

**Evaluación de la Capacidad Protectora de Polímeros tipo PANI Dopados con  
Nanopartículas Metálicas y Aplicados Sobre Acero al Carbono AISI 1045**

**María Gabriela Gámez García**

**Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico**

**Director:**

**Sergio Ismael Blanco Vázquez**

**PhD en Ingeniería**

**Codirector:**

**Jefersson Andrés López Jaimes, Qco**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingeniería fisicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales**

**Bucaramanga**

**2024**

### **Dedicatoria**

El presente trabajo está dedicado a Dios por siempre guiarme y brindarme sabiduría en todo momento. A mi familia, mi madre Bertha García Garzón por siempre apoyarme en cada decisión, ser mi guía, mi fuerza y mi motor, a mi abuela María del Rosario Garzón y mi abuelo José María García, por estar presentes en cada proceso de mi vida y ser de gran ayuda en mi crecimiento personal.

A mi director, el Prof. Sergio Blanco y mi codirector, el Prof. Jefersson López, por el gran crecimiento personal y profesional que me brindaron durante este proceso, por su apoyo incondicional, paciencia, tiempo y conocimiento aportado en este proyecto.

A cada uno de mis amigos que estuvieron presente a lo largo de este camino y que vivieron esta experiencia enriquecedora conmigo.

A todas las personas que me brindaron su apoyo durante el desarrollo de mi carrera y permitieron que este logro sea posible.

### **Agradecimientos**

Agradezco a mi director, el Prof. Sergio Blanco y mi codirector, el Prof. Jefersson López por hacerme participe de este proyecto de investigación.

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme la oportunidad de formarme profesionalmente, especialmente a la escuela de Ingeniería metalúrgica, que hizo parte fundamental en mi crecimiento personal y profesional

Al semillero de Investigación de Recubrimientos Multifuncionales y al grupo de investigación en Bioquímica y Microbiología (GIBIM), por hacerme parte integral de estos grupos, acogerme en el laboratorio donde lleve a cabo todas mis ideas y la realización de este proyecto.

A mi familia por el apoyo económico y moral que me brindaron durante el desarrollo de mi carrera. A mis amigos y colegas que me apoyaron e hicieron parte de esta maravillosa experiencia.

A mis calificadores, por el tiempo dedicado a la lectura y evaluación de este trabajo.

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	12
1. Fundamentación Teórica.....	14
1.1 Acero al Carbono	14
1.2 Corrosión	14
1.2.1 Métodos de Control de la Corrosión	15
1.3 Polímeros	16
1.4 Polímeros Conductores	17
1.4.1 Polianilina (PANI)	19
1.5 Nanopartículas Metálicas	21
2. Objetivos .....	22
2.1. Objetivo General	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. Metodología .....	23
3.1 Caracterización del Material Precursor y su Pretratamiento.	23
3.1.1 Caracterización del Acero AISI 1045.	23
3.1.2 Pre-tratamiento del Acero AISI 1045.	23
3.2 Anodizado del Acero AISI 1045 en KOH [10M].	24
3.3 Síntesis Electroquímica de PANI	24
3.4 Deposición de Nanopartículas Metálicas en el Recubrimiento de PANI	25
3.5 Evaluación de Corrosión por Técnicas Electroquímicas.	26
4. Resultados y Discusión.....	27

PANI COMO PROTECTOR DEL ACERO CONTRA LA CORROSIÓN	5
4.1 Evaluación de la Síntesis Electroquímica de PANI	27
4.2 Evaluación del Recubrimiento PANI Como Protector del Acero AISI 1045 Ante la Corrosión.	32
4.2.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	32
4.2.2 Curvas de Polarización Potenciodinámica	39
4.3 Evaluación de la Modificación del Recubrimiento con Nanopartículas Metálicas	46
4.3.1 Síntesis Electroquímica de Nanopartículas de Zirconio ( $ZrO_2$ )	46
4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	47
4.3.3 Curvas de Polarización Potenciodinámica	49
Conclusiones .....	51
Recomendaciones .....	53
Referencias Bibliográficas .....	54

**Lista de Figuras**

Figura 1. <i>Ilustración esquemática de una estructura básica de una molécula de polímero. ....</i>	17
Figura 2. <i>Ilustración esquemática de la estructura molecular de los principales polímeros conductores: Polipirrol (PPy), Politiofeno (PTH) y Polianilina (PANI). ....</i>	18
Figura 3. <i>Molécula de la anilina. ....</i>	19
Figura 4. <i>Esquema propuesto para relacionar el cambio de color y conductividad de PANI con el estado redox. ....</i>	20
Figura 5. <i>Esquema del montaje usado para el anodizado del acero AISI 1045 en KOH. ....</i>	24
Figura 6. <i>Esquema del montaje usado para la síntesis electroquímica de PANI en una solución de 0.1 M de anilina en 0.3 M de ácido oxálico. ....</i>	25
Figura 7. <i>Electrodeposición potencioestática de PANI sobre las probetas de acero con y sin anodizado en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico. ....</i>	28
Figura 8. <i>Electrodeposición galvanostática de PANI sobre las probetas de acero con y sin anodizado en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico. ....</i>	29
Figura 9. <i>Voltametría cíclica de PANI sobre el acero AISI 1045 en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico a un barrido de 0,2 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a.) 10 mV/s b.) 50mV/s ....</i>	30
Figura 10. <i>Voltametría cíclica de PANI sobre el acero AISI 1045 en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico a un barrido de 0,3 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a.) 10 mV/s b.) 50mV/s. ....</i>	30
Figura 11. <i>Electrodeposición potencioestática de PANI sobre las probetas de acero AISI 1045 en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico. ....</i>	32

Figura 12. Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5%. para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición potencioestática .....	34
Figura 13. Diagramas de Bode a) ( $ Z $ vs $f$ ) y b) ( $\theta$ vs $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% .....	34
Figura 14. Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición galvanostática .....	35
Figura 15. Diagramas de Bode a) ( $ Z $ vs $f$ ) y b) ( $\theta$ vs $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% % para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición galvanostática. ....	36
Figura 16. Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica. ....	37
Figura 17. Diagramas de Bode a) ( $ Z $ vs $f$ ) y b) ( $\theta$ vs $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica. ....	37
Figura 18. Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante electrodeposición potencioestática. ....	38
Figura 19. Diagramas de Bode a) ( $ Z $ vs $f$ ) y b) ( $\theta$ vs $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante electrodeposición potencioestática .....	39

Figura 20. <i>Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición potenciostática.</i> .....	40
Figura 21. <i>Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5 % para evaluar</i> .....	42
Figura 22. <i>Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.</i> .....	43
Figura 23. <i>Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante electrodeposición potenciostática.</i> .....	45
Figura 24. <i>Voltametría cíclica de PANI dopada con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> sobre el acero AISI 1045 en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico a un barrido de 0,3 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a una velocidad de 10 mV/s a.) con agitación b.) sin agitación</i> .....	47
Figura 25. <i>Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI dopado con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.</i> .....	48
Figura 26. <i>Diagramas de Bode a) ( Z  vs f) y b) (θ vs f) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI dopado con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.</i> .....	48
Figura 27. <i>Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI dopado con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.</i> .....	49

**Lista de Tablas**

Tabla 1. <i>Composición química del acero AISI/SAE 1045.</i> .....	23
Tabla 2. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.</i> .....	41
Tabla 3. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.</i> .....	43
Tabla 4. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.</i> .....	44
Tabla 5. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.</i> .....	46
Tabla 6. <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.</i> .....	50

## Resumen

**TÍTULO:** EVALUACION DE LA CAPACIDAD PROTECTORA DE POLIMEROS TIPO PANI DOPADOS CON NANOPARTICULAS METALICAS Y APLICADOS SOBRE ACEROS AL CARBONO AISI 1045.<sup>1</sup>

**AUTOR:** MARIA GABRIELA GAMEZ GARCIA<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión, polianilina, electroquímica, recubrimiento, electrodeposición.

### DESCRIPCIÓN:

De acuerdo con los datos reportados por la AMPP (por sus siglas en inglés, Association for Materials Protection and Performance), el costo global anual de la corrosión es de 2,5 billones de dólares. Tradicionalmente, la protección contra la corrosión se ha centrado en el uso de recubrimientos metálicos y poliméricos, protección catódica y tratamientos químicos. Estas técnicas muestran resultados limitados en entornos agresivos (por ejemplo, estructuras offshore). Buscando una técnica de protección alternativa para el acero al carbono, en nuestro grupo, estamos trabajando en el desarrollo de recubrimientos compuestos que incluyan diferentes materiales funcionales. En este trabajo se sintetizaron recubrimientos poliméricos de polianilina (PANI) sobre acero al carbono AISI 1045, dopados con nanopartículas de zirconio ( $ZrO_2$ ). El PANI con y sin inclusión de nanopartículas de zirconio ( $ZrO_2$ ) se depositó sobre probetas cilíndricas de acero al carbono AISI 1045 con un diámetro de 1,3 cm. La electrodeposición se realizó mediante deposición galvanostática, potencioestática y potenciodinámica en una solución de ácido oxálico 0,3 M y anilina 0,1 M. Para evaluar el recubrimiento como protector contra la corrosión, se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica electroquímica y espectroscopía de impedancia electroquímica, ambos en una solución de NaCl al 3,5 % Wg. Las pruebas electroquímicas demostraron que existe una mayor protección del polímero con una disminución de la velocidad de corrosión de hasta un 300 % en comparación con el acero desnudo.

---

<sup>1</sup> Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación)

<sup>2</sup> Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Sergio Blanco. PhD en Ingeniería. Codirector: Jefersson López. Qco.

**Abstract**

**TITLE:** EVALUATION OF THE PROTECTIVE CAPACITY OF PANI TYPE POLYMERS DOPED WITH METAL NANOPARTICLES AND APPLIED ON AISI 1045 CARBON STEEL<sup>3</sup>

**AUTHOR:** MARIA GABRIELA GAMEZ GARCIA<sup>4</sup>

**KEYWORDS:** Corrosion, polyaniline, electrochemistry, coating, electrodeposition.

**DESCRIPTION:**

According to data reported by the Association for Materials Protection and Performance (AMPP), the annual global cost of corrosion is \$2.5 trillion. Traditionally, corrosion protection has focused on the use of metal and polymer coatings, cathodic protection, and chemical treatments. These techniques show limited results in aggressive environments (e.g., offshore structures). Looking for an alternative protection technique for carbon steel, in our group, we are working on the development of composite coatings that include different functional materials. In this work, polymeric polyaniline (PANI) coatings on AISI 1045 carbon steel, doped with zirconium nanoparticles (ZrO<sub>2</sub>), were synthesized. The PANI with and without the inclusion of zirconium nanoparticles (ZrO<sub>2</sub>) was deposited on cylindrical AISI 1045 carbon steel specimens with a diameter of 1.3 cm. Electrodeposition was performed by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic deposition in a solution of 0.3 M oxalic acid and 0.1 M aniline. To evaluate the coating as a corrosion protector, electrochemical potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy were performed, both on a 3.5% Wg NaCl solution. Electrochemical tests showed that there is greater protection of the polymer with a decrease in corrosion rate of up to 300% compared to bare steel.

---

<sup>3</sup> Degree project (modality: research project)

<sup>4</sup> Faculty of Physico-chemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Adviser: PhD. Sergio Blanco. Co-adviser: Qco. Jefersson López.

