

**ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO
EN SALMUERAS MEDIANTE EL USO DE POLIANILINA, DOPADA CON
MINERALES, AÑADIDOS A PINTURAS EPÓXICAS**

LEIDY PAOLA ACEVEDO AGUDELO

HARWIN JOSÉ MOYA VEGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN (GIC)

BUCARAMANGA

2014

**ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO
EN SALMUERAS MEDIANTE EL USO DE POLIANILINA, DOPADA CON
MINERALES, AÑADIDOS A PINTURAS EPÓXICAS**

LEIDY PAOLA ACEVEDO AGUDELO

HARWIN JOSÉ MOYA VEGA

**Trabajo de grado presentado como requisito
para optar el título de Químico**

Director

ÁNGELA MARCELA MONTAÑO ANGARITA Ph.D.

Co-director

CLAUDIA P. GONZALES CUERVO Ph.D.

ANDRÉS FABIÁN GUALDRÓN REYES Qco.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN (GIC)

BUCARAMANGA

2014

DEDICATORIA

A Dios por su gran amor e iluminar mi caminar.

A mis padres Prospero Acevedo y Martha Cecilia Agudelo por su entrega, amor y consejos que han hecho de mí una gran mujer.

A mi hermano Carlos, familia y amigos por su compañía y siempre alegrar mi vida con su presencia.

A la profesora Rosa Claudia por ser una gran guía en mi vida.

Paola Acevedo.

DEDICATORIA

A Dios y a Jesús por darme paciencia para llegar hasta el final.

*A mis padres José Moya Agudelo y Cecilia Vega Mejía
por estar siempre para mí, por cada palabra para motivarme
a seguir y por creer en mí.*

*A mi hermano Hamilton y amigos por su apoyo y ser cómplices en mis
momentos de alegría.*

Harwin Moya.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ángela Marcela Montaña por la dirección de este proyecto y los conocimientos aportados para la realización de este trabajo de investigación.

A la Dra. Claudia Paulina González, docente de la Universidad Pontificia Bolivariana por el apoyo y aportes brindados a lo largo de esta investigación.

Al Laboratorio de Microscopía, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará por permitirnos realizar los análisis morfológicos necesarios de este trabajo, especialmente al Dr. Carlos Alberto Ríos por su apoyo y la donación de los agentes dopantes.

Al Grupo de Investigación en Corrosión por permitirnos utilizar las instalaciones para la realización de pruebas de análisis ópticos y electroquímicos, en especial al profesor Darío Yesid Peña por sus aportes en esta investigación.

Al Laboratorio de Química Industrial por permitirnos un espacio para la realización de pruebas de síntesis, especialmente al profesor José Carlos Gutiérrez por sus aportes y recomendaciones durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Ángel Meléndez por la gestión realizada en el laboratorio de electroquímica del Parque Tecnológico Guatiguará durante los ensayos de síntesis.

Al Qco. Andrés Fabián Gualdrón por codirigir este trabajo investigativo.

A la Dra. Marta Eugenia Niño por las recomendaciones durante la evaluación de este proyecto.

Al Dr. Manuel Palomar Pardavé, docente de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) por sus aportes en este trabajo.

A todos mis compañeros y amigos, especialmente a Andrea Aparicio, Diana Rios, Leidy Acevedo, Leidy Simijaca y Sidne Rodríguez por apoyarme a lo largo de este camino.

A mi hermano Prospero Acevedo, quien fue un gran apoyo en mi carrera, por sus consejos y por todos esos buenos momentos que hemos pasados juntos.

A mi compañero de proyecto, Harwin Moya que ha sido un gran apoyo en mi vida y más que mi compañero es un excelente amigo.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron desinteresadamente en la realización de este trabajo de investigación.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	21
1. MARCO TEÓRICO	23
1.1 POLÍMEROS CONDUCTORES	23
1.1.1 Polianilina	24
1.1.1.1 Síntesis química oxidativa	24
1.1.1.2 Síntesis electroquímica	25
1.1.1.3 Voltamperometría cíclica.....	25
1.1.2 Conductividad de la PAni.....	27
1.1.2.1 Estructura electrónica	28
1.1.2.2 Defectos de carga	29
1.2 MINERALES.....	29
1.2.1 Cenizas volantes	29
1.2.2 Clinker.....	30
1.3 DOPAJE	31
1.3.1 Tipos de dopaje.....	32
1.3.1.1 Dopaje tipo p	32
1.3.1.2 Dopaje tipo n	32
1.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL	32
1.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	33
1.4.1.1 Difracción de rayos X de polvo.....	34
1.4.2 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).....	34
1.4.2.1 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	35
1.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	36
1.5 MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD	36
1.5.1 Medición de resistividad (Método de dos puntas)	37

1.6 CARACTERÍSTICAS Y TIPOS DE CORROSIÓN.....	37
1.6.1 Corrosión electroquímica.....	38
1.6.2 Corrosión del acero.....	39
1.6.3 Cinética de la corrosión.....	39
1.6.3.1 Pasivación.....	40
1.6.4 Tipos de Corrosión.....	41
1.6.4.1 Según la morfología del ataque.....	41
1.6.4.2 Según el medio que los produce.....	42
1.6.4.3 Según el mecanismo de ataque.....	42
1.7 PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN.....	43
1.7.1 Revestimientos orgánicos con pinturas.....	43
1.7.1.1 Composición y tipos de pinturas.....	44
1.7.1.2 Método de aplicación de las pinturas.....	45
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	46
2.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS AGENTES DOPANTES....	46
2.1.1 Análisis cualitativo.....	46
2.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS.....	47
2.2.1 Síntesis electroquímica.....	47
2.2.2 Síntesis química.....	48
2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLÍMEROS.....	49
2.3.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	49
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	50
2.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS POLÍMEROS.....	50
2.4.1 Resistividad.....	50
2.5 ENSAYOS DE CORROSIÓN.....	51
2.5.1 Tratamiento previo a las probetas.....	51
2.5.2 Preparación de las pinturas.....	52
2.5.3 Caracterización de las pinturas por FT-IR.....	53
2.5.4 Aplicación de las pinturas.....	53
2.5.5 Preparación del medio corrosivo.....	53

2.5.6 Evaluación de corrosión en el aspa	54
2.5.6.1 Condiciones generales.....	54
2.5.6.2 Inspección visual	55
2.5.6.3 Microscopia óptica.....	55
2.5.6.4 Norma ASTM D1654-08.....	55
2.5.6.5 Norma ASTM G1-03.....	55
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	57
3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS AGENTES DOPANTES...57	57
3.1.1 Análisis cualitativo	57
3.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS.....58	58
3.2.1 Síntesis electroquímica	58
3.2.2 Síntesis química.....	62
3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLÍMEROS.....65	65
3.3.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	65
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	66
3.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS POLÍMEROS.....69	69
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PINTURAS POR FT-IR.....72	72
3.6 ENSAYOS DE CORROSIÓN	73
3.6.1 Condiciones generales.....	73
3.6.1.1 Inspección visual y normativa ASTM D1654-08	73
3.6.1.2 Microscopía óptica.....	75
3.6.2 Evaluación de la corrosión	76
3.6.2.1 Normativa ASTM G1-03	76
4. CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES.....	82
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
BIBLIOGRAFÍA	93
ANEXOS.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes formas estructurales de la Polianilina	24
Figura 2. Señal potencial-tiempo en voltamperometría cíclica	26
Figura 3. Voltamperograma cíclico típico en un proceso de óxido-reducción	27
Figura 4. Rango de conductividad de algunos materiales	28
Figura 5. Cenizas volantes	30
Figura 6. Clinker.....	31
Figura 7. Ley de Bragg	33
Figura 8. Diagrama de Evans	40
Figura 9. Espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con celda ATR.....	49
Figura 10. Microscopio electrónico QUANTA FEG 650.....	50
Figura 11. Diagrama del montaje utilizado para a medición de resistividad	51
Figura 12. Dimensiones de probetas utilizadas	52
Figura 13. Montaje de corrosión acelerada	54
Figura 14. Ensayo del aspa en probeta con recubrimiento	54
Figura 15. Voltamperograma cíclico registrado sobre acero al carbono a 20 mVs^{-1} 10 ciclos	60
Figura 16. Crecimiento polimérico sobre acero al carbono a 20 mVs^{-1} 20 ciclos	61
Figura 17. Mecanismos de reacción para la formación de PANi por oxidación...	64
Figura 18. Imágenes SEM de compositos de polianilina y cenizas volantes	67
Figura 19. Imágenes SEM de compositos de polianilina y clinker.....	67
Figura 20. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con ceniza volante al 20%	68
Figura 21. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con ceniza volante al 20%	69
Figura 22. Conductividad de PANi dopada	72
Figura 23. Representación esquemática del mecanismo de protección.....	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de trabajo para la toma de datos.....	46
Tabla 2. Composición química porcentual de la lámina SAE-1020.....	52
Tabla 3. Fases minerales encontradas para la ceniza volante	57
Tabla 4. Fases minerales encontradas para el clinker	58
Tabla 5. Producto obtenido para la síntesis de polianilina dopada con clinker ..	62
Tabla 6. Producto obtenido para la síntesis de polianilina dopada con cenizas volantes	62
Tabla 7. Valores de conductividad obtenidos para la síntesis química	70
Tabla 8. Banda de absorción significativas para la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel	73
Tabla 9. Imágenes tomadas al aspa y raspado final	73
Tabla 10. Micrografías tomadas al aspa luego de terminar el proceso de corrosión en ambiente marino.....	75
Tabla 11. Velocidades de corrosión	77

LISTADO DE ANEXOS

Anexos A. Patrones DRX de los agentes dopantes	103
Anexo B. Espectro infrarrojo del Clinker	104
Anexo C. Espectro infrarrojo de la Ceniza.....	105
Anexo D. Espectro infrarrojo para PANi y PANi/Ck sintetizado electroquímicamente	106
Anexo E. Espectro infrarrojo para PANi y PANi/CV sintetizado electroquímicamente	107
Anexo F. Espectro infrarrojo para el PANi dopado con Clinker al 10, 20 y 30% sintetizado químicamente	108
Anexo G. Espectro infrarrojo para el PANi dopado con Ceniza volante al 10, 20 y 30% sintetizado químicamente	109
Anexo H. Espectro infrarrojo para la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel con revestimiento orgánico, PANi	110
Anexo I. Espectro infrarrojo para la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel con revestimientos orgánicos, PANi/Ck 10, 20 y 30%.....	111
Anexo J. Espectro infrarrojo para la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel con revestimientos orgánicos, PANi/CV 10, 20 y 30%	112
Anexo K. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con ceniza volante al 10%.....	113
Anexo L. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con ceniza volante al 20%.....	114
Anexo M. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con ceniza volante al 30%.....	115
Anexo Ñ. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con clinker al 20%.117	
Anexo O. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con clinker al 30% 118	
Anexo P. Certificado de asistencia como ponencia oral en el VII Congreso Internacional de Materiales CIM-2013	118

DIVULGACIONES

Algunos apartes de este trabajo fueron presentados en el VII Congreso Internacional de Materiales (CIM-2013) con el trabajo titulado “Electropolimerización de polianilina dopada con cenizas volantes y clinker sobre acero al carbono en solución de ácido oxálico”, el cual fue presentado en modalidad ponencia oral. Dicho evento se llevó acabo del 29 de Octubre al 1 de Noviembre en la ciudad de Medellín/Colombia. El certificado de asistencia es mostrado en el Anexo P.

A su vez, algunos apartes del trabajo serán publicados en la revista Colombia de Materiales titulado “Electropolimerización de polianilina dopada con cenizas volantes y clinker sobre acero al carbono en solución de ácido oxálico”.

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN SALMUERAS MEDIANTE EL USO DE POLIANILINA, DOPADA CON MINERALES, AÑADIDOS A PINTURAS EPÓXICAS*

AUTORES: ACEVEDO AGUDELO, Leidy Paola**
MOYA VEGA, Harwin José**

PALABRAS CLAVES: Polímero Conductor, Ceniza Volante, Clinker, Conductividad, Revestimiento orgánico, Corrosión

Este estudio tiene como objetivo evaluar el efecto anticorrosivo del polímero conductor (PC), polianilina (PAni), utilizado como revestimiento orgánico en pinturas epóxicas. Este polímero fue modificado eléctricamente por medio del dopaje con cenizas volantes (CV) y Clinker (Ck). Las CV provienen del complejo minero de la carbonífera Cerrejón en la Guajira, Colombia. El Ck es obtenido de la termoeléctrica de Zipaquirá, Colombia. El polímero se sintetizó químicamente mediante polimerización oxidativa en medio ácido, utilizando persulfato de amonio como agente oxidante. La reacción se manejó a una temperatura de 5°C, bajo agitación constante por 14 horas. La PAni fue sintetizada electroquímicamente bajo barridos anódicos en solución de ácido oxálico, utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl, como contraelectrodo acero inoxidable y como electrodo de trabajo se utilizó acero al carbono. El dopado se lleva a cabo in situ.

Los productos de síntesis fueron caracterizados utilizando Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier con celda ATR (FTIR-ATR). Los cambios de conductividad se analizaron por el método de dos puntas. Los resultados indicaron que la adición de CV aumenta la conductividad del polímero conductor gradualmente, mientras que la adición de Ck al polímero conductor aumenta la conductividad solo a bajas concentraciones.

Una vez caracterizados los materiales sintetizados, se adicionaron a la pintura Hempadur-Mastic 45880 marca Hempel, como revestimientos anticorrosivos. La pintura junto con el PAni dopado fue caracterizado por Espectroscopia infrarroja. Posteriormente la pintura modificada fue adherida a la superficie metálica de acero al carbón por inmersión. El aspa realizada sobre la superficie del recubrimiento de pintura fue analizada por inspección visual y micrografía para observar el desarrollo de la corrosión. Los resultados indicaron que a concentraciones bajas de los dopantes, la velocidad de corrosión es mínima en comparación a la pintura sin revestimiento y pintura con PAni.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Ángela Marcela Montaña, Co-Director: Andrés Fabián Gualdrón Reyes

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF CORROSION INHIBITION OF CARBON STEEL IN BRINE USING POLYANILINE DOPED WITH MINERAL ADDED TO EPOXY PAINTS*

AUTHORS: ACEVEDO AGUDELO, Leidy Paola**
MOYA VEGA, Harwin José**

KEY WORDS: Conducting Polymers, Fly-ash, Clinker, Conductivity, organic coating, Corrosion

This study aims to evaluate the anticorrosive effect of conductive polymer (PC), polyaniline (PANi), used as an organic coating on epoxy paints . This polymer was electrically modified by doping with minerals, such as fly ash (FA) and Clinker (Ck). FA come from the coal mining complex Cerrejon in La Guajira, Colombia. The Clinker is obtained from the thermoelectric plant in Zipaquirá, Colombia. The polymer was chemically synthesized by oxidative polymerization in an acidic medium, using ammonium persulfate as an oxidizing agent and a reaction initiator. The reaction was handled at 5 °C temperature under constant stirring for 14 hours. In turn, the PANi was electrochemically synthesized under anodic sweeps in an oxalic acid solution, using as a reference electrode Ag/AgCl , stainless steel was used as a counter electrode and carbon steel was used as working electrode. The doping was performed in situ.

The synthesis products were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy with ATR cell (FTIR-ATR). Changes in conductivity of the were analyzed by the two probe method. The results indicated that the addition of FA increases gradually the conductivity of the conducting polymer, while the addition of Clinker to the conducting polymer increases the conductivity only for low concentrations.

Once the synthesized materials were characterized, they were added to the paint Hempadur-Mastic 45880 Hempel, as anticorrosion coatings. The Painting with doped PANi was characterized by infrared spectroscopy. After this the modified paint was adhered to the metallic surface of carbon steel using the process of immersion. The cross made on the paint coating surface was analyzed by visual inspection and by micrography. The results showed that at low concentration of the dopants, the rate of corrosion is minimal compared to the paint without polymer and the paint with PANi.

