoparticles on the corrosion protection properties of alkyd coating.** *Progress in Organic Coatings*, 77(12), 2031-2038.
- 129 Gonçalves, G. S., Baldissera, A. F., Rodrigues Jr, L. F., Martini, E. M. A., & Ferreira, C. A. (2011). **Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel.** *Synthetic metals*, 161(3-4), 313-323.



- 130 Sathiyarayanan, S., Karpakam, V., Kamaraj, K., Muthukrishnan, S., & Venkatachari, G. (2010). **Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron.** *Surface and Coatings Technology*, 204(9-10), 1426-1431.
- 131 Tator, K. B. (Ed.). (2015). **ASM Handbook: Protective Organic Coatings. Volume 5B.** *ASM international.*
- 132 Cottis, R., & Turgoose, S. (1999). **Electrochemical impedance and noise (Vol. 7).** National Assn of Corrosion Engineers.
- 133 Chaudhari, S., & Patil, P. P. (2011). **Inhibition of nickel coated mild steel corrosion by electrosynthesized polyaniline coatings.** *Electrochimica Acta*, 56(8), 3049-3059.
- 134 Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., Venkatachari, G., & Trivedi, D. C. (2005). **Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating.** *Progress in Organic Coatings*, 53(4), 297-301.