## Introducción

En la actualidad, El acero al carbono es el material más utilizado en todos los tipos de industria, en contraparte, es uno de los materiales con mayor susceptibilidad a procesos de degradación o corrosión. Razón por lo cual, la corrosión representa una problemática importante a nivel económico y ambiental en la industria del acero. La corrosión hace referencia a la degradación de los materiales por reacciones químicas o electroquímicas debido a su exposición al medio que los rodea (Salazar-Jiménez & Salazar-Jiménez, 2015). Para materiales metálicos, estos procesos de degradación se ven especialmente influenciados por ambientes oxidativos y con alta presencia de cloruros, como los encontrados en las regiones costeras. Se estima que los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto interno bruto de los países industrializados; de cada diez toneladas de acero fabricadas por año se pierden dos toneladas y media por corrosión (Kroon, 2019). En Colombia las pérdidas ascienden a más de 26 mil millones de pesos (4% del PIB) ((ASEDUIS), 2013).

Teniendo en cuenta el gran impacto económico y ambiental que genera esta problemática, se han implementado métodos para mitigar la corrosión. Entre la variedad de metodologías para proteger contra la corrosión, descritas anteriormente, los recubrimientos poliméricos presentan una importante prioridad en su uso. Esta aplicación trata de una película continua que funciona normalmente como aislante eléctrico y/o como barrera de flujo (Mahnoush Beygisangchin et al., 2024). La función de dicho recubrimiento es aislar el metal del contacto directo con el electrolito, evitando de esta manera el flujo de iones, electrones y partículas entre el sistema y la superficie del metal, así mismo para interponer una resistencia eléctrica tan alta que las reacciones electroquímicas no puedan ocurrir fácilmente.

Actualmente, la ciencia de materiales ha enfocado parte importante de sus estudios en la aplicación de recubrimientos compuestos por polímeros conductores, los cuales han demostrado buena estabilidad electroquímica, alta adherencia y baja porosidad. Dichos polímeros son compuestos naturales o sintéticos que consisten en la unión de unidades de bajo peso molecular, llamados monómeros, que se repiten y se unen entre sí, a través de reacciones de polimerización. Por sí solos, estos materiales presentan conductividad, sin embargo, para mejorar sus propiedades eléctricas, mecánicas y de estabilidad química, se ha estudiado el dopaje con nanopartículas metálicas como una estrategia prometedora que puede mejorar significativamente la resistencia a la corrosión del sustrato metálico (Blanco et al., 2018).

La Polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores electrónicos más estudiados en la actualidad debido a su notable estabilidad química, térmica y ambiental (Arias, 2007). Así mismo, tiene una alta conductividad y una capacidad de cambiar de color al experimentar variaciones en su estado de oxidación (Arias, 2007; Echevarría et al. 2003). Propiedades que han despertado considerable interés en el campo de la investigación de dicho polímero. Dado el potencial de los recubrimientos de PANI para la protección contra la corrosión en aleaciones de acero, en esta propuesta de investigación se evaluó la película de PANI dopada con nanopartículas metálicas como un protector contra la corrosión del acero. Por lo tanto, se plantea la siguiente pregunta de investigación: ¿es posible incrementar las propiedades protectoras de recubrimientos tipo PANI al doparlos con nanopartículas metálicas contra la corrosión del acero AISI 1045?

## 1. Fundamentación Teórica

### 1.1 Acero al Carbono

El acero al carbono hace referencia a aquellos productos ferrosos que incluyen entre 0.05% y 1.7% de carbono en su composición, comúnmente la palabra acero se conoce para denominar una mezcla de hierro con un mínimo porcentaje de carbono, que no supera más del 2% en peso de su estructura, dicho porcentaje de carbono es vital para definir sus propiedades mecánicas, por ejemplo, un aumento en la dureza y resistencia, al mismo tiempo el acero al carbono puede ser altamente dúctil, lo que permite su conformado en diversas formas sin fracturarse.

El acero se caracteriza por su gran resistencia, contrariamente a lo que ocurre con el hierro, que resiste muy poco a la deformación plástica, deformándose plásticamente hasta un 30% o más antes de la fractura debido a su composición total con cristales de ferrita; pero cuando se alea con carbono forman estructuras cristalinas diferentes, de cuerpo centrado en la cara (CCC) o una estructura cristalina centrada en el cuerpo (CFC), dependiendo del tratamiento térmico y la composición química que originan gran incremento en su resistencia. (MA SAN ZAPATA., 2013).

### 1.2 Corrosión

La corrosión es un proceso de degradación en los materiales por acción del medioambiente, involucra dos procesos separados o semirreacciones, oxidación y reducción. La oxidación es la reacción que consume los átomos de metal cuando se corroen, liberando iones y electrones. Estos electrones se consumen en la reacción de reducción, las dos reacciones ocurren de manera simultánea (Department of Materials Science, & Metallurgy - University of Cambridge).



Los electrones liberados por el metal (ecuación 1) son tomados por iones presentes en un electrolito (ecuación 2), por ejemplo, para la formación de hidrógeno ( $H_2$ ) a partir del agua. La corrosión toma lugar debido a la formación de una celda de corrosión, esta celda se compone de un ánodo (donde ocurre la reacción de oxidación), cátodo (donde ocurre la reacción de reducción) y un electrolito. Los principales tipos de celda son: celda galvánica, celdas de concentración diferencial, celda electrolítica y celda por diferencia de temperatura (Ahmad, 2016).

### **1.2.1 Métodos de Control de la Corrosión**

Hay varios mecanismos de protección o reducción de la cinética de corrosión, tales como, protección anódica, protección catódica, barreras y revestimientos.

**1.2.1.1. Protección Anódica.** La protección anódica consiste en aumentar el potencial del metal para desarrollar una capa de pasivación (de modo que la protección se deba a la cinética inhibida).

**1.2.1.2. Protección Catódica.** La protección catódica consiste en reducir el potencial del metal para hacerlo termodinámicamente estable. Esto se puede hacer aplicando una corriente impresa (un suministro de electrones de una fuente externa) o con ánodos de sacrificio. (Méndez Pérez, n.d.).

**1.2.1.3. Barreras y Revestimientos.** Se puede emplear una barrera para evitar el flujo electrolítico entre el metal y el sistema. El estaño, por ejemplo, se utiliza como revestimiento debido a que no reacciona en la mayoría de las soluciones acuosas. Se utiliza en latas de alimentos y tiene la propiedad útil de que, si la barrera falla, el acero de la lata se corroe. Se pueden usar otros metales inertes como barreras, al igual que polímeros, cerámica y pintura, las epóxicas son la protección más utilizada.

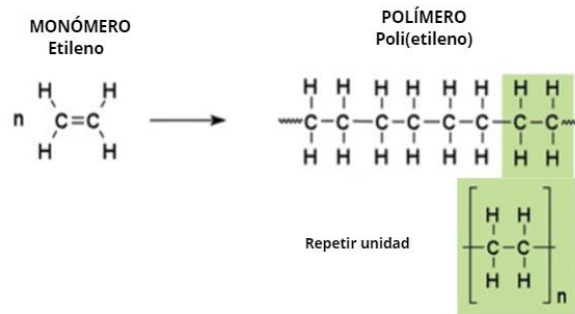
### 1.3 Polímeros

Los polímeros son moléculas grandes formadas por largas secuencias de unidades monoméricas. Se pueden observar ampliamente en la naturaleza, son materiales de popular fabricación por sus propiedades. Los polímeros son relativamente baratos de producir a gran escala y su microestructura se puede controlar fácilmente usando diferentes materiales de partida y procesándolos con diferentes mecanismos. Esto conduce a una gama muy amplia de posibles materiales con propiedades enfocadas a diferentes aplicaciones.

La estructura básica de una molécula de polímero es una larga cadena de átomos unidos covalentemente llamada columna vertebral. En los polímeros sintéticos más comunes, la columna vertebral está constituida de átomos de carbono. Unidos a la columna vertebral en un patrón regular hay otros átomos o grupos de átomos llamados grupos laterales. Los grupos laterales más simples posibles son átomos de hidrógeno individuales, como en el poli(eteno). Las moléculas que se unen durante la polimerización para formar el polímero se denominan monómeros. La disposición de los átomos en el monómero se convierte en el patrón repetitivo en el polímero, la unidad repetitiva. Esto se puede observar en la figura 1.

**Figura 1.**

*Ilustración esquemática de una estructura básica de una molécula de polímero.*



*Nota. Adaptada de (Department of Materials Science, & Metallurgy-University of Cambridge).*

#### 1.4 Polímeros Conductores

Los polímeros electrónicamente conductores, son estructuras conjugadas, en las cuales la cadena del polímero consiste de enlaces alterados sencillos, dobles o triples. En estos polímeros la distancia entre los átomos de carbono es igual, lo cual conduce a disminuir la energía de los electrones (Saldivar et al., 2013).

De acuerdo con las propiedades eléctricas, los materiales pueden ser divididos en cuatro tipos: aislante, semiconductores, conductores y superconductores. En general, un material con una conductividad inferior a  $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  se considera como un aislante. Un material con una conductividad mayor que  $10^3 \text{ Scm}^{-1}$  se conoce como conductor, mientras que la conductividad de un semiconductor está en un intervalo de  $10^{-4} - 10 \text{ Scm}^{-1}$  dependiendo del grado de dopaje (Saldivar et al., 2013; Mark, 2007).

En la década entre 1960 y 1970, fue descubierto una nueva clase de polímeros que en su estado oxidado posee una alta conductividad electrónica. Este gran avance fue realizado por tres científicos, adjudicados con el Premio Nobel de Química en 2000, Alan J. Heeger en la Universidad de California en Santa Barbara, EEUU., Alan G. MacDiarmid en la Universidad

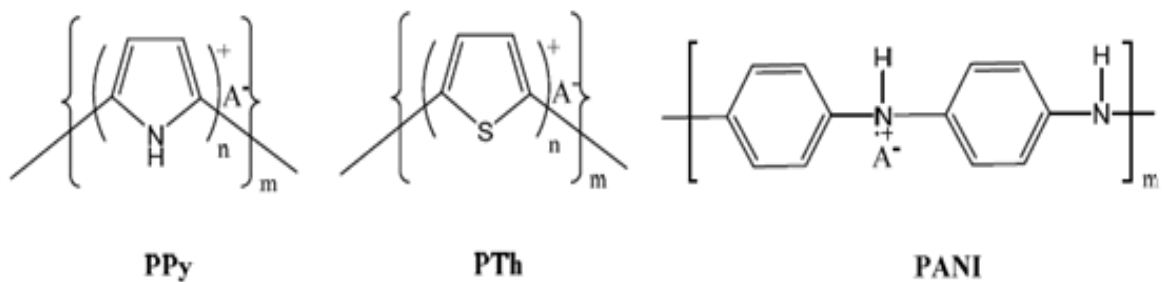
Pennsylvania, Filadelfia, EEUU., y Hideki Shirakawa en la Universidad de Tsukuba, Japon (Wan, 2008) “por el descubrimiento y desarrollo de polímeros electrónicamente conductores”. Además, descubrieron que el dopaje del poliacetileno (PA), con yodo forma una cadena el polímero dotado con propiedades de metales como, la producción de películas de color cobre con un aumento de la conductividad de 10 órdenes de magnitud (Heinze).

Estas propiedades no convencionales en un material orgánico, estimularon los esfuerzos de todo el mundo para encontrar su aplicabilidad en diferentes campos de la ciencia, tales como baterías o dispositivos electrónicos. Sin embargo, poliacetileno (PA) no es estable y se destruye fácilmente por la degradación oxidativa. Por lo tanto, se sintetizaron otros numerosos polímeros conductores con propiedades a las del PA, tales como, polipirrol (PPy), politiofeno (PTH) y, por último, pero no menos importante la polianilina (PANI), las fórmulas generales se presenten en la figura 2.

### Figura 2.

*Ilustración esquemática de la estructura molecular de los principales polímeros conductores:*

*Polipirrol (PPy), Politiofeno (PTH) y Polianilina (PANI).*



*Nota.* Adaptada de (Pérez-Cordoves et al.)