*College thesis

**Faculty of Science, School of Chemistry, Directed by: Angela Marcela Montaña, Co-Directed by: Andrés Fabián Gualdrón Reyes

LISTA DE ABREVIATURAS

CIM	Congreso Internacional de Materiales
Ck	Clinker
CV	Cenizas Volantes
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR-ATR	Infrarrojo con transformada de Fourier con celda ATR
GIC	Grupo de Investigación en Corrosión
PAni	Polianilina
PC	Polímero Conductor
PTG	Parque Tecnológico Guatiguará
SCE	Electrodo de Calomel saturado
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
VC	Voltamperometría Cíclica

INTRODUCCIÓN

La corrosión es definida como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque químico o electroquímico por su entorno, el cual afecta su apariencia estética y en casos extremos, puede causar fallas estructurales. La corrosión puede ser dividida en dos tipos: corrosión seca (oxidación directa, producto de someter el material a altas temperaturas) y corrosión electroquímica, la cual tiene lugar en metales en solución ^[1]. Este último proceso corrosivo es muy frecuente, ya que se establece cuando dos materiales metálicos de potencial muy diferente (o dos zonas en una misma superficie) se hallan en contacto en presencia de un medio electrolítico, tal como las disoluciones salinas o la humedad de la atmósfera y de los suelos. Como consecuencia de esta unión, se establece una migración electrónica desde el metal con el potencial de reducción más elevado, llamado área anódica, hasta el de potencial más bajo, llamado área catódica. La superficie de la zona anódica se corroe cuando los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ión positivo ^[2]. Para proteger los sustratos metálicos contra este proceso destructivo, muchos estudios han sido encaminados al desarrollo de recubrimientos resistentes a la corrosión. Se han diseñado recubrimientos orgánicos que contienen pigmentos inorgánicos como sustancias inhibidoras de la corrosión ^[3].

Estudios recientes han mostrado que la adición de polímeros conductores a estos recubrimientos orgánicos incrementa considerablemente las propiedades protectoras de la película formada y por ende disminuye la corrosión, incluso cuando estos se añaden en pequeñas proporciones. Sin embargo, la eficacia de estos materiales depende de muchos factores, por ejemplo, de cómo son aplicados, el nivel de dopaje, las condiciones de experimentación, entre otros. Las pinturas son mejoradas por combinación de dos efectos: la adición del pigmento anticorrosivo a la formulación de la pintura y la alta adherencia de las capas del recubrimiento sobre el sustrato metálico. Las pinturas con pigmentos

anticorrosivos previenen la corrosión al aislar el sustrato metálico del ambiente, limitando el acceso de oxígeno, agua, soluciones salinas, y otros contaminantes a la superficie del metal ^[4]. El desarrollo de inhibidores de aceros en soluciones tipo salmuera ha sido objeto de gran interés especialmente desde el punto de vista de su eficiencia y aplicaciones.

Entre los inhibidores de corrosión se encuentran amplias categorías: inhibidores oxidantes, de precipitación y adsorción, observándose en esta última un mayor uso. Los compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo han sido reportados particularmente como inhibidores de corrosión eficientes. Estos compuestos pueden adsorberse en superficies metálicas presentándose la disminución de la velocidad de corrosión y degradación del material.

En este estudio se pretende evaluar el efecto sobre las propiedades anticorrosivas de una pintura epóxica ejercido por la adición del polímero conductor (PCs) en estudio: polianilina (PAni), el cual reemplazaría aditivos anticorrosivos, tales como, silicato de sodio, Zinc (Zn), y el EDTA (un secuestrante activo), ya que este polímero será modificado eléctricamente por medio del dopaje con minerales como cenizas volantes (CV) y clinker (Ck). Se espera que los PCs dopados modifiquen favorablemente las propiedades anticorrosivas de las pinturas y que además puedan constituirse como una estrategia ambientalmente favorable en la industria.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 POLÍMEROS CONDUCTORES

Un polímero es una molécula formada por unidades pequeñas repetidas llamadas monómeros. La mayoría de los polímeros son conocidos como aislantes eléctricos debido a su estructura química. Los polímeros normalmente contienen electrones los cuales están altamente ligados a los átomos por enlaces covalentes, a causa de esto tienen poca movilidad por lo que se comportan como aislantes. Los polímeros conductores son materiales sintéticos capaces de conducir la corriente eléctrica, estos polímeros están conformados generalmente por unidades aromáticas con alta deslocalización electrónica ocasionada por la presencia de electrones π dispuestos en enlaces sencillos y dobles de carbono-carbono de forma alternada ^[5].

Todo comenzó a principios de los 70's, cuando un estudiante de Hideki Shirakawa se encontraba realizando una síntesis de poliacetileno a partir de gas acetileno. Como resultado no obtuvo un polvo negro oscuro y opaco, sino una película con apariencia de aluminio y pegadiza. Por una equivocación, se le agregó unas mil veces más catalizador que el requerido. Aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva provocó importantes cambios en la estructura del polímero ^[6].

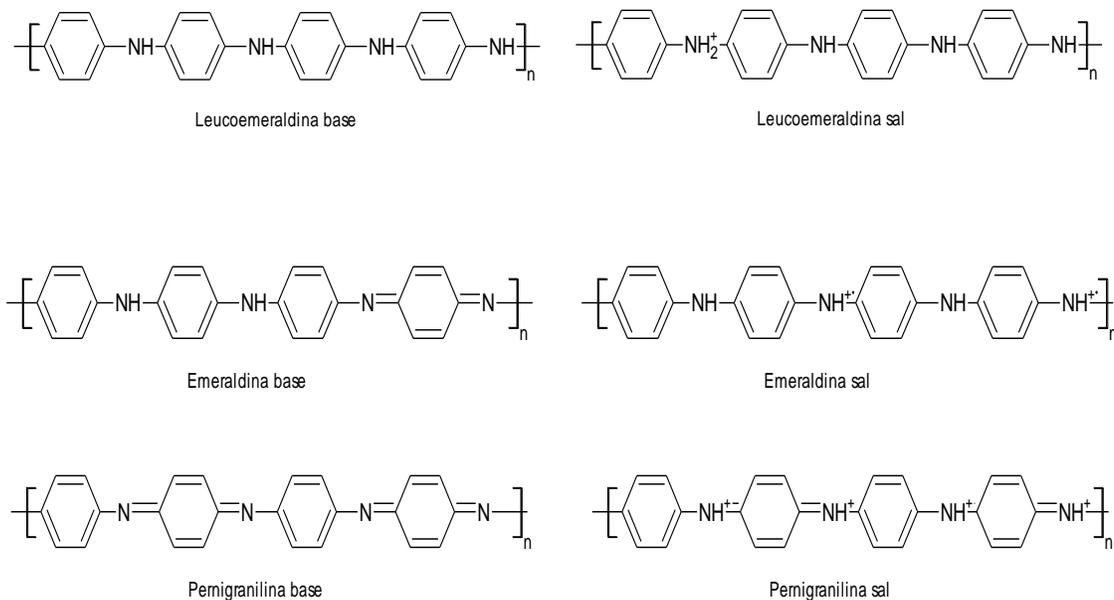
Posteriormente, Shirakawa como otros dos investigadores, Heeger y MacDiarmid, se centraron en el estudio de los polímeros conductores. Fue entonces cuando decidieron dopar mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos para modificar sus propiedades físicas. Probaron dopar el poliacetileno con vapor de yodo. Con esto, consiguieron aumentar su conductividad en mil millones de veces, introduciendo al material en el rango de conductividad de metales como el

Hierro y el Magnesio. En virtud del descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores se les fue otorgado el Premio Nobel de Química en el año 2000 [7].

1.1.1 Polianilina

La polianilina (PAni) como polímero conductor es uno de los materiales más prometedores a investigar debido a su facilidad de síntesis, bajo costo del monómero y por poseer una buena estabilidad. Aunque la polianilina fue descubierta hace más de 100 años, solo a partir de comienzos de los años 80's ha sido de interés en la comunidad científica [8]. Gracias a los estudios realizados en la formación de este polímero conductor se ha establecido que la polianilina existe en tres estados de oxidación diferentes, leucoemeraldina, emeraldina y pernigranilina; solamente la emeraldina es conductora eléctrica [9].

Figura 1. Diferentes formas estructurales de la Polianilina [9]



1.1.1.1 Síntesis química oxidativa

La síntesis química de PANi se puede llevar a cabo al adicionar un agente oxidante adecuado tal como el persulfato de amonio, peróxido de hidrogeno, o dicromato de potasio a una solución acida de anilina en un rango de pH entre 0 y 2. La concentración de anilina varía entre 0.01 y 1 M ^[10]. La cantidad de oxidante utilizado para la realización de la síntesis es de forma estequiométrica acorde al monómero para evitar efectos de sobre-oxidación, la temperatura también es una variable a considerar en el proceso de polimerización, siendo a temperaturas bajas la mejor condición para obtener PANi de mejor calidad ^[11].

1.1.1.2 Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica puede ofrecer un método limpio y eficiente para la oxidación selectiva o reducción de moléculas orgánicas, además del crecimiento del polímero sobre un electrodo metálico inerte usando medios potencioestáticos o galvanostáticos. Por otra parte, el uso de la electricidad significa que se evita el uso de especies redox ambientalmente indeseables ^[12]. El potencial utilizado para la formación de la polianilina se ajusta entre un rango de 0,7 a 1,2 V y velocidades de barrido entre 10 y 100 mV/s ^[13].

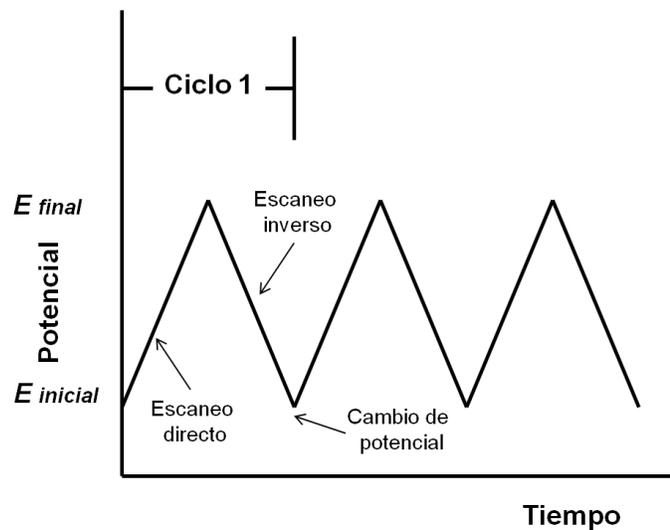
1.1.1.3 Voltamperometría cíclica

Es una técnica instrumental analítica mediante la cual se consigue oxidar o reducir compuestos disueltos en un disolvente mediante la aplicación de un potencial positivo y negativo más conocidos como potenciales anódico y catódico ^[14]. En VC el potencial del electrodo de trabajo es cambiado linealmente con el tiempo desde un potencial donde las reacciones electrónicas no ocurren, hasta un potencial donde la reducción u oxidación del analito de interés ocurre. Generalmente los tiempos de ciclo oscilan desde 1 ms hasta 100 s o más. La voltamperometría cíclica normalmente se realiza en una celda electroquímica de 3 electrodos, utilizando muestras metálicas como electrodos de trabajo, un contraelectrodo de

grafito o alambre de platino y un electrodo de referencia como calomel saturado (SCE) o plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). La prueba se lleva desde potenciales entre -0.75 a 1.65 V a una temperatura de 25°C ^[15].

El potencial del electrodo es barrido a un potencial bajo o alto en un rango lineal, finalmente el potencial será nuevamente barrido a su valor original en el mismo rango, como se observa en la figura 2.

Figura 2. Señal potencial-tiempo en voltamperometría cíclica ^[12]

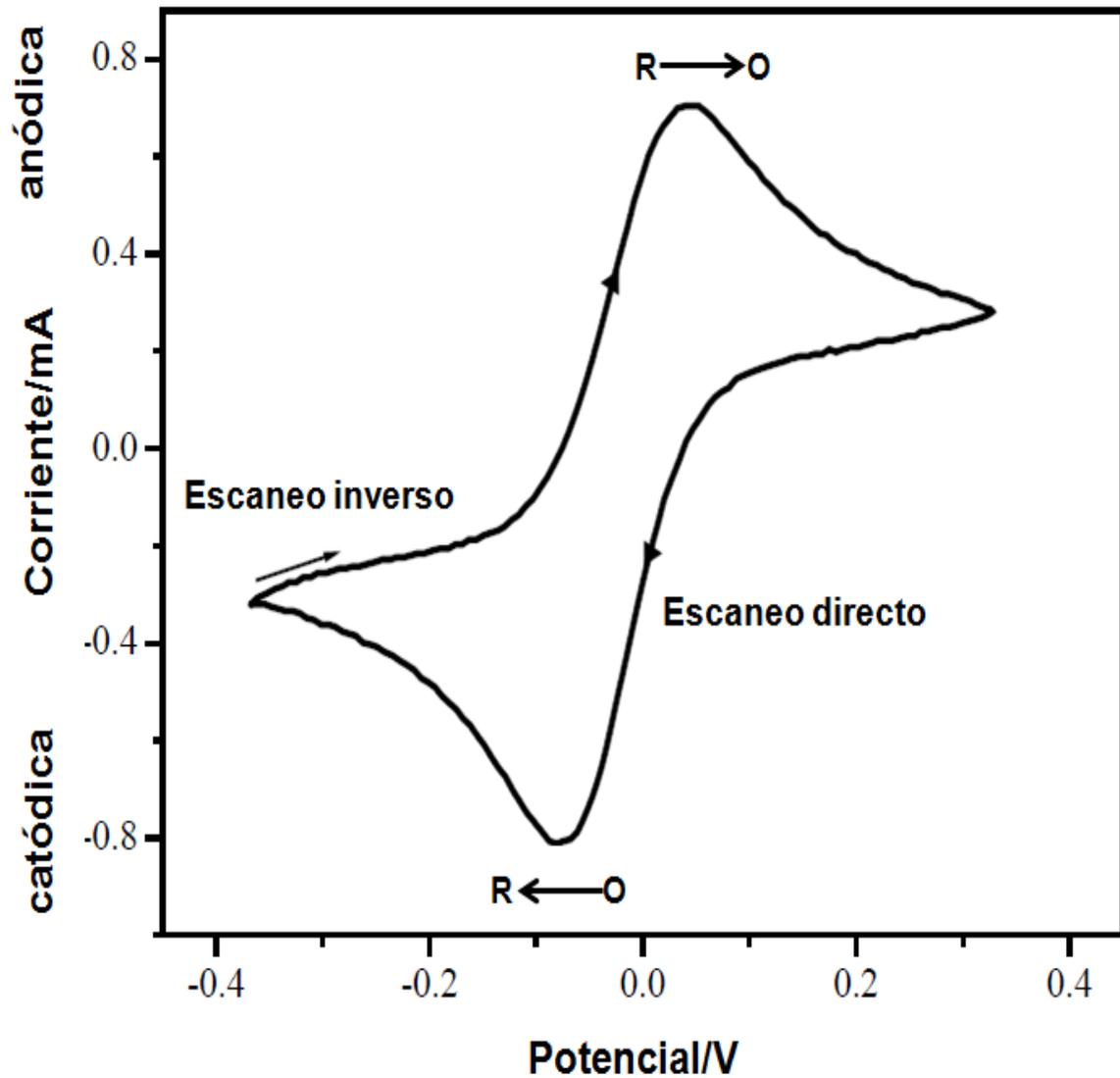


Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente farádica resultante del potencial aplicado al sistema. Los datos obtenidos son graficados y estos corresponden a la corriente en función del potencial, este gráfico es llamado voltamperograma cíclico, con el cual se pueden observar procesos de óxido-reducción de alguna sustancia específica, además de procesos difusionales ^[16].

La figura 3 muestra un voltamperograma de una sustancia en un escaneo cíclico en la cual se presenta, un escaneo de potencial en la primera parte del ciclo, donde se empieza a generar una corriente catódica hasta alcanzar un pico, luego

de cruzar la región de potencial donde ocurre la oxidación, el barrido del potencial se invierte y así las moléculas ya oxidadas se reducen nuevamente ^[17].