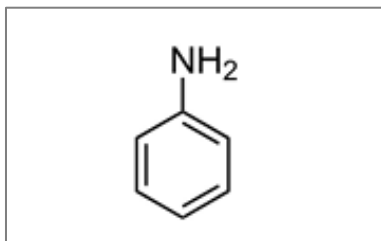
### 1.4.1. Polianilina (PANI)

La PANI es un polímero conductor que ha atraído una considerable atención debido a sus propiedades eléctricas, químicas y mecánicas únicas. Es el segundo polímero electro conductor más investigado después del PPy, por presentar una alta conductividad en su estado dopado, metodología simple de preparación, bajo costo y alta estabilidad química en condiciones ambientales normales.

La PANI consiste en una cadena de unidades repetitivas de anilina, un monómero que consta de un anillo aromático de benceno unido a un grupo amino (-NH<sub>2</sub>). La estructura básica de la PANI puede modificarse mediante dopaje, oxidación o reducción, lo que afecta significativamente sus propiedades eléctricas. La estructura de la anilina se puede observar en la figura 3.

#### Figura 3.

*Molécula de la anilina.*

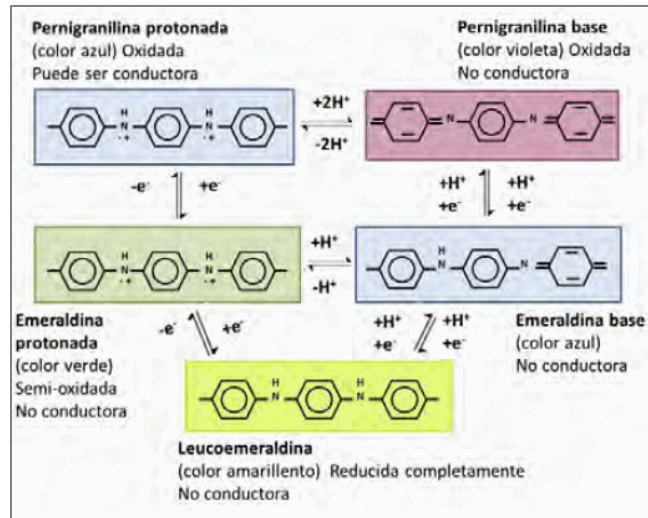


La PANI existe en diversas formas en función de su nivel de oxidación. En su forma completamente oxidada se conoce como pernigranilina o pernigranilina base (PNB), en su estado totalmente reducido se denomina leucoemeraldina o leucoemeraldina base (LB) y en el estado intermedio de oxidación, emeraldina base (EB). (R. Balint et al., 2014). De los tres estados en los que se encuentra a la PANI, sólo cuando se presenta en forma de emeraldina, el polímero puede alcanzar propiedades de conductividad eléctrica mediante un proceso de dopaje, al incluir especies químicas y promoviendo la formación de un estado protonado conocido como emeraldina sal (ES),

estas especies químicas permiten introducir cargas adicionales en la estructura del polímero, aumentando su conductividad. Esto se puede observar en la figura 4.

#### Figura 4.

*Esquema propuesto para relacionar el cambio de color y conductividad de PANI con el estado redox.*



*Nota. Adaptado de (Stejskal et al., 1995).*

La PANI y sus derivados encuentran aplicaciones en una amplia gama de campos, incluidos dispositivos electrónicos orgánicos, sensores químicos, almacenamiento de energía, células solares y recubrimientos anticorrosión. Estos últimos han sido objeto de investigación debido a sus propiedades inhibitorias de la corrosión, conductivas y buena adherencia a una variedad de sustratos metálicos, actúa como un inhibidor de la corrosión debido a su capacidad para formar una capa protectora sobre la superficie metálica (Özyilmaz *et al.* 2005; Lu *et al.* 1995; Deberry, 1985). Esta capa ayuda a prevenir la corrosión al actuar como una barrera física entre el metal y su entorno corrosivo. Además, la polianilina es compatible con una amplia gama de solventes y aditivos, lo que facilita su aplicación como recubrimiento y ha mostrado efectividad en una variedad de entornos corrosivos, incluidos ambientes marinos, industriales y atmosféricos.

### **1.5 Nanopartículas Metálicas**

Las nanopartículas metálicas son partículas de metales con dimensiones en la escala nanométrica, generalmente en el rango de 1 a 100 nanómetros. Estas nanopartículas poseen propiedades físicas, químicas y ópticas únicas debido a su pequeño tamaño y alta relación superficie-volumen, así mismo confiere propiedades especiales, como una mayor reactividad química y una mayor actividad catalítica. (Piñero et al., 2017)

Estas partículas metálicas son ampliamente utilizadas como catalizadores debido a su alta área superficial y a la exposición de sitios activos en su superficie. Estas propiedades las hacen útiles en una variedad de reacciones químicas, como la reducción de gases contaminantes, la síntesis de productos químicos y la conversión de energía. Se utilizan mayormente en la fabricación de materiales compuestos avanzados, recubrimientos conductores, tintas conductivas, sensores y dispositivos electrónicos debido a sus propiedades únicas. Estas nanopartículas se pueden sintetizar mediante una variedad de métodos, como la reducción química, la descomposición térmica, la electroquímica y la síntesis verde utilizando extractos de plantas u organismos vivos (Namakka et al., 2023).

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad protectora contra la corrosión de películas de PANI dopadas con nanopartículas metálicas revestido sobre acero al carbono AISI 1045 en un medio salino.

### 2.2. Objetivos Específicos

Sintetizar por técnicas electroquímicas recubrimientos tipo PANI sobre electrodos de acero al carbono AISI 1045.

Sintetizar polianilina dopada con nanopartículas de zirconio ( $ZrO$ ) y analizar la influencia de dichas nanopartículas dopantes en la conductividad eléctrica y la capacidad electroquímica de los recubrimientos de PANI.

Evaluar las propiedades protectoras contra la corrosión de los recubrimientos obtenidos sobre acero al carbono AISI 1045 mediante pruebas electroquímicas en solución salinas.

Comparar el desempeño anticorrosivo de los recubrimientos de PANI, con los recubrimientos de PANI dopados con nanopartículas zirconio ( $ZrO_2$ ) y el acero AISI 1045 sin recubrir

### 3. Metodología

#### 3.1 Caracterización del Material Precursor y su Pretratamiento.

##### 3.1.1 Caracterización del Acero AISI 1045.

Para llevar a cabo la caracterización, se tomaron muestras del acero AISI 1045 y se sometieron a un análisis químico para determinar su composición. Los resultados muestran que el acero contiene aproximadamente un 0.45% de carbono, junto con otros elementos de aleación en trazas dentro de los límites especificados por la norma ASTM A29/A29M. En la tabla 1 se observa la composición química del acero AISI 1045. Así mismo se prepararon muestras metalográficas del acero mediante pulido y ataque químico para evaluar su microestructura siguiendo lo estipulado en las normas ASTM E3 Y ASTM E407.

**Tabla 1.**

*Composición química del acero AISI/SAE 1045.*

C%	Mn%	P%	S%	Si%	Al%	Nb%	Cu%	Ni%	Cr%	V%	Mo%	Ti%
0,452	0,771	0,008	0,001	0,345	0,033	0,002	0,021	0,018	0,020	0,001	0,001	0,001

##### 3.1.2 Pre-tratamiento del Acero AISI 1045.

Se utilizaron probetas cilíndricas de acero al carbono AISI 1045 de 0.5 cm de alto y 1,3 cm de diámetro. Se realizó un pre-tratamiento a cada una de las probetas a utilizar. En primer lugar, se realizó un desbaste en la superficie metálica, teniendo en cuenta diferentes etapas con granulometrías de 80, 120, 240,360 y 400. Las lijas fueron usadas para el desbaste progresivo, hasta obtener una superficie casi especular. Posteriormente se realizó el desengrase, esto con la finalidad de eliminar los restos de grasa, aceites o suciedades que existen en la pieza. Para llevar a cabo este proceso se realizó un lavado en acetona y ultrasonido. Finalmente, se realizó un enjuague con agua destilada, para remover las trazas de soluciones que quedan adheridas a la pieza

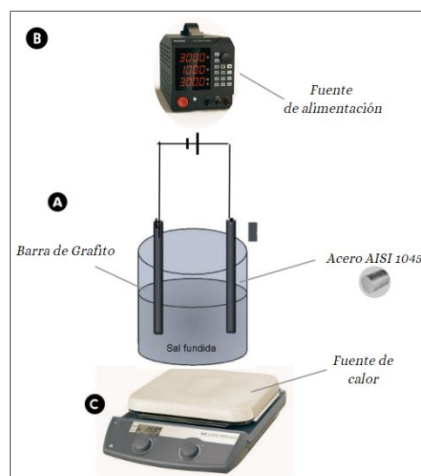
### 3.2 Anodizado del Acero AISI 1045 en KOH [10M].

El anodizado de las probetas de acero se realizó en una solución de hidróxido de potasio 10 M. La formación de la capa de óxido se llevó a cabo en tiempos de inmersión 8, 12 y 16 min respectivamente, se mantuvo una temperatura de 70 °C y un voltaje aplicado de 2.2 V.

El montaje se realizó en una celda de dos electrodos (A), usando una barra de grafito como cátodo y una probeta de acero AISI 1045 como ánodo, se usó una fuente de poder Rockseed rs310p (B) y una plancha de calentamiento (C) para el control de temperatura. El montaje electroquímico se observa en la figura 5.

#### Figura 5.

*Esquema del montaje usado para el anodizado del acero AISI 1045 en KOH.*

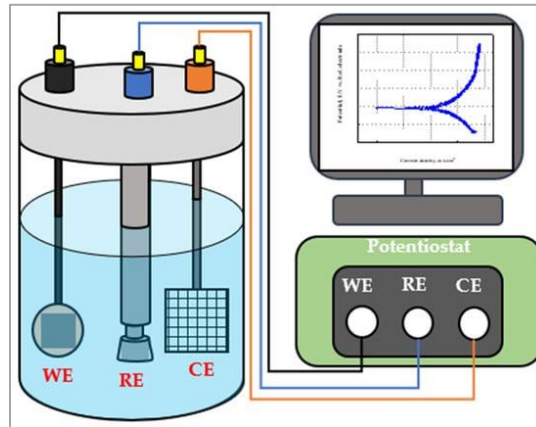


### 3.3 Síntesis Electroquímica de PANI

Para la síntesis electroquímica de PANI se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Se utilizaron probetas de acero AISI 1045 previamente anodizados y sin anodizar como electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl) (RE) y como electrodo auxiliar se usó una barra de grafito (CE), en una solución acuosa de 0.1 M de anilina en 0.3 M de ácido oxálico. Dicha celda fue conectada a un potenciostato/galvanostato modelo Gamry 1010B. Lo mencionado anteriormente se esquematiza en la figura 6.

**Figura 6.**

*Esquema del montaje usado para la síntesis electroquímica de PANI en una solución de 0.1 M de anilina en 0.3 M de ácido oxálico.*



*Nota.* Adaptado de (Shin et al., 2022)

### 3.4 Deposición de Nanopartículas Metálicas en el Recubrimiento de PANI

Se modificó la electrodeposición de PANI mediante la inclusión de nanopartículas metálicas, esto con el fin de mejorar las propiedades del recubrimiento. Para esto se utilizaron nanopartículas de Zirconio ( $ZrO_2$ ), su suspensión coloidal se preparó utilizando una disolución de 60 ml de anilina con un pH de 1,5 a la cual se le agregaron nanopartículas de Zirconio ( $ZrO_2$ ) a una concentración de 1 g/L.

La electrodeposición metálica se llevó a cabo sin agitación y bajo agitación a 50 rpm en una celda electroquímica, usando como electrodo de trabajo una probeta de acero AISI 1045, como electrodo de referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl y una barra de grafito como contraelectrodo. Los experimentos se realizaron en un potenciostato/galvanostato modelo Gamry 1010B.