Figura 3. Voltamperograma cíclico típico en un proceso de óxido-reducción ^[17]

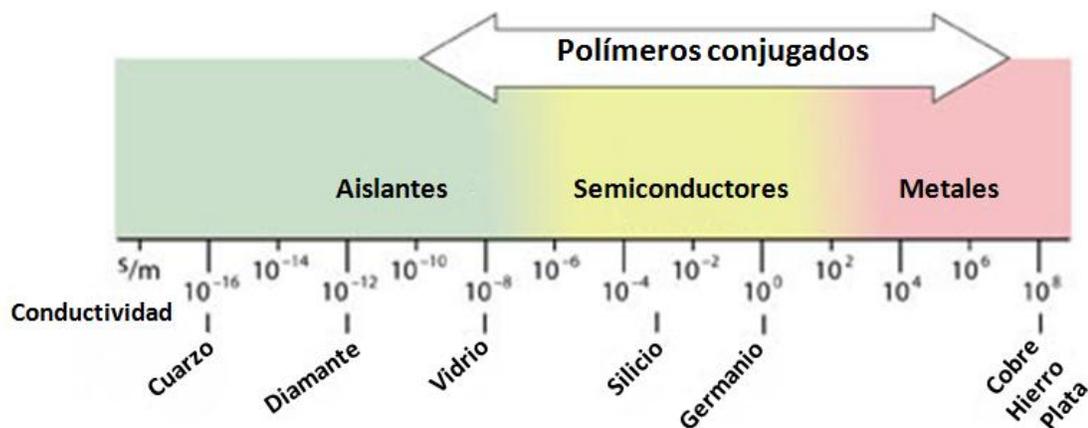


1.1.2 Conductividad de la PANi

La polianilina se encuentra en tres estados de oxidación, los cuales se diferencian en propiedades química y físicas, solo la emeraldina protonada tiene

conductividad a nivel de un semiconductor de ordenes de 10^0 S/cm, niveles de mayor magnitud que los polímeros comunes, pero menor que algunos metales típicos ($>10^5$ S/cm) [18]. La conductividad de la polianilina puede ser aumentada al adicionar otras sustancias en su proceso de síntesis y que interactúe con la estructura del polímero, llevando la conductividad a valores alrededor de 10^4 S/cm [19].

Figura 4. Rango de conductividad de algunos materiales [20]



1.1.2.1 Estructura electrónica

Los polímeros conductores en su estado fundamental presentan separación entre sus bandas de conducción y su banda de valencia. La polianilina como polímero conductor posee electrones π en su sistema cíclico conjugado. Por la teoría, los niveles energéticos que contienen los electrones de valencia se encuentran localizados en la banda de valencia, mientras que los estados superiores no ocupados se hallan en la banda de conducción. Estas bandas de los estados enlazantes y no enlazantes de los orbitales p generan la estructura del polímero [21]. La conductividad eléctrica de los polímeros se atribuye a la movilidad de los portadores de carga que se producen en toda la cadena. Estas bandas se encuentran divididas por una separación energética, esta separación energética

se conoce como banda prohibida, siendo el ancho de banda prohibida el valor de diferencia energética existente entre las bandas de valencia y la de conducción ^[22]. Los metales poseen bandas parcialmente llenas, por tanto, la conducción eléctrica sólo puede llevarse a cabo en materiales cuyas bandas tengan un nivel de llenado parcial. En los polímeros convencionales, la banda de valencia se encuentra totalmente llena, además de existir una separación importante entre ésta y la banda de conducción, lo que resulta que estos materiales sean eléctricamente aislantes. En el caso de los semiconductores, las bandas se encuentran ya sea totalmente llena o vacía, sin embargo, el ancho de banda prohibida es menor en relación al de los materiales aislantes ^[23].

1.1.2.2 Defectos de carga

Los cambios energéticos entre la banda de conducción y la banda de valencia, pueden ser sometidos a cambios, es decir, al adicionar un electrón a la banda de conducción de la polianilina. Ésta se llena parcialmente creando una carga negativa o un anión radical, de forma similar al retirar un electrón de la banda de valencia se crea una carga positiva o un catión radical, a estas sustancias se les llama polarones. Los bipolarones se ocasionan por la segunda remoción o adición de electrones en una cadena con polarones presentes, otro defecto de carga se presenta cuando al retirar o al adicionar un segundo electrón y formar el bipolarón éste se disocia en dos unidades catiónicas independiente, las cuales no presentan spín, a este defecto de carga se le conoce como solitón ^[24].

1.2 MINERALES

1.2.1 Cenizas volantes

Las cenizas volantes son residuos de carbón bituminoso ardiendo, se originan como producto de la combustión de carbón en centrales térmicas, la composición

química de las cenizas volantes varía con respecto a los minerales no combustibles del carbón utilizado y al proceso de combustión ^[25]. La demanda de energía eléctrica ha aumentado, por lo que la instalación de plantas eléctricas también lo ha hecho, el combustible más utilizado en este tipo de plantas es el carbón a causa de esto los residuos de la combustión han aumentado, por lo que se han investigado nuevas técnicas para el uso de las cenizas volantes. Entre las propiedades de las cenizas volantes se encuentra la puzolanicidad para la formación de cementos, también aumentan la trabajabilidad del material en estado plástico, debido a un aumento en la dispersión de las partículas del sistema ^[26]. Una de las ventajas de las cenizas volantes son las fases mineralógicas que contiene y su composición química (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2) ^[27].

Las cenizas utilizadas para este trabajo provienen del complejo minero de la carbonífera Cerrejón en la Guajira, Colombia.

Figura 5. Cenizas volantes



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Tomada en el Laboratorio de especialización en Química Ambiental el 5 de Agosto de 2013.

1.2.2 Clinker

La formación de clinker es llevada a cabo por la combustión espontánea del carbón, el clinker es formado cuando elementos no combustibles contenidos en el

carbón, tales como el hierro, calcio, silicio, aluminio y sodio interactúan con el azufre y el carbón a altas temperaturas. Estos elementos se funden con las arcillas y los álcalis para formar una escoria vítrea que con el tiempo se endurece en clinker. La formación de clinker es una compleja serie de transformaciones mineralógicas y cambios de fase que se producen al quemarse el carbón. Clinkers pequeños pueden fusionarse para formar los grandes que pueden dañar físicamente a calderas ^[28].

El proceso es oxidativo y surge como consecuencia de exponer el carbón a diferentes condiciones atmosféricas, erosión, prácticas mineras a silo abierto y por el contacto con oxígeno. La oxidación natural “in situ” del carbón se acelera rápidamente, bajo condiciones adecuadas, proceso que da inicio al autocalentamiento y posterior autocombustión ^[29]. El clinker está conformado principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , MnO ^[30].

El clinker utilizado para este trabajo proviene de la termoeléctrica de Zipaquirá, Colombia.

Figura 6. Clinker



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Tomada en el Laboratorio de especialización en Química Ambiental el 5 de Agosto de 2013.

1.3 DOPAJE

En la síntesis de polímeros la presencia de enlaces conjugados, es de gran importancia para la conducción eléctrica, pero para poder mejorar la conductividad de un polímero es necesaria la extracción (oxidación) o adición de electrones (reducción), a este proceso se le conoce como dopaje.

1.3.1 Tipos de dopaje

1.3.1.1 Dopaje tipo *p*

El dopaje tipo *p* en los polímeros se lleva a cabo oxidando parcialmente la cadena del polímero removiendo electrones de la banda de valencia, dejando la molécula cargada positivamente. La oxidación de un polímero puede incrementar la conductividad de un material desde valores de orden de 10^{-12} S/cm a 10^5 S/cm. En la cadena principal se logra deslocalizar hasta el 85% de la carga positiva en alrededor de 15 unidades del polímero ^[31].

1.3.1.2 Dopaje tipo *n*

El dopaje tipo *n* en los polímeros se lleva a cabo al utilizar un agente reductor reduciendo parcialmente la cadena del polímero agregando electrones a la banda de conducción, dejando la molécula cargada negativamente, llevando la molécula a valores de conductividad de 10^5 S/cm ^[32], como es el caso de los polímeros semiconductores con dopaje “*n*”, la inestabilidad de los aniones orgánicos, y en especial los carbaniones, ocasiona que éstos sean oxidados fácilmente en contacto con aire o con agua. Un polímero rico en electrones reaccionará inmediatamente con el oxígeno, el cual oxida el material a su estado base, por lo que el dopaje “*n*” debe realizarse en presencia de un gas inerte ^[33].

1.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

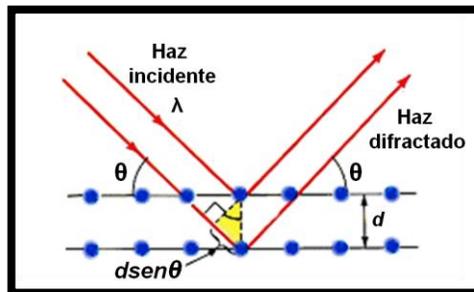
1.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X es una técnica no destructiva para determinar las fases cristalinas presentes en un material y para analizar sus propiedades estructurales (tales como tamaño de grano, composición de las fases, orientación del cristal). Esta técnica se basa en la interferencia generada por un cristal en un haz de rayos X. Al ser la muestra irradiada por los rayos X, estos se difractan con ángulos que dependen de las distancias entre los planos cristalinos acorde con la ley de Bragg (Ecuación 1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de rayos X, d es la distancia entre el plano interplanar del cristal y θ es el ángulo de difracción (Figura 7). Al variar el ángulo de incidencia de los rayos X se genera un patrón de difracción diferente, el cual es característico para cada muestra.

Figura 7. Ley de Bragg ^[34]



Las condiciones para que la difracción de rayos X se presente el espaciado entre las capas de los átomos debe ser del mismo orden de la longitud de onda de radiación, en haz incidente debe ser de una sola longitud de onda ^[35].

1.4.1.1 Difracción de rayos X de polvo

En este método la muestra se pulveriza lo más finamente posible de forma que esté constituida idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Para asegurar la orientación totalmente al azar de las partículas con respecto al haz, se hace girar en el haz de rayos durante la exposición al mismo.

Un haz de rayos X monocromado pasa a través de un colimador dentro de un cilindro de metal en el centro del cual se encuentra la muestra de polvo. Los haces difractados al incidir sobre la muestra se registran en una delgada película fotográfica localizada en el interior de la pared del cilindro. Cuando el haz monocromático incide sobre la muestra se producen al mismo tiempo todas las difracciones posibles. Para cada grupo de planos atómicos (hkl) con su propio espaciado $d(hkl)$ existen numerosas partículas con una orientación tal que forman el ángulo apropiado con respecto al rayo incidente capaz de satisfacer la ley de Bragg ^[36].

Las señales de máximos de difracción de un conjunto de planos determinados forman 2 conos simétricos cuyo eje coincide con el haz incidente. El ángulo entre el haz no difractado y los haces difractados que constituyen los conos es de $n\lambda$ y valores enteros n , dando lugar a conjuntos diferentes de conos de haces difractados. La intersección de cada cono de haces difractados con la película fotográfica produce dos arcos simétricos con respecto a dos centros que representan el lugar de entrada y salida del haz de rayos X de la cámara ^[37].

1.4.2 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica proporciona información sobre las vibraciones presentes en los enlaces químicos de una muestra específica. La región del espectro infrarrojo se divide en tres sectores, el infrarrojo cercano que comprende 13000 a 4000 cm^{-1} , el

infrarrojo medio que comprende de 4000 a 400 cm^{-1} y el infrarrojo lejano que abarca a 400 a 10 cm^{-1} lo que corresponde en función del número de ondas.

El análisis infrarrojo se basa en la interacción de una muestra con un haz infrarrojo y sus energías vibracionales característica de cada enlace químico, el procesado de cada señal da como resultado un espectro que representan la fracción de intensidad de la radiación transmitida (%T) o absorbida (%A) en función de la energía de vibración en términos de frecuencia o de numero de onda. Según la estructura de la molécula, sea lineal o angular, existen varios tipos de fundamentales de vibración, vibraciones de tensión, vibraciones de flexión en el plano y vibraciones de flexión fuera del plano ^[38].

1.4.2.1 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Esta técnica, se basa en el fenómeno de reflexión total, que se produce cuando el ángulo de incidencia de un haz de radiación infrarroja sobre la interfase formada entre el cristal y la muestra es mayor que el ángulo crítico (este ángulo es función de los índices de refracción de ambos medios según la ley de Snell). Se ha demostrado que durante este proceso de reflexión el haz penetra una cierta distancia en la muestra antes de reflejarse. Por tanto, los cristales empleados en ATR son fabricados con materiales que poseen un alto índice de refracción como el ZnSe, Ge y KRS-5 (2.4, 4 y 2.4 respectivamente) y además presentan baja solubilidad en agua. Cuando la muestra, que debe encontrarse en contacto directo con la superficie reflectante, absorbe la energía correspondiente a una determinada longitud de onda, el haz reflejado pierde la energía correspondiente a esa longitud de onda. El análisis de ese haz reflejado da lugar al espectro de absorción característico de la muestra, al igual que en un experimento FTIR de transmisión tradicional ^[39].

1.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos. En el análisis por SEM se barre la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales, tales como electrones retrodispersados, secundarios y Auger (fotones provenientes de la fluorescencia de Rayos X). En esta técnica se utiliza un cañón y un sistema de focalización de electrones, al igual que un sistema de lentes de condensador magnético y objetivos, para reducir el tamaño del haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. La microscopia electrónica de barrido se realiza en un ambiente de vacío de 10^{-1} a 10^{-10} Torr a una temperatura de 25°C con muestras sólidas inmovilizadas sobre un soporte de acero al carbono (láminas metálicas)

Los electrones producidos por la interacción con la muestra a pequeños lapsos de tiempo son recogidos por el detector y su señal multiplicada en el detector para generar un pixel en escala de grises. La suma de dichos puntos genera una imagen topográfica de la muestra. Cuanto menor es la superficie barrida en el mismo tiempo, mayor es la magnificación conseguida ^[40].

1.5 MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD

Durante más de dos décadas, los polímeros conductores se han estudiado con gran detalle, debido a sus potenciales aplicaciones. Un factor importante resultado de la aplicación potencial de los mismos, es la conductividad. La conductividad del polímero depende de cómo fue procesado y manipulado. Por tal razón la medición de conductividad es un aspecto importante para la caracterización de los polímeros conductores. Las mediciones de conductividad del polímero pueden ser llevadas a cabo por mediciones ex-situ (método de dos o cuatro sondas) y mediciones in-situ. Por otra parte, las mediciones in-situ de conductividad eléctrica

del polímero utilizan un electrodo de banda prohibida que simplifica en gran medida la película polimérica depositada sobre el electrodo ^[41]. Además, las diferencias de estado de dopaje o composición de la solución del electrolito, se puede ver a través de cambios en la conductividad eléctrica para muchas películas de polímero preparado electroquímicamente.

1.5.1 Medición de resistividad (Método de dos puntas)

La determinación de la resistividad o conductividad de un material es de gran utilidad en muchos experimentos y aplicaciones industriales. La técnica de cuatro puntas o método Kelvin es uno de los métodos más comunes y útiles para este fin. Por otra parte, para medir una resistencia de valores intermedios (entre algunas decenas de Ohms (Ω) a unos pocos $M\Omega$), tal vez lo más simple es usar la técnica de dos puntas, usando un multímetro (óhmetro) ^[42].

La resistencia de interés es R , pero lo que mide el óhmetro es la suma de: $R + R'_{\text{cable}} + R_{\text{cable}}$. El valor medido será muy cercano a R sólo si $R \gg R'_{\text{cable}} + R_{\text{cable}}$. Para resistencias de pequeña magnitud, $R < 10 \Omega$, esta condición casi nunca se satisface. En general, para medir una resistencia pequeña (menor a unos 10Ω) es necesario tener en cuenta tanto las resistencias de los cables como los potenciales de contacto que pueden estar presentes al poner en contacto dos metales distintos. Estos potenciales de contactos son comunes en las uniones de diferentes metales y pueden variar con la temperatura (efecto Seebeck) ^[43]. En parte debido a estos efectos, la resistencia efectiva del sistema puede depender de la polaridad de la fuente, es decir las resistencias no son necesariamente las mismas si la corriente circula en un sentido u otro ^[44].

1.6 CARACTERÍSTICAS Y TIPOS DE CORROSIÓN.

Las superficies metálicas son sometidas a la corrosión, cuando estas se exponen al aire, agua u otros medios anticorrosivos, dando lugar a residuos no deseados y

fallas catastróficas en su estructura. Puesto que nada se puede hacer para alterar la termodinámica del proceso de corrosión, las estrategias de control de la corrosión se centran en el control de la dinámica (desaceleración de la cinética y/o alterar el mecanismo) del proceso ^[45].

1.6.1 Corrosión electroquímica.

La corrosión de los metales se define como una reacción electroquímica entre el metal y el medio circundante. Estas reacciones electroquímicas son impulsadas por partículas cargadas y neutras, presentes en el metal y en el medio. La corrosión de metales solo puede ocurrir si se establece una relación ánodo/cátodo, donde el metal actúa como ánodo y se oxida ^[1]. Durante la oxidación los iones metálicos se forman y son liberados al medio circundante, en el curso de la liberación de electrones:



La reacción anódica tendrá que conducir una corriente anódica, i_a , que se ejecuta en la dirección metal \rightarrow solución. Para compensar la reacción anódica, una reacción catódica se llevará a cabo de forma simultánea. Los electrones liberados de la reacción anódica, forman parte de la reacción catódica y reducen a otra sustancia química. Un ejemplo de estas reacciones catódicas es la reducción de hidrógeno u oxígeno ^[46]. En la reacción catódica, una corriente catódica, i_c , será ejecutada en dirección solución \rightarrow metal. Estas reacciones ocurren de manera instantánea por lo que existirá un equilibrio eléctrico, de manera que la relación electrón-flujo está en equilibrio, $\sum i_a = \sum i_c$. Por tanto, Las reacciones electroquímicas resultarán en una corriente eléctrica en cualquier sistema dado. Esta corriente depende de la diferencia de potencial entre el metal y el medio ambiente circundante ^[47]. Por lo tanto, la cinética de las diferentes reacciones anódica y catódica es una expresión de la relación entre el potencial, E, y la velocidad de reacción con la intensidad eléctrica correspondiente, i.

1.6.2 Corrosión del acero.

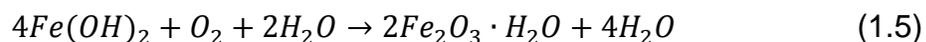
La corrosión del acero es un problema que ha sido ampliamente estudiado, que puede ser fácilmente observado por la formación de un óxido de coloración rojiza (óxidos férricos) en la superficie metálica. Para dar paso a la formación del óxido sobre la superficie, reacciones anódicas y catódicas deben ocurrir. En la reacción anódica, el hierro se oxida y forma cationes divalentes Fe^{2+} , junto con la liberación de dos electrones (reacción 1.2). Por otra parte, la reacción catódica que se da con mayor frecuencia, es la reducción del oxígeno, como es mostrado en la reacción 1.3:



Los iones de hierro formados en la reacción 1.2, reaccionan subsecuentemente con los iones hidroxilos, para formar el complejo de hidróxido de hierro:



Puesto a que el oxígeno se disuelve con facilidad en el agua, normalmente existe un exceso del mismo. Una reacción adicional que con lleva a la formación herrumbre roja, puede ser observada a continuación:



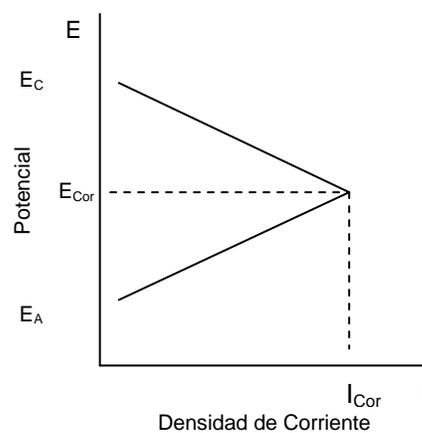
Es importante señalar que la presencia de iones cloruro en el medio ambiente tiene una influencia en la estabilidad del hierro y aumenta el riesgo de corrosión activa ^[48].

1.6.3 Cinética de la corrosión.

Un aspecto a considerar es la velocidad con la que tiene lugar la corrosión y los factores que afectan a la misma. La corrosión es un fenómeno donde interviene

una reacción anódica y otra catódica. En el instante que se produce la corrosión, la velocidad de oxidación anódica tiene que ser igual a la velocidad de reducción catódica ^[49]. En el caso de trazar las curvas de polarización anódica y catódica nos dará un punto de intersección, que corresponde al potencial de corrosión y a la densidad de corrosión, que será proporcional a la velocidad de corrosión (Figura 8).

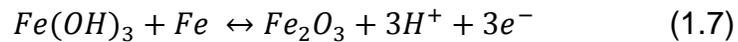
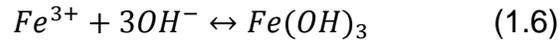
Figura 8. Diagrama de Evans ^[49]



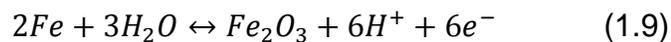
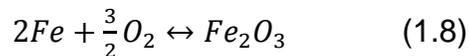
1.6.3.1 Pasivación.

Se entiende por pasividad la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios, en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales o aleaciones activos y, por tanto, sufrir corrosión con velocidades de disolución altas, a través de los mecanismos electroquímicos habituales. Este fenómeno de pasivación es consecuencia de la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor, pero compacta, adherente y de muy baja porosidad, que, prácticamente, aísla al metal del medio agresivo. El mecanismo químico, para el caso del hierro, puede ser el que se expone a continuación:

- Si existe cationes metálicos en el electrólito provenientes de la reacción anódica, y en presencia de OH^- provenientes de la reacción de reducción catódica del O_2 , cuando se da esta reacción en las regiones catódicas:



- Si inicialmente no existen cationes metálicos en solución, es decir, si se forma el óxido antes de que comience la reacción electroquímica de corrosión, el óxido se puede producir por reacción química entre el metal y el oxígeno absorbido sobre su superficie:



Una vez formada la capa pasiva inicial, constituida por una película de óxido mono o biatómica, el crecimiento en espesor de la misma se lleva a cabo como consecuencia de fenómenos de migración iónica a su través, propiciados por el fuerte campo eléctrico generado entre sus extremos ^[50].

1.6.4 Tipos de Corrosión.

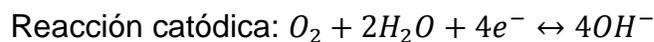
Es posible clasificar los procesos de corrosión a través de criterios ampliamente variados. Por la morfología del ataque (ataque uniforme, ataque localizado, ataque por picadura, etc.); por el medio que los produce (corrosión atmosférica, corrosión marina, corrosión en contacto con el agua dulce, etc.); o por el mecanismo por el cual se lleva a cabo la corrosión (corrosión electroquímica y corrosión directa) ^[51].

1.6.4.1 Según la morfología del ataque.

- a) Corrosión uniforme, homogénea o generalizada. El ataque es extendido de manera uniforme, sobre toda la superficie metálica de la manera que la velocidad de corrosión y la penetración media en aproximadamente la misma en todos los puntos.
- b) Corrosión en placas o selectiva. El ataque no ocurre de manera homogénea, al contrario, se localiza en regiones específicas del material. A su vez, estas fases presentan diferente comportamiento frente a la corrosión en determinados medios agresivos, causando que zonas específicas de la superficie metálica queden seriamente dañadas y algunas de ellas inalteradas.

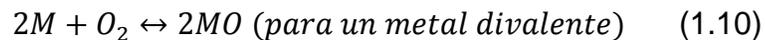
1.6.4.2 Según el medio que los produce.

- a) Corrosión atmosférica. Se entiende por corrosión atmosférica el deterioro que sufren los materiales metálicos cuando se encuentran en contacto con el aire a temperatura ambiente ^[52].
- b) Corrosión marina. Este término es aplicado a materiales metálico en contacto directo con agua de mar, ya sean, barcos, submarinos, plantas potabilizadoras, etc. Este medio es altamente agresivo debido a su alta conductividad y a la presencia del anión Cl^- , el cual puede romper localmente películas pasivas generando fenómenos de corrosión por picadura ^[53].
- c) Corrosión en contacto con agua dulce. Este tipo de corrosión en materiales metálicos se ajusta a modelos anteriormente mencionados ^[54]:



1.6.4.3 Según el mecanismo de ataque.

- a) Corrosión electroquímica. Este tipo de corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas sobre la superficie metálica, en las que el metal surge disolución en las regiones anódicas. Este tipo de corrosión no afecta de manera uniforme toda la superficie, ya que en las regiones de comportamiento catódico no hay ataque.
- b) Corrosión directa. Conocida como corrosión seca o corrosión a alta temperatura. Se da fundamentalmente cuando el material metálico opera a alta temperatura y, por tanto, no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica.



1.7 PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN.

Para que exista un control eficaz para la protección contra la corrosión, se debe establecer un buen diseño, tanto de la forma de la pieza, como su forma de instalación y el material del cual se construye, partiendo de las condiciones que debe soportar y el ataque que puede sufrir con mayor probabilidad.

1.7.1 Revestimientos orgánicos con pinturas.

Con el fin de evitar que un metal se corroa, una de las técnicas con mayor utilidad y eficacia en la industria, es aplicar revestimientos orgánicos. Los recubrimientos orgánicos usados comúnmente se formulan a partir de resinas termoestables tales como epoxi, poliéster y poliuretano. La presente tecnología de recubrimiento requiere la presencia de inhibidores de la corrosión, tales como compuestos de cromato para proporcionar una protección suficiente. Sin embargo, la estricta regulación ambiental EPA requiere la eliminación de los inhibidores de cromato de uso intensivo para el año 2007. Por lo tanto, se necesita un inhibidor de la

corrosión amigable con el medio ambiente y eficaz para los sectores del transporte marítimo, aeroespacial y del automóvil ^[55].

Los polímeros conductores, especialmente el PANi han sido ampliamente estudiados, ya que estos poseen la capacidad de proteger metales contra la corrosión en medios acuosos, esto fue demostrado a través de un estudio realizado por Deberry ^[56], en el cual se observó la pasivación eficaz del hierro tras la depositación de una capa de PANi sobre el mismo, en solución de ácido perclórico. Debido a la estabilidad química y ambiental de manera viable, el PANi es un material prometedor para propósitos anticorrosivos que podría sustituir a los recubrimientos convencionales (por ejemplo, recubrimientos de cromato), el cual posee efectos adversos para el medio ambiente ^[57, 58, 59]. Por otra parte, el mecanismo de protección contra la corrosión aun no es muy claro. En la actualidad, se han propuestos varios mecanismos para explicar la naturaleza de la protección del acero por el PANi. Algunos autores consideran que la capa de recubrimiento PANi protege al acero mediante la producción de un efecto de barrera. Pero otros dicen que el recubrimiento ayuda a formar una película pasiva de óxido en la superficie de metal a través de un proceso de oxidación – reducción ^[60].

1.7.1.1 Composición y tipos de pinturas.

La pintura es, por definición, un compuesto de un material líquido que se transforma en una película coherente y adherente delgado cuando se aplica a una superficie. La composición de pintura en general se puede dividir en cuatro componentes principales: aglutinante, pigmentos, disolventes y aditivos. El aglutinante es la columna vertebral de un sistema de pintura, por lo que se utiliza para clasificar el sistema.

Generalmente, la pintura a base de disolvente orgánico se puede dividir en dos grupos: de pintura de secado físico y de pintura de curado químico. Esta

categorización se refiere a la acción de formación de película y describe si la transición de líquido a estado sólido se lleva a cabo ya sea por evaporación o por reacción química. El mecanismo de la pintura de secado físico es un proceso en el que los disolventes se evaporan y dejan largas cadenas de moléculas de resina, que empaquetan juntas y forman una película de plástico coherente. Las moléculas de ligante tienen por lo tanto la misma composición y tamaño, tanto antes como después de la solidificación de la película. Pintura de curado químico se basa en un mecanismo de curado donde la formación de la película tiene lugar por una reacción química entre el aglutinante y un agente de curado. Las moléculas de ligante finales en la película seca son, por tanto, diferentes de las moléculas iniciales de aglutinante. Las moléculas de ligante finales son mucho más grandes y contienen un alto grado de reticulación, formando una película de pintura fuerte y no reversible ^[61].

1.7.1.2 Método de aplicación de las pinturas.

La manera de aplicación de las pinturas es amplia, desde brocha, rodillo, sistemas de rociado (aire comprimido, a vacío, atomizadores, por aerosoles o electroestáticos), por baño o inmersión, hasta por la electrodeposición. Por consiguientes, se puede sumergir el material (si el tamaño es adecuado), dejando que el sobrante escurra, o se puede aplicar la cantidad exacta de revestimiento sin necesidad que drene.

Cada método de aplicación requieren pinturas de consistencia distinta y su contenido en sólidos suele determinar los procedimiento más adecuados para cada caso y así obtener una película de superficie lisa. En esta investigación, se optó por utilizar el método de inmersión, ya que permite el recubrimiento de zonas de difícil acceso en la superficie metálica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS AGENTES DOPANTES

2.1.1 Análisis cualitativo

Las muestras de ceniza volante y clinker fueron pulverizadas utilizando un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula de 38 μm , se realizó el montaje de las muestras en un portamuestra de llenado lateral.

La toma de datos de las muestras respectivas se realizó en un difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X en la Universidad Industrial de Santander ^[62]. Las condiciones de trabajo para cada muestra es descrita es la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de trabajo para la toma de datos

Parámetros		Datos
Radiación		CuK α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)
Voltaje		40 KV
Amperaje		20 mA
Rango de medición		2-70° (2 θ)
Tiempo de muestreo		2s
Intervalo de muestreo		0.02°C(2 θ)
Rendijas	DS	1°
	RS	0.3°
	SS	1 mm

Fuente: HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander:

Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, 24 p.

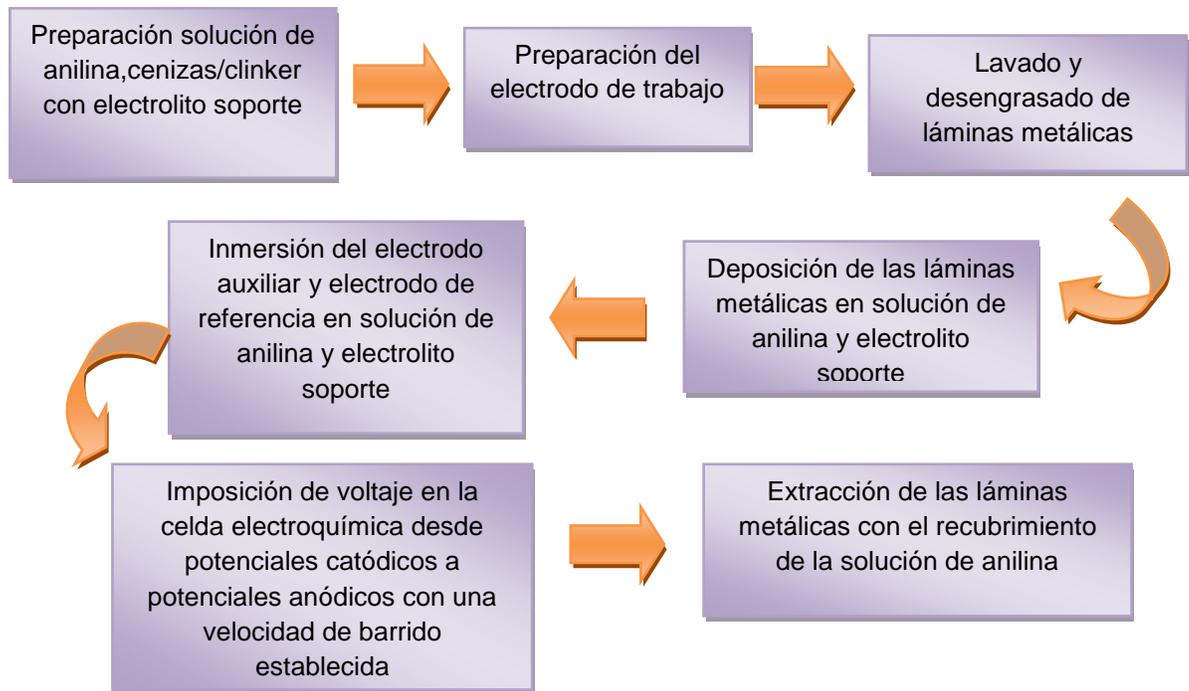
La caracterización de los dopantes se realizó con el software Search-Match, en el cual se observaron los picos obtenidos en los difractogramas, y mediante la comparación del perfil observado con los perfiles de difracción repostados en la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data (ICDD), se identificaron las fases cristalinas presentes ^[62].

2.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS

2.2.1 Síntesis electroquímica

El proceso de electrodeposición se realizó en una solución acuosa de 0.1 M de anilina en 0.3 M de ácido oxálico. La celda consta de tres electrodos, una lámina de acero al carbono de dimensiones de 3x2 cm con un espesor de 0,1 cm electrodo de trabajo, la lámina de acero inoxidable de dimensiones de 4x3 cm con un espesor de 0,1 cm como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl utilizando un potenciostato AUTOLAB con software NOVA 1.8 y módulo PGSTAT 302N. Se estableció un potencial de inicio en -0.49 V, un potencial de inversión anódico en 1.65 V, un potencial de inversión catódico en -0.6 V y un potencial de cierre en -0.49 V en un proceso para 10 ciclos ^[63]. Para el posterior crecimiento de película polimérica se usó un potencial de inicio en 0.5 V, un potencial de inversión anódico en 1.65 V, un potencial de inversión catódico en 0.4 V y un potencial de cierre en 0.5 V, con velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ y un proceso de 20 ciclos, para la adición de los agentes dopantes, ceniza volante y clinker se agregó el 0,3% en peso respectivamente y se realizó el mismo proceso ^[64].