### **3.5 Evaluación de Corrosión por Técnicas Electroquímicas.**

Se emplearon técnicas electroquímicas para evaluar las propiedades de la película de PANI como protector del acero ante la corrosión. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) [ASTM G-106-89] y las curvas de polarización potenciodinámica (ASTM G-3), fueron utilizadas para evaluar los posibles cambios en la cinética de corrosión del material. En estos ensayos se utilizó una probeta de acero AISI 1045 con y sin recubrimiento de PANI como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl) y como electrodo auxiliar se usó una barra de grafito, suspendidos en una solución acuosa de cloruro de sodio, al 3,5% en peso aireada. Todo el sistema fue conectado a un potenciostato/galvanostato modelo Gamry 1010B.

## 4. Resultados y Discusión

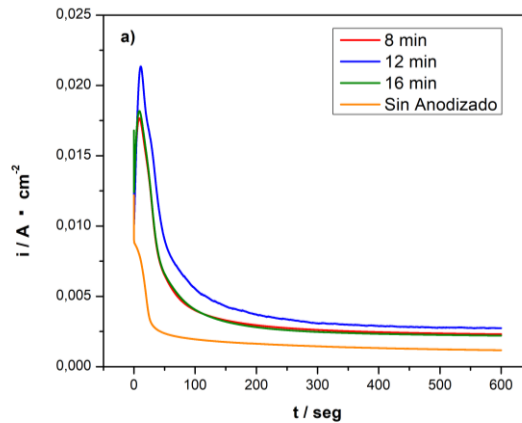
### 4.1 Evaluación de la Síntesis Electroquímica de PANI

La síntesis de PANI se realizó en las probetas previamente anodizadas y en las probetas sin anodizar utilizando diferentes métodos de deposición electroquímica, en una solución acuosa de anilina 0.1 M en ácido oxálico 0.3 M.

En una primera etapa para la generación del recubrimiento en las probetas previamente anodizadas se realizó la técnica de electrodeposición potenciostática aplicando un potencial de 1,55 V (Mu and Yang, 2008) durante intervalos de tiempo de 8, 12 y 16 min respectivamente, así mismo se realizó el revestimiento en la probeta sin anodizado. El potencial seleccionado para esta prueba fue tomado de reportes anteriores donde se realiza el revestimiento con PANI a este potencial para impulsar todos los procesos oxidativos del monómero, dímeros y el polímero sobre la superficie del metal. Este proceso es controlado por el transporte de las especies en solución, principalmente la difusión, ya que a medida que avanza el tiempo, la concentración de monómero en la disolución va disminuyendo, y de acuerdo a Ley de Fick disminuye el flujo total de las especies en solución, esto se puede evidenciar en la figura 7, en la cual se observa un pico de corriente debido a las reacciones redox de formación del polímero sobre la superficie de la aleación, una vez formada la primer capa, la corriente decae porque el proceso electroquímico disminuye en su intensidad, en otras palabras, se va formando cada vez menos polímero sobre la superficie. Otro factor que puede afectar el proceso de electrodeposición es la variación de la resistencia superficial del electrodo al depositarse la primera capa del polímero, afectando la transferencia de carga. En la siguiente figura se puede observar la variación de la intensidad de corriente en función del tiempo con un potencial constante para las diferentes ventanas de tiempo.

**Figura 7.**

*Electrodeposición potenciostática de PANI sobre las probetas de acero con y sin anodizado en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico.*

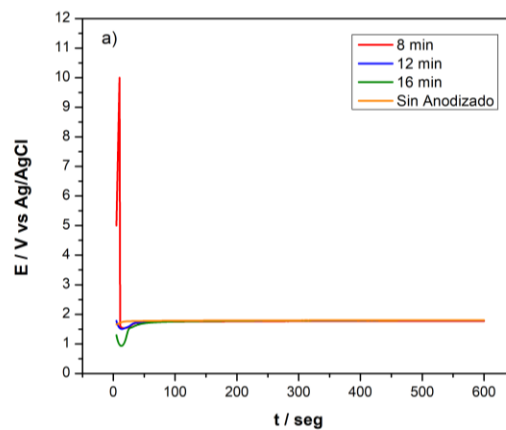


La segunda etapa para la generación del recubrimiento en las probetas previamente anodizadas fue a través de la técnica de electrodeposición galvanostática. Para llevar a cabo la polimerización del polímero se aplica una densidad de corriente de 20 mA , durante un intervalo de tiempo de 8, 12 y 16 min respectivamente, así mismo, se realizó el revestimiento en la probeta sin anodizado. Con este método, el electrodo de trabajo, que es aquel donde se genera la película, recibe una corriente eléctrica constante y puede medirse la variación de su potencial en función del tiempo. Es importante acotar, que, a diferencia de los recubrimientos metálicos, donde la electrodeposición ocurre mediante la reducción de los iones presentes en el electrolito, en la electrodeposición de polímeros conductores la electrodeposición ocurre mediante la oxidación del polímero. En la figura 8 se registra la variación del potencial aplicado en función del tiempo con una corriente constante, en la cual se puede observar claras diferencias entre el potencial de polimerización de las probetas con anodizado y la probeta polimerizada sin previo anodizado. En el inicio del proceso, en 0 seg se observa que para 8 min de anodizado hay un aumento rápido del potencial lo que sugiere una rápida nucleación y crecimiento inicial de la polianilina en la

superficie del sustrato, así mismo se observa una brusca disminución del potencial. Posteriormente el potencial alcanza un valor constante para todas las condiciones, lo que sugiere que se ha alcanzado un equilibrio entre la tasa de deposición y la tasa de reacción. Esto indica que se ha formado un recubrimiento de polianilina estable en la superficie del sustrato. La anodización del recubrimiento se realizó con el objetivo de modificar la superficie y por lo tanto estudiar su efecto sobre al anclaje o adherencia del depósito polimérico. Un efecto secundario de este proceso es un cambio en la resistividad del sustrato, ya que durante la anodización se generan óxidos superficiales que presentan una resistividad mayor que el metal base, afectando así la respuesta del potencial durante el proceso de electrodeposición galvanostática.

### Figura 8.

*Electrodeposición galvanostática de PANI sobre las probetas de acero con y sin anodizado en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico.*

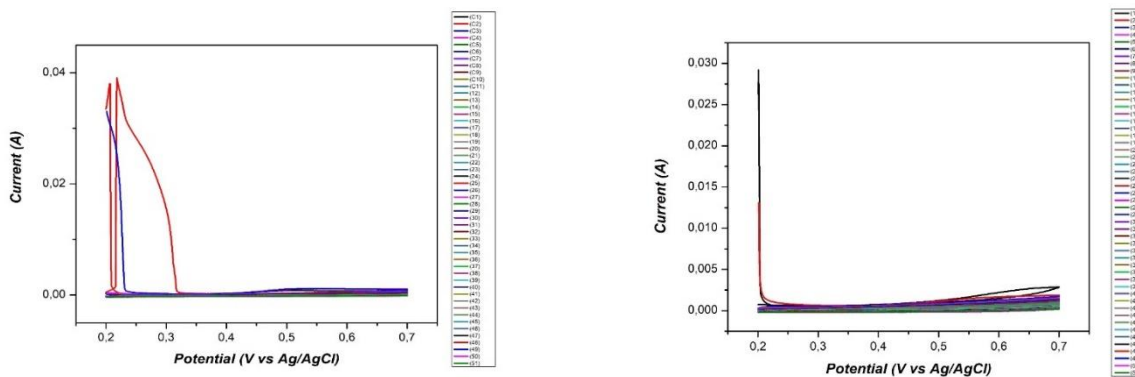


Con el fin de evaluar y estudiar una zona oxidativa intermedia para el polímero (esmeraldina base o sal) se realizó para las probetas sin anodizado, ya que las probetas con anodizado no mostraron resultados relevantes, el revestimiento electroquímico mediante la técnica de electrodeposición potenciodinámica, esta técnica realiza un barrido de potencial que genera el recubrimiento sobre las probetas de acero AISI 1045 (Diaz & Logan, 1980).

Los voltagramas se obtuvieron a partir de dos barridos cíclicos de potencial, el primero desde 0,2 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS y el segundo desde 0,3 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS, se realizaron 50 ciclos voltamétricos, a una velocidad de barrido de 10 y 50 mV/s. Durante el barrido se electro polimeriza y se registra la corriente eléctrica generada por las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el electrodo. Esto se puede observar en las figuras 9 y 10.

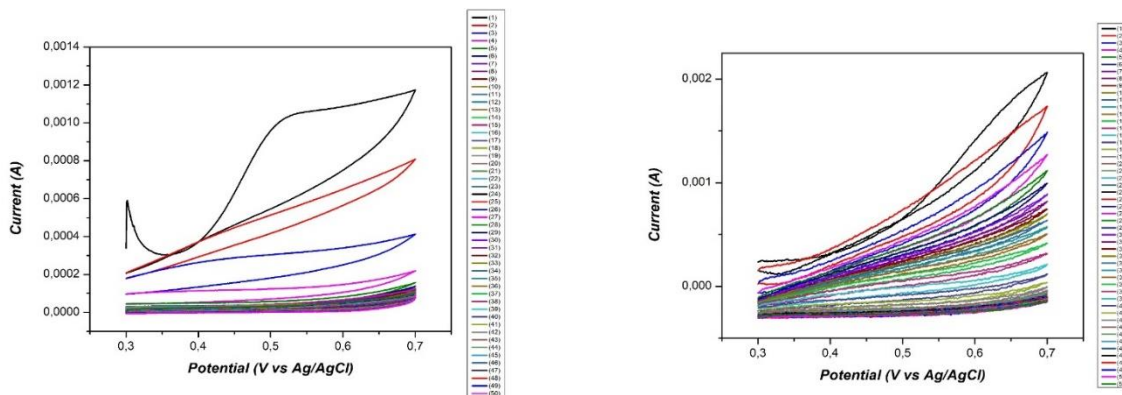
**Figura 9.**

*Voltametría cíclica de PANI sobre el acero AISI 1045 en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico a un barrido de 0,2 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a.) 10 mV/s b.) 50mV/s*



**Figura 10.**

*Voltametría cíclica de PANI sobre el acero AISI 1045 en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico a un barrido de 0,3 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a.) 10 mV/s b.) 50mV/s.*

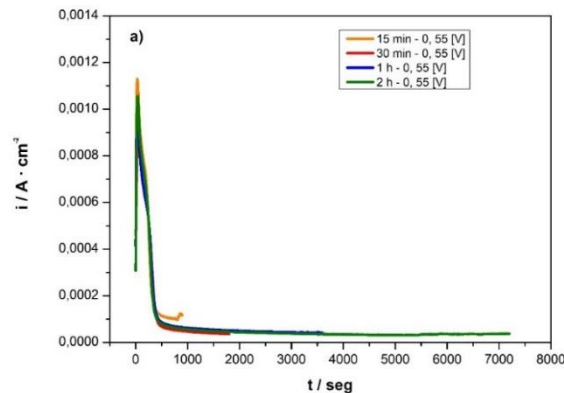


La evaluación potenciodinámica a diferentes velocidades de barrido permitió observar picos o señales de oxidación en potenciales cercanos a 0.55 V (Ding & Park, 2003; Gupta & Miura, 2005). Estos procesos electroquímicos están asociados con reacciones oxidativas de la anilina sobre la superficie del metal que promueven la formación de la forma esmeraldina del polímero. En una primera estancia, se buscó esta forma polimérica debido a que está asociada con una mayor conductividad y para este caso investigativo, con una mayor protección contra la corrosión.

Posteriormente se volvió a realizar la electrodeposición potencioestática pero esta vez a las probetas sin anodizado, ya que no hay cambios significativos en la protección del acero al aplicar anodizado, así mismo se cambiaron considerablemente las condiciones buscando la mayor conductividad en el polímero. La electrodeposición de PANI se realizó con un potencial de 0,55 V durante un intervalo de tiempo de 15, 30, 60 y 180 min respectivamente. Se optó por un voltaje menor para evitar la existencia de reacciones no deseadas que pudieran interferir en la eficiencia del proceso y aumentar la protección del material al promover su forma esmeraldina. En la figura 11 se registra la corriente eléctrica resultante en función del tiempo y se observa que, al comienzo del experimento a 0 seg, se presenta la mayor corriente para las probetas de 15 min y 2 h de deposición, lo que indica una rápida nucleación y crecimiento inicial de la polianilina en la superficie del electrodo, después de un periodo de tiempo entre 400 y 1000 seg, se observa una disminución en la pendiente de la curva de corriente versus tiempo y finalmente la corriente alcanza un valor constante en todas las condiciones lo que sugiere que se ha formado un recubrimiento de polianilina estable en la superficie del electrodo.

**Figura 11.**

*Electrodeposición potenciostática de PANI sobre las probetas de acero AISI 1045 en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico.*



## 4.2 Evaluación del Recubrimiento PANI Como Protector del Acero AISI 1045 Ante la Corrosión.

### 4.2.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

En primer momento se llevó a cabo un estudio mediante la prueba no destructiva de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en los electrodepositos previamente anodizados y sin anodizar, sintetizados con película de PANI obtenidos en una solución acuosa de 0.1 M de anilina en 0.3 M de ácido oxálico, los resultados fueron comparados con la probeta de acero AISI 1045 sin recubrimiento polimérico. Estas pruebas se realizaron en una solución de NaCl al 3.5 % en un rango de frecuencias entre 100.000 Hz hasta 0,2 Hz.

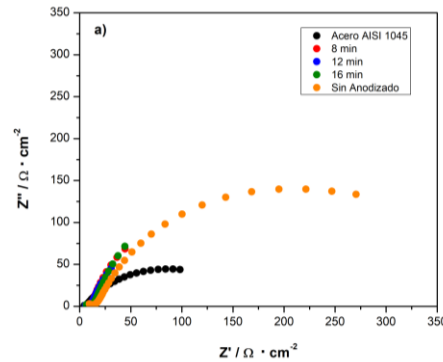
En la gráfica de Nyquist el diámetro del semicírculo y su proyección con el eje x ( $Z_{real}$ ) está asociado con la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) del electrodo y por consiguiente a la velocidad de corrosión. Cuanto más gruesa y menos porosa es la película depositada, mayor es el efecto protector sobre el electrodo, por lo que el diámetro del semicírculo de impedancia es mayor, en cambio, cuando el diámetro se vuelve más pequeño, la película formada en vez de

proteger puede generar el efecto contrario, acelerando parcialmente la velocidad de corrosión, esto posiblemente se pueda relacionar con alta porosidad y baja adherencia o poca estabilidad química de la película. (Wang et al., 2020). Cabe señalar que los semicírculos observados en el diagrama de Nyquist no tienen un comportamiento perfectamente capacitivo, debido a que presentan un cierto grado de aplanamiento, lo cual puede estar asociado a la falta de homogeneidad de la superficie metálica, imperfecciones, rugosidad y la porosidad de la película.

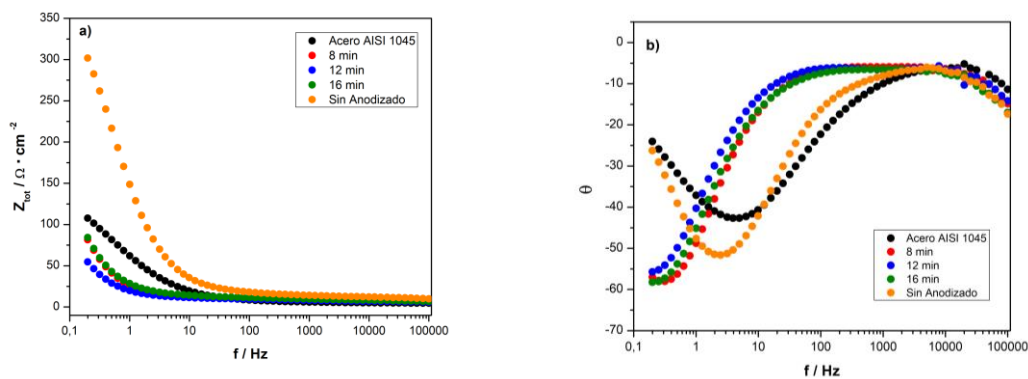
En la figura 12 y 13 se pueden observar los diagramas de Nyquist ( $-Z''$  vs  $Z'$ ) y Bode (Ángulo de fase vs  $\log f$  y  $|Z|$  vs  $\log f$ ) para la evaluación de la electrodeposición potencioestática de PANI. La grafica de Nyquist muestra que, el semicírculo con mayor diámetro corresponde con aquella probeta donde se realizó el revestimiento con PANI sin un anodizado inicial, con un valor aproximado de  $360 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , es decir, que la probeta que solo se encuentra revestida con el polímero PANI es la óptima para, reducir la velocidad de corrosión. En las probetas previamente anodizadas en tiempos de 8, 12 y 16 minutos, se presentan los menores diámetros para el semicírculo y por tanto, las menores resistencias, por lo tanto, a estas condiciones el composito tiende a corroerse con una mayor velocidad en comparación con la probeta sin anodizado. Este comportamiento se puede corroborar en el diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ), donde el valor de la  $R_{tc}$  se obtiene en la meseta más alta que corresponde a la probeta sin anodizar.

**Figura 12.**

Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5%. para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición potenciostática

**Figura 13.**

Diagramas de Bode a) ( $|Z|$  vs  $f$ ) y b) ( $\theta$  vs  $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición potenciostática.



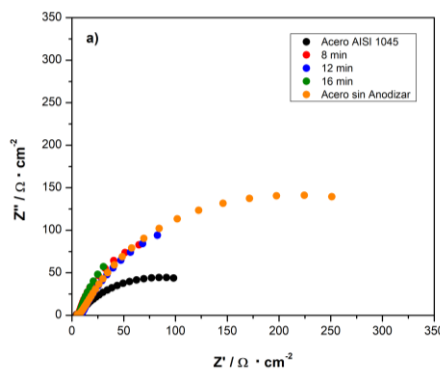
Del mismo modo, al comparar la resistencia tanto en el diagrama de Niquist como de Bode  $|Z|$ , se observa que los composites en el cual se realizó un anodizado previo, tienden a presentar una mayor velocidad de corrosión que el acero al desnudo. Esto en contraparte a lo esperado puede deberse a un aumento en la difusividad electroquímica, relacionada a la porosidad de la capa de oxido proveniente del anodizado y/o al mal anclaje del polímero sobre el sustrato debido a

imperfecciones o porosidad. Dado este resultado, en la etapa de voltametría cíclica no se realizó un previo anodizado.

En la figura 14 y 15 se observan los diagramas de los espectros de impedancia de la electrodeposición galvanostática de PANI, es posible observar un comportamiento similar que en la evaluación de la electrodeposición potencioestática. En el diagrama de Nyquist la probeta de acero sin anodizado solo protegida con PANI se desplaza más hacia la derecha, es decir, hacia la zona de bajas frecuencias que hace referencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), esto provoca que la impedancia resultante sea mayor, generando una mayor resistividad en el acero con un valor de  $350 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Este comportamiento se puede corroborar en el diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ), donde el valor de la  $R_{tc}$  se obtiene en la meseta más alta que corresponde a la probeta sin anodizar. Por lo tanto, en las probetas previamente anodizadas existe una mayor velocidad de corrosión y por ende resultados equivalentes con la electrodeposición potencioestática.

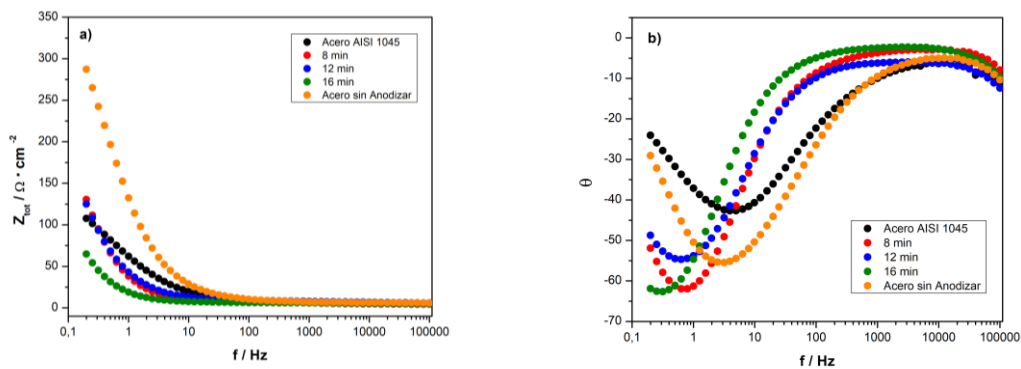
#### Figura 14.

*Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición galvanostática*



**Figura 15.**

Diagramas de Bode a) ( $|Z|$  vs  $f$ ) y b) ( $\theta$  vs  $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% % para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición galvanostática.

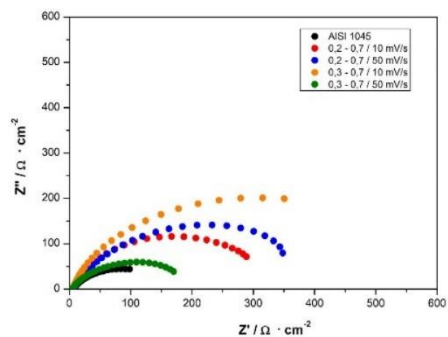


En la figura 16 y 17 se pueden observar los diagramas de Nyquist y Bode para evaluar los depósitos de PANI a los diferentes barridos de electrodeposición mediante voltametría cíclica obtenidos en la solución acuosa de 0.1 M de anilina en 0.3 M de ácido oxálico. La figura 16 muestra que la mayor  $R_{tc}$  corresponde al barrido ciclico de potencial de 0,3 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a una velocidad de barrido de 10 mV/s con un valor de  $610 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , por tanto, la probeta de acero sintetizada a dichas condiciones es la que se desplaza más hacia la derecha en el diagrama de Nyquist, indicando una mayor resistividad. Este comportamiento se puede corroborar en la figura 17 en el diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) donde el valor de la  $R_{tc}$  se obtiene en la meseta más alta que corresponde al barrido cíclico mencionado anteriormente. En la figura 17 en el diagrama de Bode ( $\theta$  vs  $f$ ) se observa la presencia de dos constantes de tiempo traslapadas en todos los sistemas. La primera constante abarca de medianas a altas frecuencias, presentando un ángulo de fase que oscila entre  $-20$  y  $-10^\circ$  y se atribuye a un proceso de formación de película sobre la superficie metálica. La siguiente constante en el intervalo de mediana a baja frecuencia es atribuida a un proceso de

transferencia de carga que ocurre entre la superficie metálica y las especies electroactivas presentes en el medio como consecuencia de las reacciones de redox (López Celvera, 2018).