Esquema 1. Descripción para síntesis electroquímica de polianilina



2.2.2 Síntesis química

Los reactivos utilizados fueron reactivos analíticos JT Baker. Se realizó la disolución de anilina a 0.01 moles en 100 mL de HCl a 2M. Se adicionaron los agentes dopantes de ceniza volante y clinker, en variaciones de concentración de 10, 20 y 30%. Se adicionó lentamente 0.01 mol de persulfato de amonio como agente oxidante a la solución. El tiempo de reacción fue de 14 horas con el fin de realizar una polimerización completa. La temperatura del proceso se mantuvo a 5 °C con agitación constante. Una vez formado el precipitado, se filtró al vacío, y se lavó con agua destilada y acetona hasta decoloración de la solución filtrante. Finalmente se secó a temperatura ambiente ^[65].

Esquema 2. Descripción para la síntesis química de polianilina



2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLÍMEROS

2.3.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

El estudio espectroscópico se realizó en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con celda ATR (reflectancia total atenuada) a 31 scans y 2cm^{-1} de resolución, el cual se encuentra en la Escuela de Química de La Universidad Industrial de Santander.

Figura 9. Espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con celda ATR



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Tomada en el Laboratorio de Infrarrojo el 15 de Octubre de 2013.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico realizado a la síntesis electroquímica se realizó por microscopia electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico QUANTA FEG 650, utilizando las láminas de electrodeposición como soporte para el análisis microscópico. Para la síntesis química las muestras fueron pulverizadas con anterioridad para colocarlas en el soporte del equipo para su medición. Las condiciones analíticas del equipo fueron HV= 8.00-10.00 kV, magnificación: 10000x- 20000x y presión de vacío de 1.44 E-3 Pa.

Figura 10. Microscopio electrónico QUANTA FEG 650



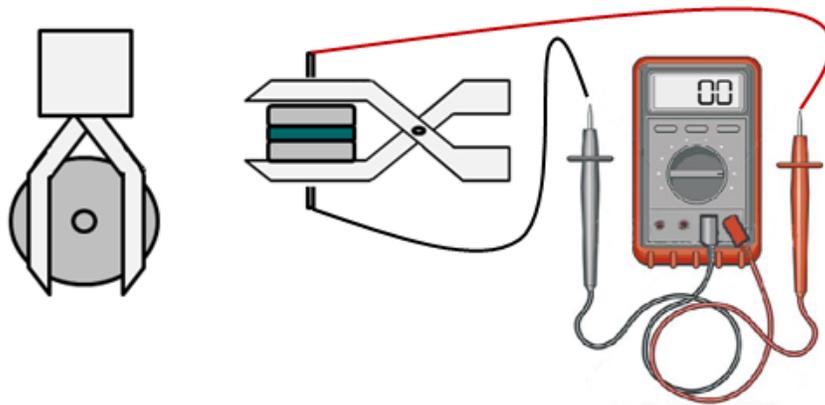
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Tomada en el Laboratorio de Infrarrojo el 24 de Octubre de 2013.

2.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS POLÍMEROS.

2.4.1 Resistividad

Las medidas de resistividad para el polímero y compuestos poliméricos obtenidos por síntesis química se realizaron mediante el método de dos puntas con un multímetro (Multímetro Digital DT9205A, Resistencia 200-200M Ω) realizando un montaje experimental para el mismo, las muestras se maceraron y se realizaron las pastillas con un diámetro de 1,2 cm y de grosor 0.1 cm con una prensa Carver a 15000 libras de presión, los electrodos fueron hechos de acero inoxidable en forma circular con un diámetro de 1.2 cm, grosor 0.1 cm, con conexiones en una de sus caras para conectar las terminales del multímetro. Las pastillas preparadas a partir de los compuestos sintetizados fueron situadas entre los dos electrodos y sujetadas con una pinza no conductora para mantener una presión constante entre los electrodos y la muestra y realizar la medida de resistividad (Ω).

Figura 11. Diagrama del montaje utilizado para a medición de resistividad



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Realizada el 19 de Noviembre del 2013.

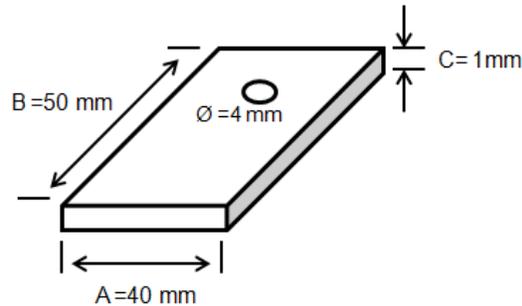
2.5 ENSAYOS DE CORROSIÓN

2.5.1 Tratamiento previo a las probetas

Las probetas utilizadas para las pruebas de corrosión consistían en un material de acero al carbono SAE-1020, las cuales fueron lijadas con lijas de papel (200, 400 y

600 unidades) y desengrasadas con acetona y sometidas a un baño de ultrasonido por 30 minutos. Las dimensiones de las probetas se muestran en la figura 12.

Figura 12. Dimensiones de probetas utilizadas para los enayos de corrosión



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Realizada el 19 de Noviembre del 2013.

La composición química porcentual de la lámina SAE-1020 empleada en esta investigación, puede ser observada a continuación:

Tabla 2. Composición química porcentual de la lámina SAE-1020 ^[66].

Composición en:	Fe	C	Mn	Si	P	S
Acero al carbono SAE-1020	99,01	0,20	0,45	0,25	0,04	0,05

2.5.2 Preparación de las pinturas

La pintura escogida fue la Hempadur Mastic 45880 marca Hempel color gris, la cual consistía en un recubrimiento epoxi de capa gruesa con aducto de poliamida. La relación de la mezcla para la preparación de la pintura equivalía a una relación 3:1 de pintura y catalizador, la cual corresponde a un 95% de la mezcla y el 5% al diluyente (thinner) conteniendo un 0.3% en peso del polímero o del polímero

dopado como inhibidor el cual se adicionó a la mezcla, el volumen total de la pintura fue de 200 ml.

2.5.3 Caracterización de las pinturas por FT-IR

Las pinturas modificadas con los compuestos poliméricos sintetizados y sin modificar fueron caracterizadas por espectroscopias infrarroja con celda ATR, al tener las mezclas preparadas, se pintaron dos capas de la pintura sobre un acetato, el cual se dejó un tiempo de secado de 5 días, luego se raspó con una espátula, el polvo recogido se maceró con un mortero de Agatha para tener un menor tamaño y analizar en el espectrómetro. El equipo utilizado corresponde al ya mencionado en la sección 2.2.3.2

2.5.4 Aplicación de las pinturas

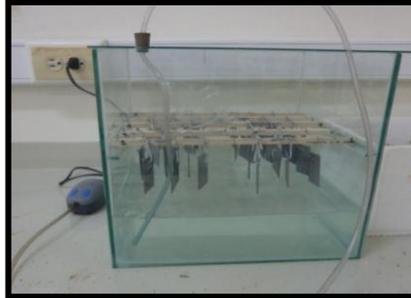
La aplicación de las pinturas en las probetas se realizó por inmersión hasta cubrir en totalidad la probeta, luego se aplicó otra capa con una brocha pequeña y se dejó un tiempo de secado de 5 días a temperatura ambiente. Este ensayo se hizo por triplicado preparando probetas con mezclas de:

- pintura y polianilina
- pintura y polianilina dopada con cenizas volantes
- pintura y polianilina dopada con clinker.

2.5.5 Preparación del medio corrosivo

El montaje para generar el medio de corrosión consistió en una cuba de vidrio de dimensiones 30 x 30 x 30 cm que contenía 8 litros de una solución de NaCl al 3.5% con un pH de 6,6, imitando la salinidad del agua de mar. Las probetas estuvieron sometidas a un ambiente salino por un tiempo total de 30 días.

Figura 13. Montaje de corrosión acelerada



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Tomada en el Laboratorio de especialización en Química Ambiental el 22 de Noviembre de 2013.

2.5.6 Evaluación de corrosión en el aspa

2.5.6.1 Condiciones generales

En un ensayo de corrosión realizado a probetas metálicas con recubrimiento de pintura epóxica mezclada con un polímero o con un polímero dopado en un ambiente corrosivo simulado, se producen cortes o roturas en el recubrimiento en los que crece la herrumbre, para esto se realizaron con cortes longitudinales en el revestimiento antes de someterse al ambiente salino y se observó si se produjo crecimiento de herrumbre, delaminación o desprendimiento de la pintura (ensayo del aspa - normativa ASTM D1654-08), como se observa en la figura 14.

Figura 14. Ensayo del aspa en probeta con recubrimiento



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Tomada en el Laboratorio de especialización en Química Ambiental el 22 de Noviembre de 2013.

2.5.6.2 Inspección visual

La inspección visual de las probetas se realizó con fotografías digitales de todas las probetas antes y después de someterse al ambiente corrosivo. Se fotografiaron las probetas con pintura con y sin polímero conductor y con el respectivo agente dopante.

2.5.6.3 Microscopia óptica

Las mediciones microscópicas se realizaron con un microscopio óptico Olympus BX41 con lentes Plan N 4x/0.10P y Ach N 10x/0.25P ubicado en el laboratorio del grupo de investigación en corrosión-GIC. Las medidas microscópicas fueron realizadas a cada una de las probetas para observar la formación de herrumbre en el aspa.

2.5.6.4 Norma ASTM D1654-08

Esta norma corresponde a la evaluación de la adherencia de un recubrimiento en un ensayo del aspa para un ambiente corrosivo. Luego de ser sometidas las probetas a 30 días en un ambiente salino, son lavadas con agua destilada a 40 °C, se secan y se separa la materia suelta por medio de una espátula en acero inoxidable. El raspado se realizó en los laterales del aspa con la espátula posicionada perpendicularmente a la superficie de la probeta y paralelamente a las líneas del aspa.

2.5.6.5 Norma ASTM G1-03

Para la determinación de la corrosión se utilizó la norma ASTM G1-03 la cual corresponde a la medición de corrosión por diferencia de peso. Las probetas fueron lavadas y raspadas en la zona del aspa, donde se presentó herrumbre, agrietamiento de la pintura y pérdida de la misma. La medición de corrosión se realizó con respecto a la velocidad de corrosión tomando unidades de milímetros por año (mpy), la velocidad de corrosión se determinó con la ecuación (2.1).

$$\text{Velocidad de corrosión} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (2.1)$$

Donde:

K= constante dependiendo de las unidades correspondientes

T= tiempo de exposición en horas

A= área en cm^2

W= Pérdida de peso en gramos

D= Densidad en g/cm^3

El valor de la constante K utilizada fue $8,75 \times 10^4$ la cual corresponde a unidades de milímetros por año (mpy), según la norma para la determinación de velocidad de corrosión. El tiempo de exposición fue de 720 horas, el área total de exposición fue de $11,5 \text{ cm}^2$ y la densidad del material de $7,86 \text{ g/cm}^3$.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS AGENTES DOPANTES

Los agentes dopantes (cenizas y clinker) se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X.

3.1.1 Análisis cualitativo

En el anexo A puede observarse los patrones de DRX obtenidos para las cenizas volantes y el clinker, en estos patrones se pueden apreciar las diferentes fases cristalinas encontradas para cada uno de los dopantes ^[67].

Para el caso de las cenizas volantes, en la tabla 3 se puede apreciar las fases mineralógicas y la posición de las reflexiones más intensas de cada fase.

Tabla 3. Fases minerales encontradas para la ceniza volante

Fase	Formula	2 θ (grados)	Intensidad
Cuarzo	SiO ₂	20,75; 26,53; 50,05 y 59,85	Alta
Mullita	Al(Al _{0,83} Si _{1,08} O _{4,85})	26,20; 16,34; 40,78	Alta
Berlinita	AlPO ₄	26,41	Baja
Magnetita	Fe ₃ O ₄	35,52	Baja
Hematita	Fe ₂ O ₃	33,14	Media
Rutilo	TiO ₂	27,08	Baja
Anatasa	TiO ₂	25,71	Baja

Fuente: HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander:

Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, 30 p.

Para el caso del clinker, en la tabla 4 se puede apreciar las fases mineralógicas y la posición de las reflexiones más intensas de cada fase ^[67].

Tabla 4. Fases minerales encontradas para el clinker

Fase	Formula	2 θ (grados)	Intensidad
Cuarzo	SiO ₂	20,84; 26,60; 50,06 y 59,88	Alta
Mullita	Al(Al _{1.27} Si _{0.73} O _{4.9})	16,37; 35,08; 36,89	Alta
Crsitobalita	SiO ₂	21,65	Baja
Espinela	(Mg _{0.75} Al _{0.25})(Al _{0.875} Mg _{0.125}) ₂ O ₄	36,63	Media
Hematita	Fe ₂ O ₃	33,22	Media
Rutilo	TiO ₂	27,48	Baja
Calcita	Ca(CO ₃)	29,42	Baja
Cordierita	Mg ₂ (Al ₄ Si ₅ O ₁₈)	10,40	Baja

Fuente: HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, 31 p.

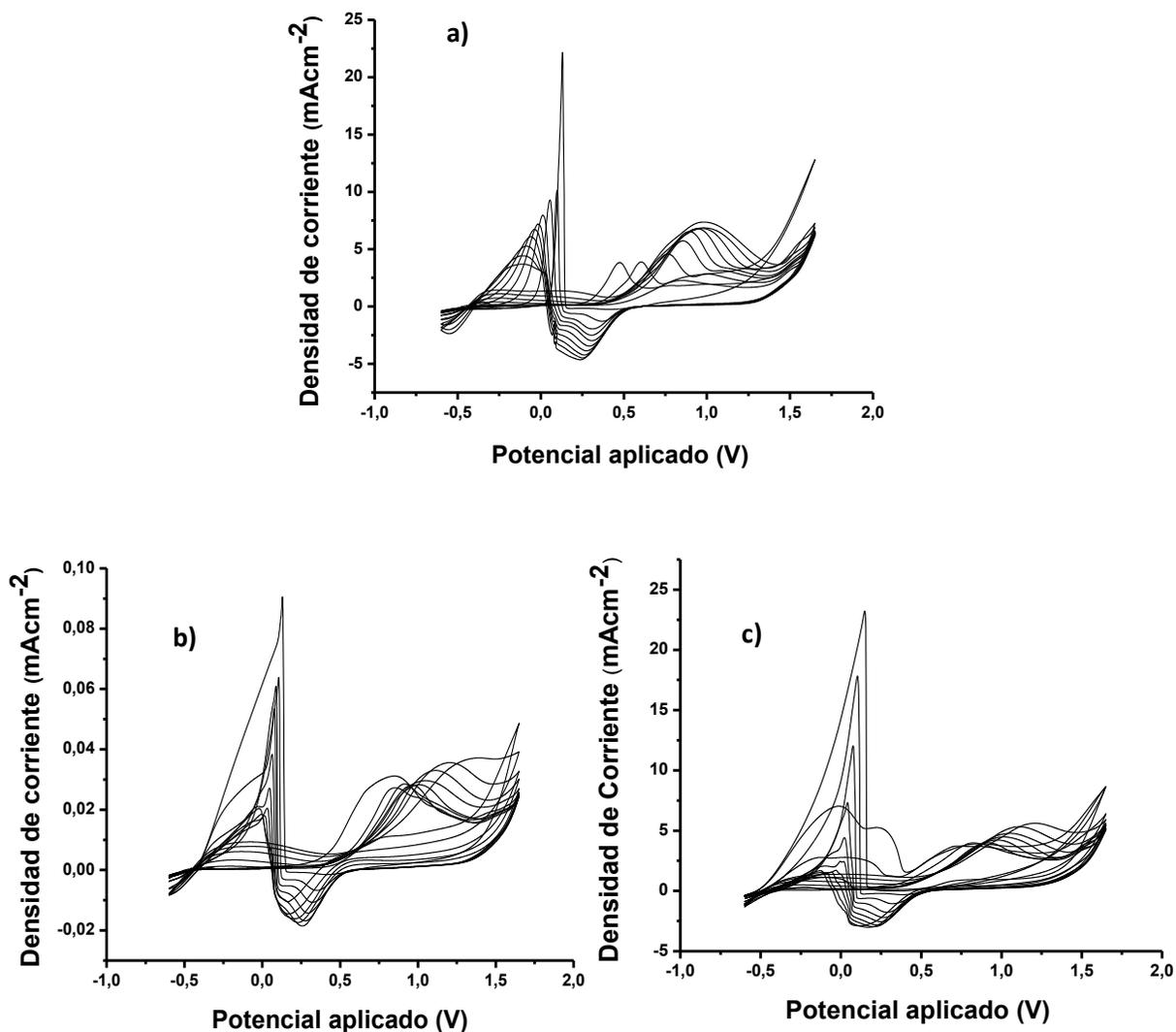
3.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS

3.2.1 Síntesis electroquímica

Las películas de PANi, PANi/CV y PANi/Ck fueron sintetizadas sobre el electrodo de acero al carbono usando la técnica de voltamperometría cíclica en solución 0,3 M de ácido oxálico contenido en 0,1 M de anilina y en presencia de las CV y Ck en suspensión. En los primeros ciclos se realizó un barrido de potencial en un rango desde -0,49 a 1,65 V en solución de ácido oxálico, anilina y dopantes, como se muestra en la figura 15.

Como puede verse en los primeros ciclos, el pico de oxidación/pasivación puede ser observado aproximadamente a 0,12 V en todos los casos. El proceso de pasivación consta de la formación de complejos de oxalato de hierro (II) insoluble ^[64]. Esta parte del proceso es de gran importancia, debido a que el complejo formado favorece la polimerización a potenciales más bajos. Este pico de oxidación/pasivación del complejo va en decrecimiento, ya que a medida que la capa polimérica se hace más gruesa disminuye el contacto entre la superficie del electrodo y la solución de ácido oxálico, disminuyendo la formación de compuestos ferricos.

Figura 15. Voltamperograma cíclico registrado sobre acero al carbono a 20 mVs^{-1} 10 ciclos. a) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico. b) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico + 0,3% p/p de Cenizas. c) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico + 0,3% p/p de Clinker

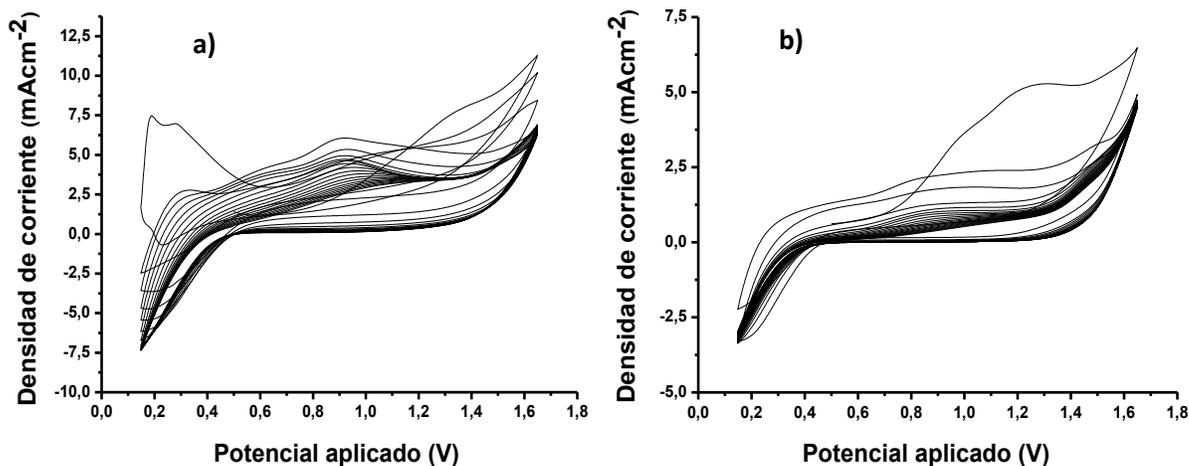


Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Voltamperogramas tomados en AUTOLAB con software NOVA 1.8 y módulo PGSTAT 302N en el PTG.

En la figura 15a, el pico de oxidación para el recubrimiento polimérico es observado a $\sim 0,75 \text{ V}$. a $\sim 0,25 \text{ V}$ se observa el pico de reducción de la PANi. Para

el caso PAni/CV el pico de oxidación del recubrimiento polimérico de PAni/CV puede ser observado a $\sim 0,81$ V. Posteriormente este valor comenzó a incrementar continuamente debido a la evolución del medio. A su vez, los picos observados a 0,25 V pueden ser atribuidos a la reducción del recubrimiento polimérico de PAni/CV. En ambos casos se logró observar un ligero corrimiento en el pico de oxidación de la anilina, para el caso del recubrimiento PAni/Ck su valor de oxidación fue de $\sim 0,87$ V, ya que al que cambiar el agente dopante se presenta un cambio en la electroactividad del sistema al variar las concentraciones de las fases mineralógicas, aunque no presentó variaciones en el pico de reducción.

Figura 16. Crecimiento polimérico sobre acero al carbono a 20 mVs^{-1} 20 ciclos. a) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico + 0,3% p/p de Cenizas. b) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico + 0,3% p/p de Clinker



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Voltamperogramas tomados en AUTOLAB con software NOVA 1.8 y módulo PGSTAT 302N en el PTG.

Para la figura 16a y 16 b se observa el crecimiento del recubrimiento polimérico a 20 ciclos con potenciales anódicos bajo barrido de potenciales en un rango de 0,5 a 1,65 V y una velocidad de barrido a 20 mVs^{-1} . En este rango de potencial ocurre

únicamente la oxidación del recubrimiento polimérico por ende la formación de la emeraldina base.

3.2.2 Síntesis química

La síntesis química se realizó satisfactoriamente como se describió en la parte experimental.

Esquema 3. Síntesis química del polímero conductor.

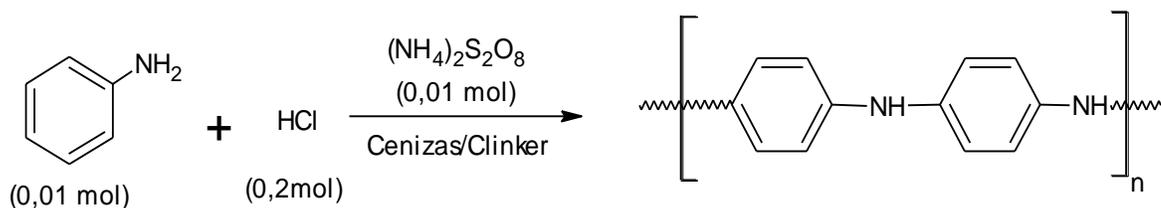


Tabla 5. Producto obtenido para la síntesis de polianilina dopada con clinker

% en peso de dopante	Gramos del producto obtenido
10	9,8803
20	19,8484
30	29,4821

Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J Moya. Realizada el 17 de Diciembre de 2013

Tabla 6. Producto obtenido para la síntesis de polianilina dopada con cenizas volantes

% en peso de dopante	Gramos del producto obtenido
10	12,0635
20	22,6662
30	32,6359

Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Realizada el 17 de Diciembre de 2013

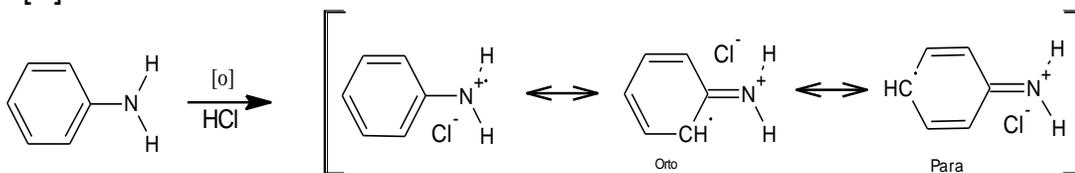
En la tabla 5 y 6, se ogra observar la cantidad de compuesto polimerico obtenido luego de sintetizarse por síntesis química oxidativa.

En la figura 17 se muestra el posible mecanismo de reacción para la obtención del polímero conductor, PAni. El primer paso en la polimerización es la formación del catión radical de anilina (iniciación, paso A), este es descrito como el producto oxidado del monómero neutral anilina ($-\text{NH}_2^+$) aunque más de la anilina puede presentarse como ion anilinio ($-\text{NH}_3^+$). El catión radical tiene varias formas de resonancia. La forma de resonancia en la cual el radical se encuentra en el nitrógeno y en la posición para son más probables de reaccionar en una reacción de acoplamiento, este producto por medio de un proceso de rearomatización (paso B) llega a su estado neutral ^[68]. Las especies en donde el radical se encuentra en la posición orto no poseen gran probabilidad de reacción, esto se debe a la repulsión electrostática de los grupos aminos cargados positivamente. Sin embargo, el radical en la posición orto es más frecuente. Por lo tanto, es más posible que pudiera ocurrir en el crecimiento de cadena, cuyo producto interrumpe la conductividad de la polianilina formada.

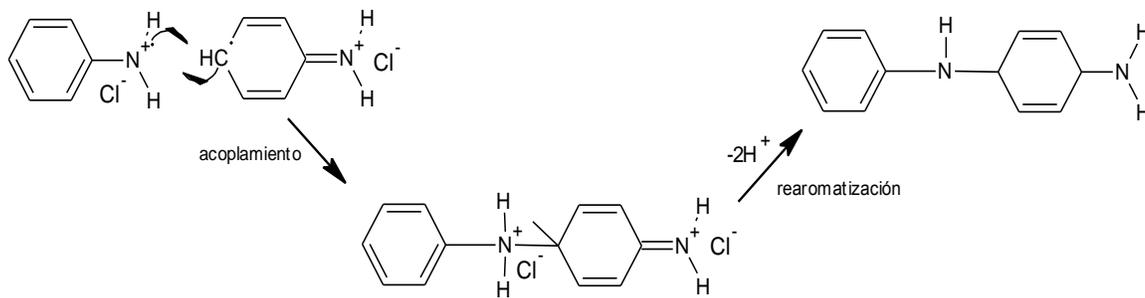
La propagación de la cadena (paso C) requiere la oxidación del oligómero a la forma de catión radical, el cual es deslocalizado sobre la unidad de anilina al final de la cadena. Esto produce futuras reacciones de acoplamiento químico entre los cationes radicales para el crecimiento de la cadena. El dopaje por oxidación (paso D) del polímero a la forma electroconductora ocurre a lo largo con el crecimiento de la cadena. La estructura resultante es un catión radical (polaron), el cual es deslocalizado sobre el polímero. Un polaron es un tipo de “defecto electrónico” que ocurre dentro de los orbitales π de la cadena del polímero y son los acarreadores de carga responsables de la alta conductividad de la polianilina ^[69].

Figura 17. Mecanismos de reacción para la formación de PANi por oxidación química oxidativa^[69]

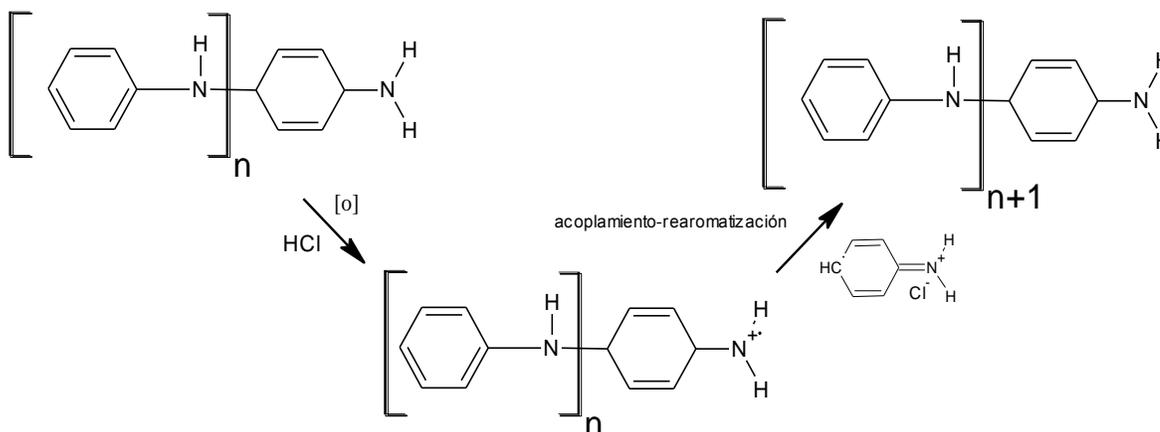
[A] Iniciación



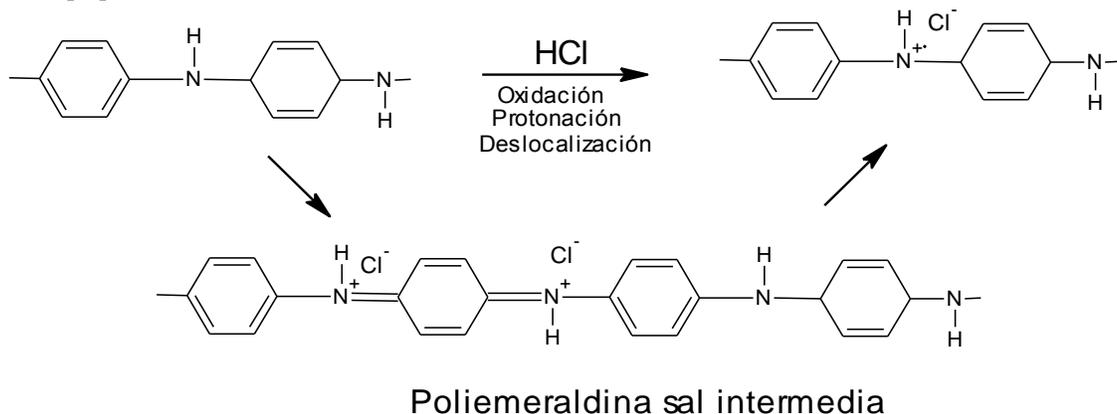
[B] Acoplamiento



[C] Propagación de la cadena



[D] Formación de la emeraldina base



3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLÍMEROS

3.3.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En los anexos D, E, se muestran los espectros infrarrojos para el PANi dopado y sin dopar sintetizado electroquímicamente. Mientras que en los anexos F, G, pueden ser observados los espectros infrarrojos del polímero correspondiente a la síntesis química. En ambos casos se logró identificar que las bandas de absorción significativas se mantienen inalteradas, aunque las intensidades de los mismos difieren en gran magnitud. Con base en el análisis anterior, las bandas de absorción son:

Los picos característicos observados en el espectro corresponden a estiramientos asimétricos de compuestos CH del anillo aromático de la polianilina con un valor teórico de 3400 a 2400 cm^{-1} , aunque a su vez en este rango suele ser observado la tensión N-H de anilina. El segundo grupo de señales, pertenece a los armónicos que presentan las posiciones de los sustituyentes en un grupo aromático, para este caso las posiciones analizadas corresponden a una orientación *-para* con un rango de valores de 2100 a 1700 cm^{-1} [70].

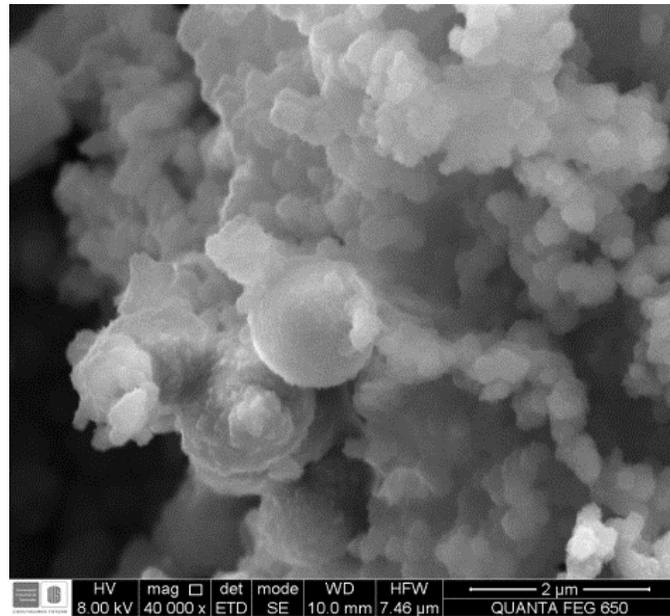
Las señales analizadas del tercer grupo podrían pertenecer a los compuestos C=C del anillo aromático con un intervalo teórico de 1580 a 1600 cm^{-1} , también los grupos C=N con valores teóricos $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ [71] y el grupo NH con un valor teórico de flexión 1600-1500 cm^{-1} , lo cual es característico del estado de oxidación de la emeraldina sal. La cuarta señal hace referencia al grupo C-N con un valor teórico $\sim 1285 \text{ cm}^{-1}$, a causa que el producto polimerizado es la polianilina oxidada (emeraldina base) se obtienen los dos grupos CN los cuales tienen enlace sencillo y el otro un enlace doble [72]. Las señales entre 1060 a 400 cm^{-1} indican la presencia de los grupos Si-O y Al-O de los minerales característicos de ambos dopantes. En esta zona pueden ser observadas diferentes mezclas PAni-Dopante con variaciones en intensidad y desplazamiento debido a la presencia de óxidos metálicos en las CV y el Ck.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las mediciones de SEM para la síntesis electroquímica se realizaron con aumentos diferentes de 10000x, para el compositos de polianilina y Ck y de 20000x y 40000x para el composito de polianilina y CV. En la figura 18 se observa la micrografía de polianilina con CV con aumentos de 20000x y 40000x de la cual se pueden notar aglomeraciones pertenecientes a la polianilina y se observan partículas (cenoesferas) [73] esféricas pertenecientes a las CV.