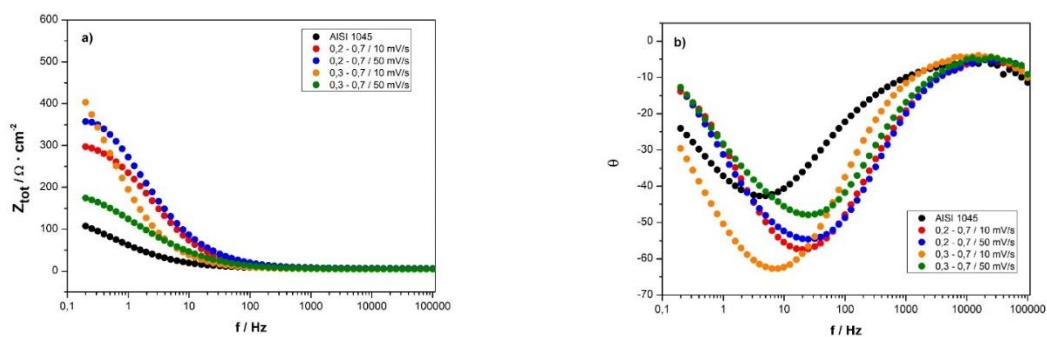
**Figura 16.**

*Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.*



**Figura 17.**

*Diagramas de Bode a) ( $|Z|$  vs  $f$ ) y b) ( $\theta$  vs  $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.*

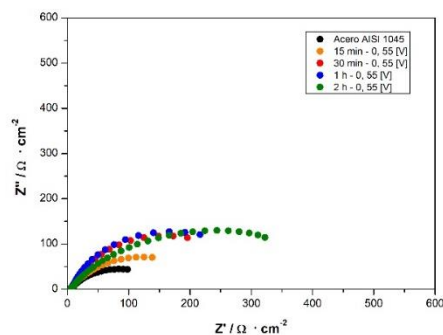


En las figuras 18 y 19 se pueden observar los diagramas de Nyquist y Bode respectivamente para evaluar los depósitos de PANI obtenidos mediante electrodeposición potenciostática en una solución acuosa de 0.1 M de anilina en 0.3 M de ácido oxálico. En el diagrama de Nyquist se observa un mayor diámetro del semicírculo en la electrodeposición potenciostática de 2 horas a

una intensidad de 0,55 V, con un valor de  $450 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , por ende, su efecto protector sobre el electrodo es mayor. Con 15 y 30 minutos de electrodeposición se presentan los menores diámetros con 210 y  $340 \Omega \cdot \text{cm}^2$  respectivamente, por lo tanto, con estas concentraciones se obtuvieron las mayores velocidades de corrosión, sin embargo, la resistencia del recubrimiento es mayor que la resistencia del acero AISI 1045. Este comportamiento se puede corroborar en la figura 19 en el diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ), donde el valor de la  $R_{tc}$  se obtiene en la meseta más alta que corresponde a 2 horas de electrodeposición de PANI, así mismo se evidencia que la magnitud de la impedancia en los diagramas de Bode se incrementa ligeramente con el aumento del tiempo de depósito, indicando que el efecto barrero se incrementa con el tiempo de depósito. En la figura 19 en el diagrama de Bode ( $\theta$  vs  $f$ ) se presentan dos constantes de tiempo para todos los sistemas, la constante en el intervalo de alta y mediana frecuencia con un ángulo de fase que oscila entre  $-15$  y  $-5^\circ$  se asocia con la formación de una película. Con respecto a la constante en el intervalo de baja frecuencia se atribuye a un proceso de transferencia de carga con un ángulo de fase que oscila entre  $-60$  y  $-40^\circ$ .

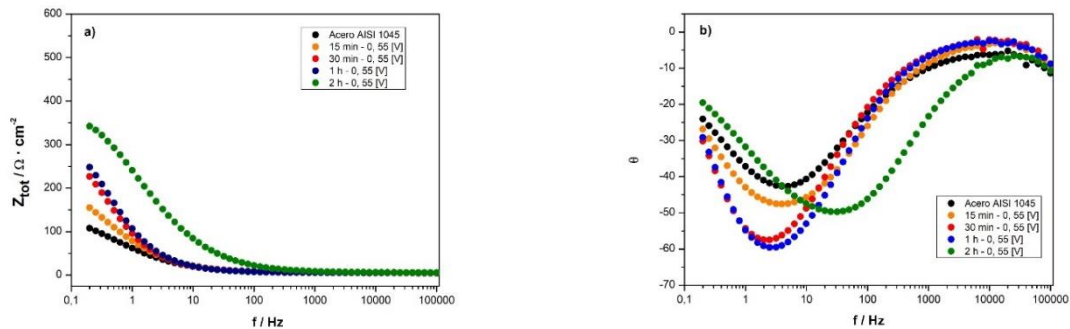
### Figura 18.

*Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante electrodeposición potestostática.*



**Figura 19.**

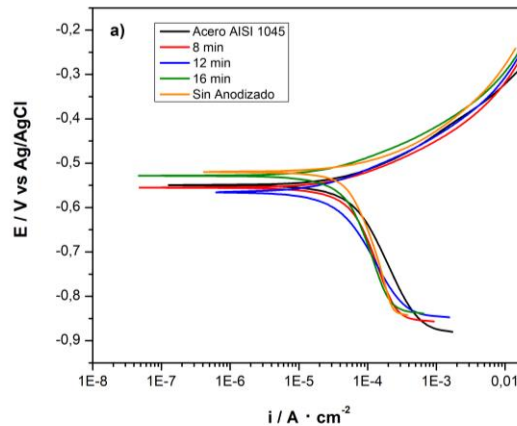
*Diagramas de Bode a) ( $|Z|$  vs  $f$ ) y b) ( $\theta$  vs  $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante electrodeposición potencioestática*

**4.2.2 Curvas de Polarización Potenciodinámica**

En la figura 20 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en el acero AISI 1045 y en las probetas electrodepositadas potencioestáticamente en tiempos de 8, 12 y 16 minutos de anodizado, y sin anodizado. Como se puede observar, en la figura se obtienen los resultados para las cinco probetas, donde se pueden ver las distintas zonas que caracterizan este tipo de curvas. La probeta que se encuentra solamente electrodepositada de PANI es la que tiene el potencial más noble, sin embargo, todas presentan un compartimento equivalente.

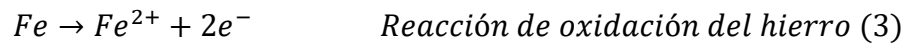
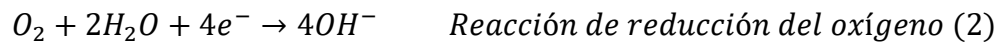
**Figura 20.**

*Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición potencioestática.*



Las curvas obtenidas presentan el comportamiento esperado para aceros al carbono evaluados en soluciones salinas sin desairear. La rama catódica presenta dos zonas, una a bajos potenciales (menores a -850 mV aproximadamente) donde la reducción del agua para generar hidrógeno gaseoso podría ser la principal reacción catódica, la cual se encuentra controlada por la cinética de la reacción (ecuación 1). La segunda zona, (entre -850 mV y el potencial de corrosión) presenta una respuesta de la corriente prácticamente independiente del potencial, este comportamiento se asocia con la reacción de reducción de oxígeno (ecuación 2), donde el  $O_2$  se transporta a través del electrolito y por lo tanto se genera un control mixto (transporte-cinética de reacción). La rama anódica (desde el potencial de corrosión hasta el límite superior de la curva) se relaciona con la oxidación del metal y su comportamiento sigue lo esperado para reacciones con control cinético, donde el hierro del acero forma iones  $Fe^{2+}$  (ecuación 3). Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 20 se muestran en la Tabla 2. Es posible observar que las menores  $i_{corr}$  corresponden a la probeta de acero sin anodizado, así

mismo una resistencia a la polarización ( $R_p$ ) alta indicando una dificultad para que la reacción avance en el electrodo, por lo tanto, la probeta sin anodizado sintetizada de PANI corresponde a las menores velocidades de corrosión ofreciendo la mejor protección.



**Tabla 2.**

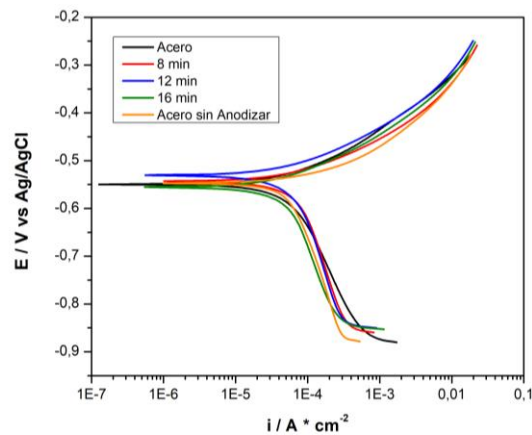
*Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.*

<i>Ensayos</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> [mV]	<i>I<sub>corr</sub></i> [μA/cm <sup>2</sup> ]	<i>V<sub>corr</sub></i> [mpy]	<i>R<sub>p</sub></i> [mV*cm <sup>2</sup> /dec*μA]	<i>β<sub>A</sub></i> [mV/Dec]	<i>β<sub>C</sub></i> [mV/Dec]
<b>AISI 1045</b>	-550	35,07	16,16	1,73	53,5	189
<b>8 min Anodizado</b>	-555	17,77	8,19	1,53	50	121
<b>12 min Anodizado</b>	-565	24,32	11,20	1,02	48	138
<b>16 min Anodizado</b>	-528	18,76	8,64	1,59	60,5	123
<b>Sin Anodizado</b>	-520	14,82	6,83	2,26	50,8	209

Los recubrimientos de PANI obtenidos mediante electrodeposición galvanostática fueron evaluados y su respuesta se muestra en la figura 21 a través de las curvas de polarización potenciodinámicas. Como se observa en la figura la probeta anodizada a 12 minutos presenta el potencial más noble, sin embargo, el acero AISI 1045, las probetas anodizadas en los diferentes tiempos y sin anodizar presentan un comportamiento similar en los segmentos del proceso anódico y catódico durante la polarización. En este caso, las reacciones relacionadas con cada parte de las curvas son las mismas que las explicadas en la figura anterior.

**Figura 21.**

*Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5 % para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 anodizado y sin anodizar mediante electrodeposición galvanostática.*



Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 21 se muestran en la Tabla 3. Se observa un comportamiento similar al presentado en la evaluación potenciodinámica de la electrodeposición potenciostática, un  $i_{\text{corr}}$  menor en la probeta sin anodizado sintetizada con PANI y una resistencia a la polarización ( $R_p$ ) alta indicando una dificultad para que la reacción avance en el electrodo. Esto hace referencia a una baja velocidad de reacción.

**Tabla 3.**

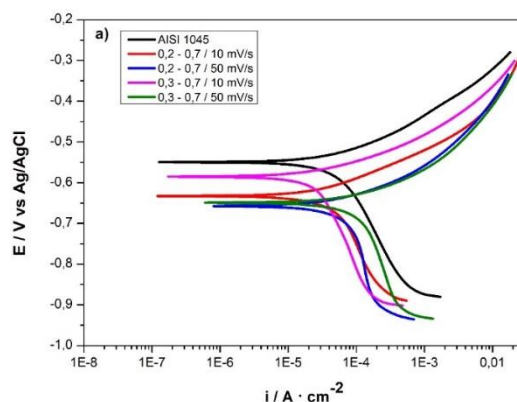
*Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.*

<i>Ensayos</i>	$E_{corr}$ [mV]	$I_{corr}$ [ $\mu A/cm^2$ ]	$V_{corr}$ [mpy]	$R_p$ [ $mV \cdot cm^2 / dec \cdot \mu A$ ]	$\beta_A$ [mV/Dec]	$\beta_C$ [mV/Dec]
<b>AISI 1045</b>	-550	35,07	16,16	1,73	53,5	189
<b>8 min Anodizado</b>	-531	14,7785	6,8108	2,27	69,9	139
<b>12 min Anodizado</b>	-525	26,32	12,13	0,53	47,6	125
<b>16 min Anodizado</b>	-552	28,32	13,05	0,63	67,4	137
<b>Sin Anodizado</b>	-532	11,76	5,42	2,26	58,7	198

En la figura 22 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en el acero AISI 1045 y en las probetas electrodepositadas de PANI mediante voltametría cíclica. Se puede observar que el potencial de corrosión del acero AISI 1045 sin recubrimiento, es más noble que para el caso de los aceros electrodepositados con PANI. Este desplazamiento del potencial del acero protegido con el polímero PANI hacia valores más negativos, se debe a la aplicación de un recubrimiento de sacrificio más anódico proporcionando protección catódica al acero AISI 1045.