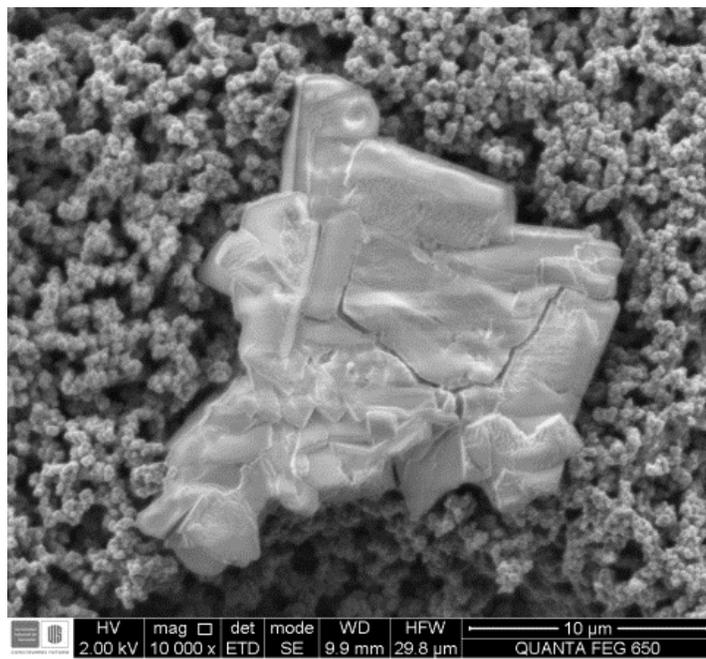
En la figura 19 se observa la micrografía perteneciente al composito realizado de polianilina y CK con un aumento de 10000x de la cual se pueden notar aglomeraciones de la polianilina y partículas irregulares que pertenecen al agente dopante [74].

Figura 18. Imágenes SEM de compositos de polianilina dopada con cenizas volantes



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Figura 19. Imágenes SEM de compositos de polianilina dopada con clinker

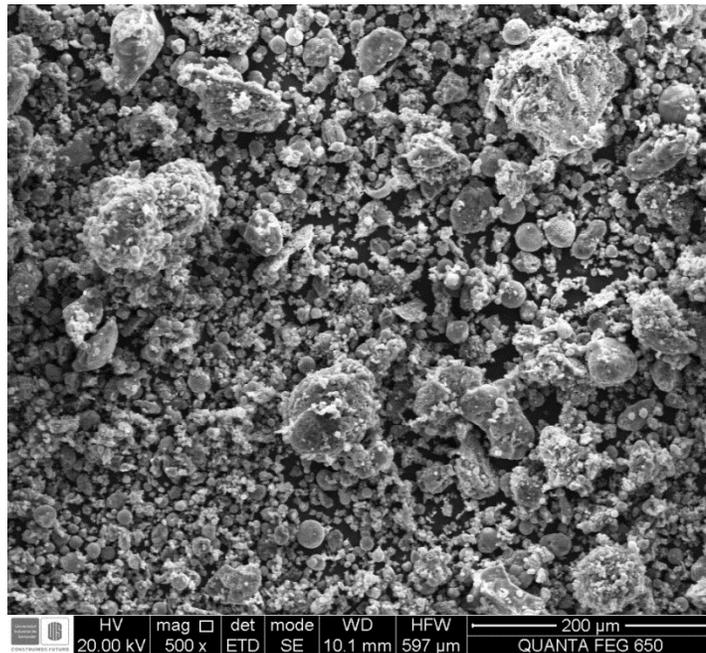


Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Por otra parte, la imágenes de SEM tomadas para algunos polímeros obtenidos por síntesis química a 500x son mostradas en la figura 20 y 21, correspondientes al PANi dopada con ceniza volante al 20% y PANi dopada con clinker al 30%.

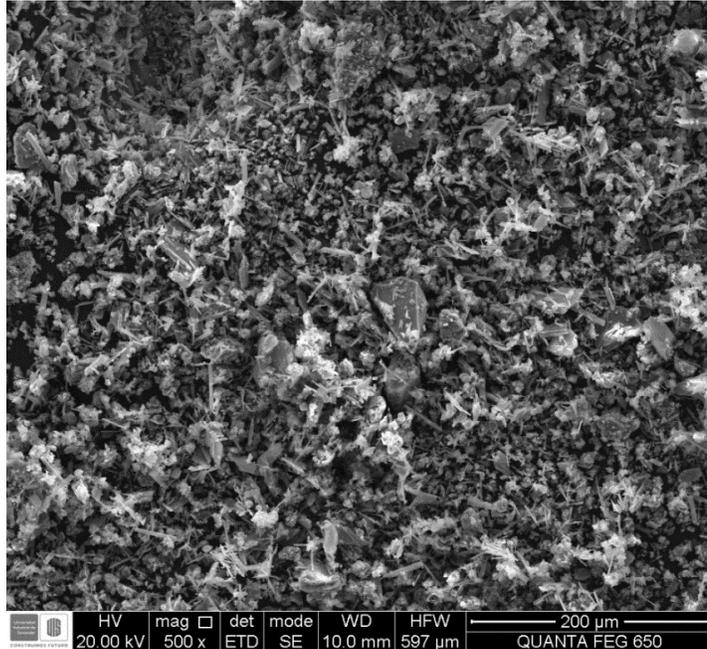
Al igual que para la síntesis electroquímica, puede observarse que las cenizas poseen forma de cenoesferas, mientras que para el clinker la forma de la partícula es irregular. En los Anexos K, L, M, N, Ñ y O se puede apreciar que al aumentar la concentración de dopante, las partículas poseen mayor definición y forma.

Figura 20. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con ceniza volante al 20%



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Figura 21. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con clinker al 20%



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

3.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS POLÍMEROS.

Los valores de conductividad para la síntesis de los polímeros dopados obtenidos por síntesis química se obtuvieron mediante fórmulas reemplazando los valores de resistencia obtenidos, como se describió en la parte experimental.

Para un cierto volumen la resistencia R viene dada por la distancia (l) entre las dos puntas de medición de resistencia, su área (A) y un valor de resistividad (ρ) característico para cada compuesto, esto se observa en la ecuación (3.1).

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (3.1)$$

Debido a que las muestras fueron prensadas en forma de pastillas circulares, se aplica la fórmula para la determinación del área de un círculo como se muestra en la ecuación (3.2).

$$A_{cilindro} = \pi r^2 \quad (3.2)$$

Al simplificar la ecuación (3.2) en la ecuación (3.3) se obtiene:

$$R = \rho \left(\frac{l}{\pi r^2} \right) \quad (3.3)$$

Despejando la resistividad (ρ) se obtienen valores de unidades de Ωcm y al hallar su valor inverso se determina el valor de conductividad eléctrica con unidades de Scm^{-1} .

Cálculos:

$$\rho = R \left(\frac{\pi r^2}{l} \right)$$

$$\rho = 104 \Omega \left(\frac{\pi (0,6\text{cm})^2}{0,1\text{cm}} \right)$$

$$\rho = 1176,209 \Omega\text{cm}$$

$$K = \frac{1}{\rho} = 8,50E - 04$$

Los valores obtenidos para las muestras se muestran en la tabla 4.

Tabla 7. Valores de conductividad obtenidos para los agentes dopantes y compuestos poliméricos obtenidos por síntesis química.

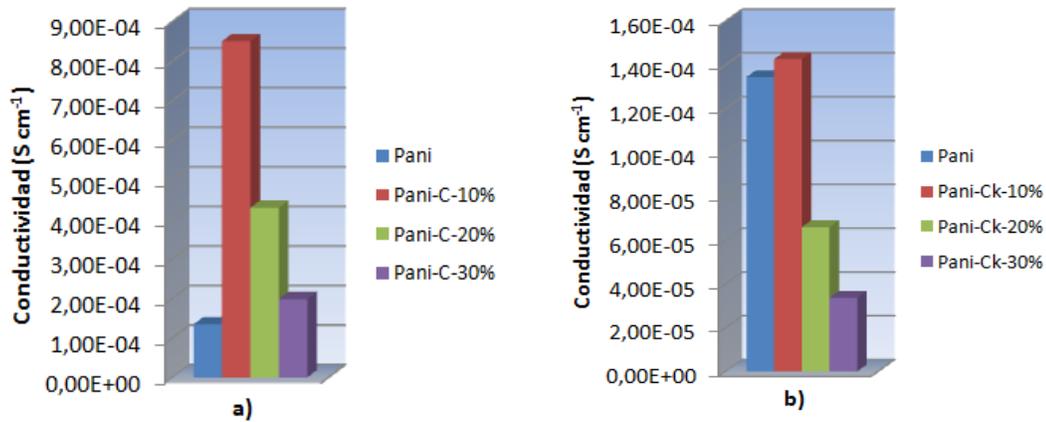
Mezcla	Dopante (%)	Resistencia (Ω)	Resistividad (Ω cm)	Conductividad (S cm^{-1})
Ceniza natural		15031	$1,7 \times 10^5$	5,88E-06
Cenizas	10	104	1176,209	8,50E-04
	20	206	2329,798	4,29E-04

	30	446	5044,126	1,98E-04
Clinker natural		132629	1,5x10 ⁶	6,67E-07
Clinker	10	620	7012,014	1,43E-04
	20	1342	15177,617	6,59E-05
	30	2630	29744,511	3,36E-05
Sin dopante		658	7441,783	1,34E-04

Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya

La PANi dopada con cenizas presentó valores de conductividad mayores al de la polianilina sin dopar, lo que demuestra que se mejoró el paso de electrones entre las bandas de valencia y de conducción, sin embargo se observó que al aumentar la concentración de dopante la conductividad disminuyó, ya que al aumentar la concentración del dopante se bloquea el camino de conducción a causa de la formación de islas de cargas, disminuyendo los valores de conductividad. Para la polianilina dopada con clinker se observó el mismo fenómeno de disminución de conductividad al aumentar la concentración del dopante, sin embargo también se pudo observar que existe un valor límite de concentración de dopante para la cual la conductividad disminuye a valores menores que los del polímero sin dopar, lo que indica que al pasar el punto límite (>10%) se necesita mayor energía para el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Figura 22. Conductividad de PANi dopada con a) cenizas b) clinker



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PINTURAS POR FT-IR

En los anexos H, I, J se comparan los espectros de la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel junto con las distintas modificaciones realizadas a la pintura al adicionarse los revestimientos orgánicos, tales como, el polímero conductor modificado y sin modificar.

Se observa que en cada caso la adición del revestimiento orgánico (PANi y compuestos de PANi) no afecta la composición de la pintura base, ya que las principales bandas de absorción se mantienen intactas. Esto puede presentarse debido a que las cantidades añadidas del revestimiento son insignificativamente pequeñas para ser apreciadas en el espectro. Por otra parte, la poliamida presente en la pintura puede estar solapando algunas bandas del polímero conductor, pero al observarse con detalle las bandas pertenecientes a la pintura con el polímero conductor están mejor definidas, en comparación a la pintura sola. Finalmente, Con base a la naturaleza epoxi de la pintura empleada en esta investigación, las bandas de absorción son mostradas en la tabla 8.

Tabla 8. Bandas de absorción significativas para la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel ^[75]

Banda de Absorción	Número de Onda [$\nu=cm^{-1}$]	Asignación
C-H	2924, 2855	Tensión asimétrica y simétrica del grupo C-H
	1508, 1459	Flexión asimétrica y simétrica del grupo C-H
	829	Flexión del anillo aromático
C=C (Ar)	1607	Tensión del anillo aromático
C-O-C (Ar)	1242	Tensión de un éter aromático
C=O	1647	Estiramiento del grupo C=O perteneciente a una amida

Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya

3.6 ENSAYOS DE CORROSIÓN

3.6.1 Condiciones generales

3.6.1.1 Inspección visual y normativa ASTM D1654-08

Tabla 9. Imágenes tomadas al aspa y raspado final para las probetas sometidas al medio corrosivo.

	0 horas	168 horas	336 horas	504 horas	720 horas	Raspado final
Pintura						
Pintura + PAni						



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya.

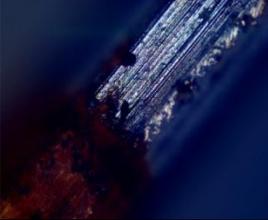
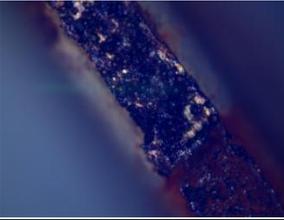
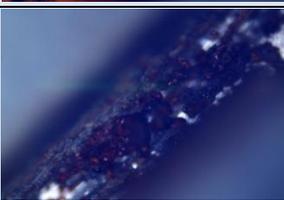
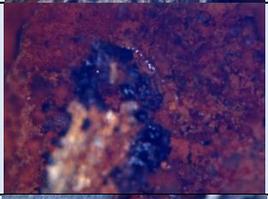
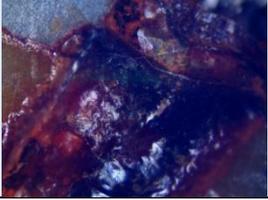
En estas fotografías se puede observar que en la pintura Hempel, en la mezcla de la pintura con el polímero y las mezclas del polímero dopado aparece herrumbre alrededor del asa, tras transcurrir varios días de ensayo. Se observan manchas en el recubrimiento de la pintura, el cual no interfiere en la pérdida de peso del metal, estas manchas se retiraron en el lavado final.

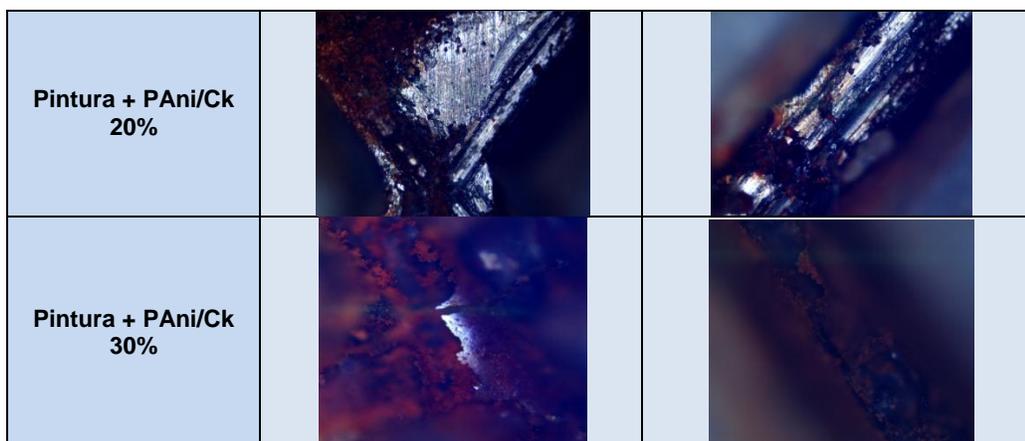
Se logra observar en el raspado de las láminas el desprendimiento de pintura debido a su pérdida de adherencia a causa de la corrosión presentada entre la lámina y el revestimiento. La formación de herrumbre debajo del revestimiento se

observa en las imágenes de raspado final aunque la pérdida de peso de las láminas se determinará con la velocidad de corrosión mostrada más adelante.