**Figura 22.**

*Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.*



En la Tabla 4 se muestran los valores del  $E_{corr}$  y  $i_{corr}$  y de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) obtenidos por las aproximaciones de alto (Tafel) y bajo campo. Se observa que los valores del  $i_{corr}$  son menores para el recubrimiento de PANI en el barrido ciclico de 0,3 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a una velocidad de barrido de 10 mV/s, el cual presenta el menor  $i_{corr}$  entre todos los experimentos, lo cual corrobora los resultados obtenidos mediante impedancia electroquímica (EIS), dicha densidad de corriente de corrosión es inferior con respecto al acero AISI 1045 sin recubrimiento, por lo tanto, se evidencia la protección catódica del recubrimiento al metal base.

**Tabla 4.**

*Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.*

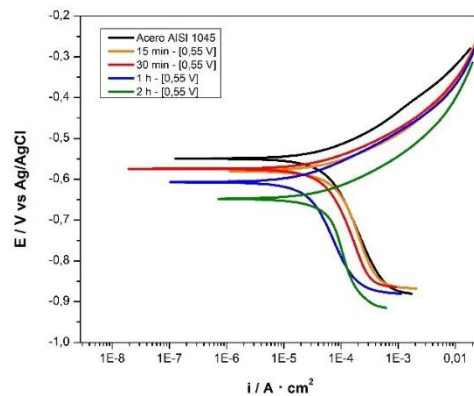
<i>Ensayos</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> [mV]	<i>I<sub>corr</sub></i> [μA/cm <sup>2</sup> ]	<i>V<sub>corr</sub></i> [mpy]	<i>R<sub>p</sub></i> [mV*cm <sup>2</sup> /dec*μA]	<i>β<sub>A</sub></i> [mV/Dec]	<i>β<sub>C</sub></i> [mV/Dec]
<b>AISI 1045</b>	-550	35,07	16,16	1,73	53,5	189
<b>0,2 – 0,7 / 10 mV/s</b>	-631	22,17	10,22	0,83	64	128
<b>0,2 – 0,7 / 50 mV/s</b>	-656	24,18	11,14	0,51	65,8	176
<b>0,3 – 0,7 / 10 mV/s</b>	-585	4,73	2,17	1,98	63,8	166
<b>0,3 – 0,7 / 50 mV/s</b>	-648	17,59	8,10	0,19	51	110

En la figura 23 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en el acero AISI 1045 y en las probetas electrodepositadas potencioestáticamente a diferentes tiempos de depósito. Se puede observar un comportamiento similar del  $E_{corr}$  al presentado en la electrodeposición mediante voltametría cíclica ya que el potencial de corrosión del acero sin recubrimiento, es más noble que para el acero recubiertos con PANI. En los aceros electrodepositados con PANI, puede apreciarse que a medida que aumenta el tiempo de depósito de la película de PANI el potencial se hace más negativo, es decir se refleja el efecto que tiene el

tiempo de electrodeposición sobre la resistencia a la corrosión y por tanto tienen efecto en los valores tanto del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) como de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) y por ende en la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y en la velocidad de corrosión ( $V_{\text{corr}}$ ). Es por esto que se puede apreciar en el acero AISI 1045 protegido con PANI que a medida que aumenta el espesor de la película de PANI el potencial se hace más negativo, esto se presenta gracias a que este recubrimiento corresponde a un polímero conductor eléctrico, permitiéndole cambiar sus estados de oxidación, presentándose más anódico que el acero a potenciales catódicos

### Figura 23.

*Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI sobre el acero AISI 1045 mediante electrodeposición potencioestática.*



En la Tabla 5 se muestran los valores del  $E_{\text{corr}}$  y  $i_{\text{corr}}$  y de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) obtenidos por las aproximaciones de alto (Tafel) y bajo campo. Se observa que los valores del  $i_{\text{corr}}$  son menores para el recubrimiento de PANI depositado a 2 horas con una intensidad de 0,55 V, así mismo presenta una resistencia a la polarización ( $R_p$ ) alta, lo cual indica una dificultad para que la reacción avance. Teniendo en cuenta dichos parámetros se registran las menores velocidades de corrosión que corresponden a este sistema ofreciendo la mejor protección.

**Tabla 5.**

*Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.*

<i>Ensayos</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> [mV]	<i>I<sub>corr</sub></i> [μA/cm <sup>2</sup> ]	<i>V<sub>corr</sub></i> [mpy]	<i>R<sub>p</sub></i> [mV*cm <sup>2</sup> /dec*μA]	<i>β<sub>A</sub></i> [mV/Dec]	<i>β<sub>C</sub></i> [mV/Dec]
<b>AISI 1045</b>	-550	35,07	16,16	1,73	53,5	189
<b>15 min</b>	-577	28,0626	12,9330	0,4701	49,7	131
<b>30 min</b>	-575	17,5872	8,1053	0,6389	55,7	123
<b>1 h</b>	-607	13,6364	6,2845	0,5712	60,9	179
<b>2 h</b>	-648	10,2777	4,7366	0,7039	59,7	133

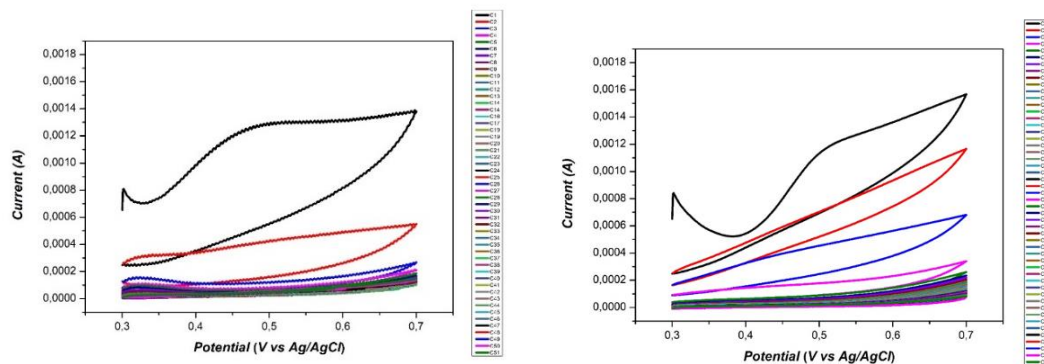
### 4.3 Evaluación de la Modificación del Recubrimiento con Nanopartículas Metálicas

#### 4.3.1 Síntesis Electroquímica de Nanopartículas de Zirconio (ZrO<sub>2</sub>)

Para llevar a cabo el revestimiento electroquímico de PANI dopado con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> se utilizó la técnica electroquímica que mejores resultados arrojó en la evaluación del recubrimiento como protector contra la corrosión. A partir de esto el comportamiento electroquímico de las muestras de PANI dopadas con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>, se estudió mediante voltametría cíclica utilizando un potenciostato/galvanostato en un rango de potencial de 0,3 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Se tuvo en cuenta el parámetro de agitación para la deposición electroquímica de PANI dopado con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>. En la figura 24 se pueden observar los voltagramas con las condiciones mencionadas anteriormente.

**Figura 24.**

*Voltametría cíclica de PANI dopada con nanopartículas de  $ZrO_2$  sobre el acero AISI 1045 en una solución de 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico a un barrido de 0,3 V vs ECS hasta 0,7 V vs ECS a una velocidad de 10 mV/s a.) con agitación b.) sin agitación*



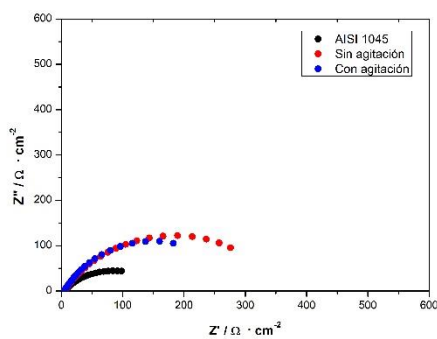
#### 4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La figura 25 muestra el diagrama de Nyquist del acero sin protección y el acero protegido con PANI dopado con nanopartículas de  $ZrO_2$  mediante voltametría cíclica, con agitación y sin agitación. Se observa que las probetas con PANI/nanopartículas de  $ZrO_2$  presentan un desplazamiento mayor hacia la derecha, indicando mayor resistividad. El diámetro del semicírculo asociado a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) presenta el mismo valor de  $410 \Omega \cdot cm^2$ , para la electrodeposición con y sin agitación de PANI/nanopartículas de  $ZrO_2$ , por lo tanto, la variable de agitación no genera una mejoría considerable en la protección contra la corrosión del acero. Sin embargo, este valor de resistencia nos evidencia la protección del recubrimiento ya que presenta un semi-círculo más grande respecto al acero sin recubrir indicando una cinética de reacción más lenta. Este comportamiento se puede corroborar en la figura 26 en el diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) donde el valor de la  $R_{tc}$  se obtiene en la meseta más alta que corresponden a las electrodeposiciones de PANI/nanopartículas de  $ZrO_3$  con y sin agitación. En el diagrama de Bode ( $\theta$  vs  $f$ ) de la Figura 26, se observan dos constantes de tiempo en todos los sistemas, la primera se ubica en el intervalo

de alta y mediana frecuencia, la cual es atribuida a un proceso de película; mientras que la constante en el intervalo de baja frecuencia es atribuida a un proceso de transferencia de carga

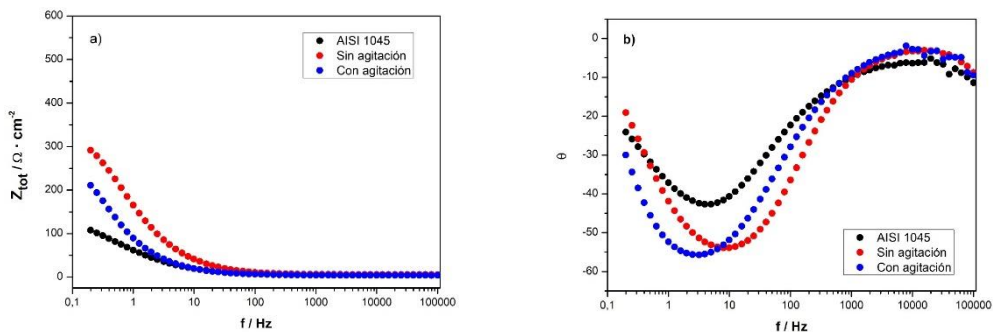
**Figura 25.**

*Diagrama de Nyquist en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI dopado con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.*



**Figura 26.**

*Diagramas de Bode a) ( $|Z|$  vs  $f$ ) y b) ( $\theta$  vs  $f$ ) en una solución en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI dopado con nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.*

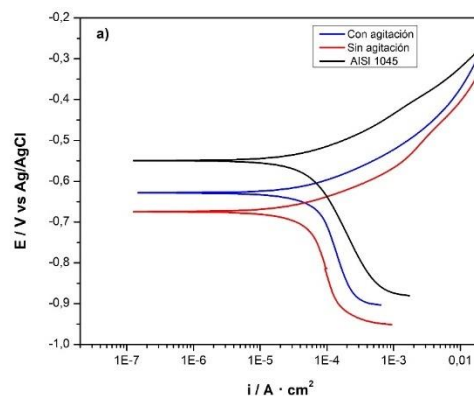


### 4.3.3 Curvas de Polarización Potenciodinámica

Se obtuvieron recubrimientos de PANI dopados con nanopartículas de  $ZrO_2$  con agitación y sin agitación mediante voltametría cíclica, los cuales fueron evaluados a partir de las curvas polarización potenciodinámicas como se observa en la figura 27. Se observa que el potencial de corrosión del acero AISI 1045 sin recubrimiento, es más noble que para el caso de los aceros electrodepositados con PANI dopados con nanopartículas de  $ZrO_2$ ,

#### Figura 27.

*Curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% para evaluar la síntesis de PANI dopado con nanopartículas de  $ZrO_2$  sobre el acero AISI 1045 mediante voltametría cíclica.*



Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 27 se muestran en la Tabla 6. Se observa que los valores del  $i_{corr}$  son menores para el recubrimiento de PANI dopado con nanopartículas metálicas de  $ZrO_2$  sin agitación, indicando una mejor protección del acero contra la corrosión. Así mismo se observa una resistencia a la polarización alta en la condición mencionada anteriormente, representando que el material corroerá más lentamente en el entorno corrosivo. Sin embargo, el dopaje no presenta mejoras en el anclaje del recubrimiento.

**Tabla 6.**

*Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5%.*

<i>Ensayos</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> [mV]	<i>I<sub>corr</sub></i> [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	<i>V<sub>corr</sub></i> [mpy]	<i>R<sub>p</sub></i> [mV*cm <sup>2</sup> /dec* $\mu\text{A}$ ]	<i><math>\beta_A</math></i> [mV/Dec]	<i><math>\beta_C</math></i> [mV/Dec]
<b>AISI 1045</b>	-550	35,07	16,16	1,73	53,5	189
<b>Con Agitación</b>	-626	17,5872	8,1053	0,6389	56,1	135
<b>Sin Agitación</b>	-673	16,4228	7,5687	0,7334	61,6	134

A pesar de los buenos resultados de resistencia contra la corrosión que promueve el composito metalorgánico, si se compara con el revestimiento de PANI en condiciones potenciodinámicas se observa una menora capacidad de protección contra la corrosión, indicativo de la baja capacidad de dopaje de las nanopartículas de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) . Estos resultados son indicativos de la buena capacidad protectora de los revestimientos de PANI por sí mismo.

### Conclusiones

Se logro obtener una película de óxido sobre la superficie del acero al carbono AISI 1045 a través del anodizado en una solución de hidróxido de potasio KOH, sin embargo, los resultados no fueron los esperados ya que la película de oxido no mejoro el anclaje del polímero conductor al momento de la polimerización electroquímica.

En este proyecto de investigación se lograron obtener por vía electroquímica la deposición de polianilina sobre acero al carbono AISI 1045, teniendo en cuenta que la estabilidad y protección que ofrece el recubrimiento vario en función de la técnica utilizada para la deposición.

La evaluación de la capacidad protectora de los polímeros tipo PANI sobre acero al carbono AISI 1045 implica una combinación de síntesis de recubrimientos, empleando diferentes técnicas electroquímicas, entre estas, electrodeposición potencioestática, electrodeposición galvanostatica y electrodeposición potenciodinamica, de acuerdo a los resultados obtenidos a partir de los datos extraídos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y las curvas de polarización potenciodinámicas, la última electrodeposición mencionada presenta los resultados más favorables del recubrimiento tipo PANI. De aquí se puede establecer que el recubrimiento de PANI, produce un efecto protector sobre el acero, ya que las respuestas cinéticas muestran una disminución respecto al acero AISI 1045 sin recubrir.

En el presente proyecto de investigación la inclusión de nanopartículas de Zirconio ( $ZrO_2$ ) no demostraron una notable mejora en su resistencia a la corrosión del acero AISI 1045 con relación a la deposición electroquímica del polímero PANI.

A partir de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación se puede tratar de mejorar la mejorar la calidad del recubrimiento y por ende su efecto protector. Sin embargo, se puede evidenciar su potencial uso como recubrimiento protector, diferente a los convencionales

debido a que actúa como un recubrimiento de sacrificio al hacer más negativo el potencial de corrosión del acero.

### **Recomendaciones**

Para trabajos futuros de investigación se sugiere:

La principal recomendación de este proyecto de investigación está en seguir realizando estudios sobre las propiedades electrocatalíticas de la polianilina (PANI) y el comportamiento de catalización de reacciones redox para su electro polimerización.

Realizar técnicas de caracterización a los depósitos de PANI utilizando técnicas adecuadas, como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía infrarroja (FTIR), con el fin de proporcionar información sobre la morfología, estructura y composición del recubrimiento.

Realizar pruebas de adhesión para asegurarse de que el polímero depositado se adhiera firmemente al sustrato metálico. Entre estas se pueden incluir pruebas de cinta, pruebas de tracción y pruebas de microindentación.

### Referencias Bibliográficas

- (ASEDUIS), A. d. *Más de 26 mil millones de pesos pierde la industria colombiana debido a la corrosión de materiales*. Obtenido de Noticias Universaria Colombia.
- A, J. L. M. (2007). Evaluación de la corrosión por sales fundidas mediante técnicas electroquímicas del acero 2¼ Cr - 1 Mo usado en calderas. *Scientia et Technica*, XIII(34), 451–456. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84934076>
- A.T. Özyılmaz, Gülfeza Kardaş, Mehmet Erbil, & Birgül Yazıcı. (2005). The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. *ScienceDirect*, 252(8). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.08.002>
- Acero Carbono Sae1045 | PDF | Acero | Rieles*. (n.d.). Scribd. Retrieved March 28, 2024, from <https://es.scribd.com/document/548618216/acero-carbono-sae1045>
- Ahmad, Z. (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control | ScienceDirect*. [Www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). <https://www.sciencedirect.com/book/9780750659246/principles-of-corrosion-engineering-and-corrosion-control>
- All Protocols and Video Articles in JoVE*. (n.d.). App.jove.com. Retrieved April 9, 2024, from [https://app.jove.com/search?content\\_type=&originalQuery=Electrolytic%20Cells&page=8&query=Electrolytic%20Cells](https://app.jove.com/search?content_type=&originalQuery=Electrolytic%20Cells&page=8&query=Electrolytic%20Cells)
- Altıncı, O. C., & Körbahti, B. K. (2022). Graphene oxide-polyaniline conducting composite film deposited on platinum-iridium electrode by electrochemical polymerization of aniline: Synthesis and environmental electrochemistry application. *Applied Surface Science Advances*, 7, 100212. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100212>

- Armelin, E., Pla, R., Liesa, F., Ramis, X., Iribarren, J. I., & Alemán, C. (2008). Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion Science*, *50*(3), 721–728. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.10.006>
- Blanco, S., Uribe, P., Moreno, D., Ortiz, C., & Gutierrez, J. (2018). Self-Assembled Polymer Layer with Silver Nanoparticles as an Alternative Coating for Biomedical Applications. *Chemical Engineering Transactions*, *64*, 631–636. <https://doi.org/10.3303/CET1864106>
- Cubaque, Y. (n.d.). ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN CORROSIÓN. *Www.academia.edu*. Retrieved April 9, 2024, from [https://www.academia.edu/25063241/ESPECTROSCOP%C3%8DA\\_DE\\_IMPEDANCIA\\_ELECTROQU%C3%8DMICA\\_EN\\_CORROSI%C3%93N](https://www.academia.edu/25063241/ESPECTROSCOP%C3%8DA_DE_IMPEDANCIA_ELECTROQU%C3%8DMICA_EN_CORROSI%C3%93N)
- 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. <https://doi.org/10.1149/1.2114008>
- Department of Materials Science, & Metallurgy-University of Cambridge. (s/f). *TLP library*. Department of Materials Science and Metallurgy - University of Cambridge.
- Department of Materials Science & Metallurgy |. (2019). In *Cam.ac.uk*. <https://www.msm.cam.ac.uk/>
- Evans, G. P. (1990). The Electrochemistry of Conducting Polymers. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 1–74. <https://doi.org/10.1002/9783527616756.ch1>
- González, M. (2013). *Electrosíntesis de polímeros conductores sobre materiales base hierro. Caracterización y aplicaciones de las películas formadas*. Bahía Blanca: Universidad Nacional del Sur.

- Heinze, J. (1991). Electrochemistry of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 43(1-2), 2805–2823. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91183-b](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91183-b)
- Kroon, D. H., Bowman, E., & Jacobson, G. (2019). Corrosion Management Can Save Water and Wastewater Utilities Billions of Dollars Annually. *Journal - American Water Works Association*, 111(1), 34–38. <https://doi.org/10.1002/awwa.1214>
- Kumar, S., & Dhaliwal, A. S. (2020). Cyclic Voltammetry Synthesis of Polyaniline as Supercapacitors Electrode. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1833–1839. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.238>
- Lu, W.-K., Elsenbaumer, R. L., & Wessling, B. (1995). Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. *Synthetic Metals*, 71(1-3), 2163–2166. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)03204-j](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)03204-j)
- Mahnoush Beygisangchin, Amir Hossein Baghdadi, Siti Kartom Kamarudin, Suraya Abdul Rashid, Jaroon Jakmune, & Norazuwana Shaari. (2024). Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications. *European Polymer Journal*, 210(112948), 112948–112948. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112948>
- MA SAN ZAPATA, J. (2013). DISEÑO DE ELEMENTOS DE MÁQUINAS I. Piura.
- Mark, J. E. (Ed.). (2007). *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>
- Méndez Pérez, A. (n.d.). *Universidad de La Laguna ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA Sección Náutica, Máquinas y Radioelectrónica Naval PROTECCIÓN CATÓDICA: Ánodos de Sacrificio*.

- Mu, S., & Yang, Y. (2008). Spectral Characteristics of Polyaniline Nanostructures Synthesized by Using Cyclic Voltammetry at Different Scan Rates. *The Journal of Physical Chemistry B*, *112*(37), 11558–11563. <https://doi.org/10.1021/jp8051517>
- Namakka, M., Rahman, Md. R., Said, K. A. M. B., Abdul Mannan, M., & Patwary, A. M. (2023). A review of nanoparticle synthesis methods, classifications, applications, and characterization. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *20*(20), 100900. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100900>
- Pérez-Cordoves, A. I., Balbin-Tamayo, A. I., Mardini-Farias, P. A., & Costa-Moreira, J. (2017). Estudio de la electropolimerización de polipirrol en presencia de un ácido quiral. *Revista Cubana de Química*, *29*(1), 39–53. [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2224-54212017000100004](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212017000100004)
- Piñero, S., Camero, S., & Blanco, S. (2017). Silver nanoparticles: Influence of the temperature synthesis on the particles' morphology. *Journal of Physics: Conference Series*, *786*, 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/786/1/012020>
- Salazar-Jiménez, J. A., & Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales. *Revista Tecnología En Marcha*, *28*(3), 127–136. [https://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0379-39822015000300127](https://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0379-39822015000300127)
- Saldívar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (Eds.). (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118480793>

- Shin, D.-H., Hwang, H.-K., Kim, H.-H., & Lee, J.-H. (2022). *Evaluation of Commercial Corrosion Sensors for Real-Time Monitoring of Pipe Wall Thickness under Various Operational Conditions*. 22(19), 7562–7562. <https://doi.org/10.3390/s22197562>
- Stejskal, J., Kratochvil, P., & Špírková, M. (1995). Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline. *Polymer*, 36(21), 4135–4140. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90996-f](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90996-f)
- TLP Library*. (n.d.). [Www.doitpoms.ac.uk](http://www.doitpoms.ac.uk). <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/index.php>
- Wan, M. (2008). Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure. In *Springer eBooks*. Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-69323-9>
- Wang, Z., Zhou, Z., Xu, W., Yang, L., Zhang, B., & Li, Y. (2020). Study on inner corrosion behavior of high strength product oil pipelines. *Engineering Failure Analysis*, 115, 104659–104659. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104659>