3.6.1.2 Microscopía óptica

Tabla 10. Micrografías tomadas al aspa luego de terminar el proceso de corrosión en ambiente marino

	Micrografías			
Pintura				
Pintura + PAni				
Pintura + PAni/CV 10%				
Pintura + PAni/CV 20%				
Pintura + PAni/CV 30%				
Pintura + PAni/Ck 10%				



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Fotografías tomadas en el Olympus BX41 en GIC

Con la inspección del recubrimiento mediante microscopía óptica se pudo observar la irregularidad de la superficie metálica y los fallos para la formación de corrosión localizada. Mediante esta técnica se logró observar con mayor detalle la formación de herrumbre sobre la superficie expuesta, aunque si se detalla cuidadosamente se puede notar zonas muy corroídas y zonas donde el ataque del ambiente marino, fue mínimo. Esto se puede presentar, ya que al encontrarse la probeta de estudio en una zona de salpicadura, donde la solubilidad de O_2 es alta y por ende la velocidad de corrosión, no existe un control mínimo anódico, catódico y de resistencia, por lo que se presentó un tipo de corrosión generalizada y no localizada.

3.6.2 Evaluación de la corrosión

3.6.2.1 Normativa ASTM G1-03

Las velocidades de corrosión para las mezclas de polímeros sintetizados se realizaron teniendo en cuenta la norma ASTM G1-03 descrito en la parte experimental.

Para la realización de los cálculos la diferencia de peso correspondió al peso inicial al comenzar la evaluación en el aspa antes de hacer contacto con el medio

corrosivo y el peso final al terminar la exposición al ambiente salino y el raspado de las probetas.

Los cálculos para la velocidad de corrosión se observa en la ecuación (2.1)

$$\text{Velocidad de corrosión} = (K \times W)/(A \times T \times D)$$

$$\text{Velocidad de corrosión} = (8,75 \times 10^4 \times 0,3096)/(11,5 \text{ cm}^2 \times 720 \text{ hr} \times 7,86 \text{ g/cm}^3)$$

$$\text{Velocidad de corrosión} = 0,4163 \text{ mpy}$$

Los valores de velocidad de corrosión se presentan en la tabla 8

Tabla 11. Velocidades de corrosión

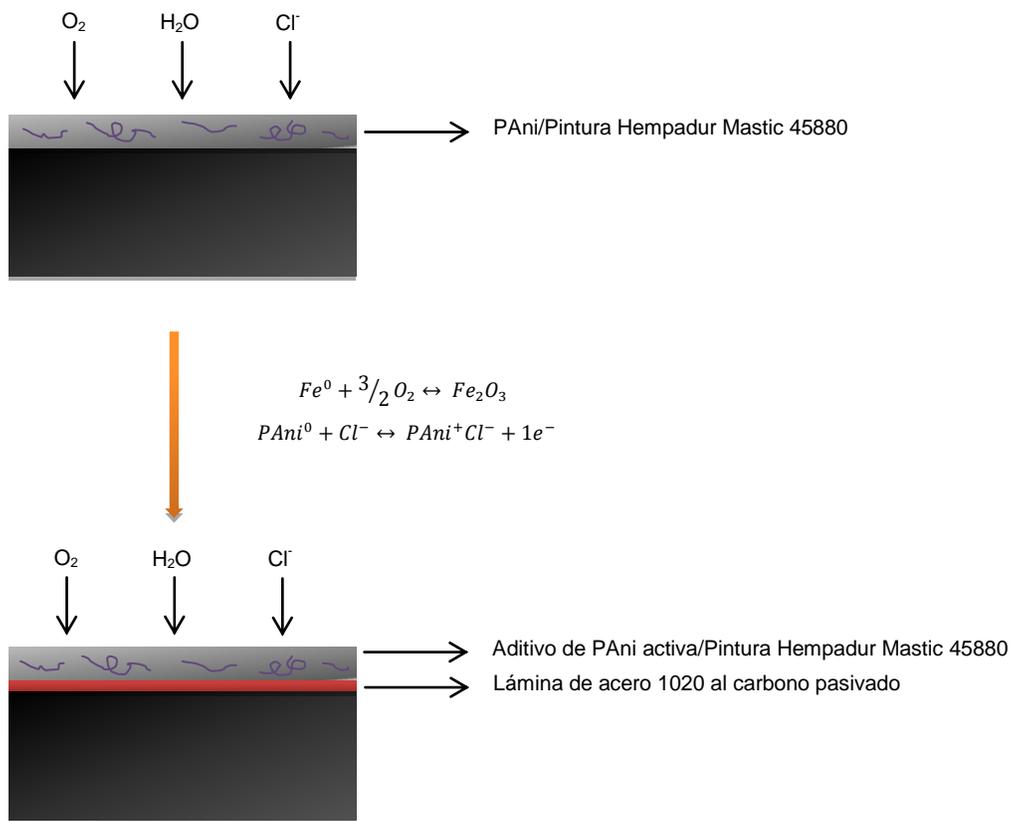
	Peso inicial (g)	Peso final con raspado (g)	Pérdida de peso (g)	Vel. De corrosión (mpy)
Pintura	14.9141	14.6847	0.2294	0.3084
Pintura + PAni	12.5336	12.3317	0.2019	0.2715
Pintura + PAni [Ceniza 10%]	13.4229	13.3339	0.0890	0.1197
Pintura + PAni [Ceniza 20%]	13.7713	13.6135	0.1578	0.2122
Pintura + PAni [Ceniza 30%]	14.2462	14.0628	0.1834	0.2466
Pintura + PAni [Clinker 10%]	12.9455	12.7495	0.1960	0.2635
Pintura + PAni [Clinker 20%]	13.3707	13.1483	0.2224	0.2990
Pintura + PAni [Clinker 30%]	13.9942	13.7698	0.2244	0.3018

Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya

Con la velocidad de corrosión determinada para cada probeta, se observó que los valores de velocidad de corrosión son más bajos a medida que los valores de conductividad para las mezclas de polímeros con los dopantes aumentan. Para el caso de PANi/CV al 10%, puede observarse que en la tabla 4 este posee un valor de conductividad alto, con respecto a las demás concentraciones y al calcularse la velocidad de corrosión presenta un valor bajo, por lo que indica que a mejor conductividad del revestimiento orgánico, mejor es la protección contra la corrosión, ya que a mayor conductividad del compuesto polimérico adicionado a la pintura aumenta la adherencia de la pintura con la superficie metálica.

Por otra parte, para el caso PANi/Ck al 20 y 30%, donde los valores de conductividad son bajos (valores mostrados en la tabla 4), la velocidad de corrosión es alta. Este fenómeno, puede ser posible ya que al mejorarse la conductividad del polímero este reaccionara fácilmente con el anión Cl^- , y por ende el cloruro no atacara severamente la lámina, existiendo mayor protección (figura 23).

Figura 23. Representación esquemática del mecanismo de protección [76]



En la figura 23, se observa un mecanismo planteado con base a los valores de velocidad de corrosión obtenidos. En el aspa realizado con el fin de evaluar la corrosión deja expuesta la superficie metálica quien pasivará por mecanismos electroquímicos mencionados con anterioridad. Pero en este caso, el inhibidor polimérico adicionado a la pintura es quien reaccionará con el Cl^- , debido a su facilidad de donar e^- reflejada en su conductividad. Por lo que el proceso de corrosión se verá inhibido en un cierto porcentaje.

4. CONCLUSIONES

Los compuesto PAni/Ck y PAni/CV fueron sintetizados satisfactoriamente mediante síntesis electroquímica, los voltamperogramas cíclicos muestran que en presencia de los minerales existe un aumento en la electroactividad del sistema.

La síntesis química de los compuestos PAni/Ck y PAni/CV es un procedimiento efectivo y de bajo costo, que permite obtener materiales estables y viables, con gran potencial de aplicabilidad.

La morfología de los polímeros sintetizados electroquímicamente y químicamente, mostró la presencia de la cenizas, partícula esféricas, y del Clinker, partículas irregulares, en el compuesto polimérico.

Las cenizas volantes y el Clinker son menos conductoras en comparación al polímero modificado y sin modificar.

La conductividad del compuesto PAni/CV aumenta gradualmente, conforme disminuye la concentración del mineral.

La conductividad del PAni sin dopar es mayor en comparación con la de los compuestos PAni/Ck al 20 y 30%.

La conductividad del compuesto PAni/CV al 10, 20 y 30% es mayor en comparación con el PAni sin dopar.

La mayor conductividad para el compuesto PAni/CV se encuentra en un grado de dopaje de 10%, para el cual se obtuvo un valor de $\sigma = 8,50E-04$ S/cm.

La mayor conductividad para el compuesto PAni/Ck aparece a un grado de dopaje de 10%, para el cual se obtuvo un valor de $\sigma = 1,43E-04$ S/cm.

Existe un valor máximo en la concentración de dopante a partir del cual la conductividad eléctrica disminuye, debido a una localización excesiva de la carga dentro de la estructura polimérica.

El espectro infrarrojo de las pinturas preparadas con los diferentes revestimientos orgánicos, mostró que estos no afectan la composición de la pintura base, por lo que solo se observa bandas correspondientes a su naturaleza epoxi.

Los procesos de corrosión generados en el aspa provocan una disminución en la adherencia entre la superficie de la lámina y la pintura.

Las probetas de acero al carbono recubiertas, se localizaron de tal manera que existiese una zona de salpicadura, por lo que la corrosión fue generalizada, ya que no existe control anódico, catódico y de resistencia.

La conductividad del polímero afecta la velocidad de corrosión. Conforme aumenta la conductividad de los compuestos PAni/CV y PAni/Ck, la velocidad de corrosión disminuye.

La mejor protección contra la corrosión se presentó en pinturas con revestimientos orgánicos PAni/CV 10% y PAni/Ck 10%. Con valores de velocidad de corrosión de 0.1197 y 0.2635 mm por año, respectivamente.

RECOMENDACIONES

Encontrar un electrolito soporte que interaccione mejor con los dopantes y permita la polimerización efectiva sin dañar el electrodo de trabajo (acero al carbono).

Caracterizar la resistencia eléctrica del recubrimiento polimérico obtenido de la síntesis electroquímica mediante impedancia electroquímica.

Caracterizar la resistencia eléctrica del polímero obtenido por síntesis química mediante impedancia electroquímica.

Caracterizar mediante la técnica de difracción de rayos X, los polímeros sintetizados químicamente.

Sintetizar el polímero con las fases mineralógicas de mayor proporción presentes en el clinker y las cenizas volantes, para comparar las variaciones de conductividad y cómo afectan estos en los ensayos de corrosión.

Determinar el peso molecular del PANi por espectrometría de masas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BILURBINA ALTER, Luis; LIESA MESTRES, Francisco y IRIBARREN LACO, José Ignacio. Corrosión y protección. 1 ed. Barcelona: Ediciones UPC, 2003. p. 23-28

[2] OTERO HUERTA, Enrique. Corrosión y degradación de materiales. 2 ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2012. p. 20-22

[3] ARMELIN, Elaine, *et al.* Paint formulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. En: Prog. Org. Coat. Abril, 2007. Vol. 59, p. 46-52

[4] ALEMÁN, C., *et al.* Conducting polymers: Influence on the anticorrosive properties of marine paints. En: Ciencias Marinas. 2006. Vol. 32, no. 22, p. 361-368

[5] GARCÍA MORENO, Gregorio. Semiconductores orgánicos pi-conjugados en tiofeno un estudio teórico. Tesis Doctoral. Jaén: Universidad de Jaén, Facultad de Ciencias experimentales, Departamento de Química, Física y Analítica, 2012, 10 p.

[6] SHIRAKAWA, Hideki, *et al.* The electronic structures of fluorinated polyacetylenes. A design of new organic polymer alternatives to polyacetylene. En: Synth. Met. Abril, 1980. Vol. 1, p. 321-327

[7] SHIRAKAWA, Hideki, *et al.* Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of polyacetylene, (CH)_x. En: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. Vol. 16, p. 578-580

- [8] CARRILLO RAMIRO, Isabel. Polímeros conductores de polifurano. Síntesis y caracterización electroquímica, estructura y morfología. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Química, Departamento de Química, 1996, p.
- [9] CHIANG, Jin-Chih y MCDIARMID, Alan G. Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. En: Synth. Met. Febrero, 1986. Vol. 13, p. 193-205
- [10] GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. y TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. En: Synth. Met. Junio, 1990. Vol. 36, p. 139-182
- [11] ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P. J. y MONKMAN, A. P. Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperatures. En: Synth. Met. Enero, 1996. Vol. 76, p. 157-160
- [12] Synthetic organic electrochemistry, Universidad de Oxford. [En línea]. [12 de Diciembre de 2013]. Disponible en: (<http://soe.chem.ox.ac.uk/>)
- [13] SAZOU, Dimitra y GEORGOLIOS, Christos. Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. En: J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 429, p. 81-93
- [14] SVANHOLM, Ulla y PARKER, Vernon D. Relative diffusion coefficients of aromatic cations and aromatic compounds. Justification for directly equating voltammetric potentials to formal potentials. En: J. Chem. Soc. 1975. No. 7, p. 755-757
- [15] EVANS, Dennis H., *et al.* Cyclic Voltammetry. En: J. Chem. Educ. Abril, 1983. Vol. 60, no. 4, p. 290

- [16] KISSINGER, Peter T. y HEINEMAN, William R. Cyclic Voltammetry. En: J. Chem. Educ. Septiembre, 1983. Vol. 60, 702 p.
- [17] WANG, Joseph. In Analytical electrochemistry. 3 ed. New Jersey: Wiley-VCH, 2006. 84 p.
- [18] STEJSKAL, J. y GILBERT, R. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. En: Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74, no. 5, p. 857-867
- [19] VIVEKANANDAN, J., *et al.* Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. En: Archives of Applied Science Research. 2011. Vol 3, no. 6, p. 147-153
- [20] PETERSEN, Marie Louise. Anti-corrosive paint systems based on conducting polymers. Tesis de Maestría de ciencias en ingeniería. Denmark: Technical University of Denmark. 2006. 3 p.
- [21] MCCALL, R., *et al.* Photoexcitations in pernigraniline: Ring-torsional polarons and bond-order solitons. En: Phys. Rev. Lett. Febrero 24, 1992. Vol. 68, p. 1184-1187
- [22] ROJAS M., Cesar y HERRERA, J. Bandas de energía, origen y consecuencias. En: Lat. Am. J. Phys. Educ. Septiembre, 2007. Vol. 1, no. 1, p. 89-94
- [23] CASANOVAS, J. y ALEMÁN, C. Introducción a la ciencia de los materiales. Barcelona: Editorial Cálamo, 2002. p. 241-249

[24] BREDAS, Jean Luc y STREET, G. Bryan. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. En: Acc. Chem. Res. Octubre, 1985. Vol. 18, no. 10, p. 309-315.

[25] FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, Ana y PALOMO, Angél. Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos. En: Rev. Ing. Constr. Diciembre, 2009. Vol. 24, no.3, p. 213-232

[26] CRUZ, Alonso y De LUXÁN, Pilar. Aplicaciones de las cenizas volantes en el campo de la construcción: experiencia española. Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, 1995. ISBN 8460533190, 9788460533191. p. 12-50

[27] BENAVIDES, P. A y MENDOZA, E. Síntesis de Zeolitas a partir de cenizas de carbón provenientes de la combustión de la termoeléctrica de Zipaquirá. Tesis de grado Ingeniero Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Química, 2007. 19 p.

[28] KOTADIYA, Nilesh Chandulal. Identification of Clinker Formation in Power Station Boilers – CFD Based Approach. Tesis de maestría en ingeniería. Australia: Curtin University of Technology. Departamento de Ingeniería Química, 2010, p. 14-15

[29] LYMAN, Robert M. y VOLKMER, John E. Pyrophoricity (spontaneous combustion) of powder river basin coals— considerations for coalbed methane development. Estados Unidos: Laramie, Wyo.: Wyoming State Geological Survey, 2001. p. 1-3

[30] MATJIEA, R. H., *et al.* Chemical composition of glass and crystalline phases in coarse coal gasification ash. En: Fuel. Mayo, 2008. Vol. 87, p. 857-869

- [31] KANATZIDIS, Mercuri. G. Special Report: Conductive Polymers. En: Chem. Eng. News. Diciembre, 1990. Vol. 68, p. 36-50
- [32] MACDIARMID, Alan G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. En: Synth. Met. Noviembre, 2001. Vol. 125, p. 11-22
- [33] CHMIL, K. H., *et al.* Synthesis and properties of n-type doped semiconducting materials. En: Synth. Met. Enero, 1997. Vol. 84, p. 387-388
- [34] ECKERT, M. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. En: Annalen der Physik. Mayo, 2012. Vol. 524, p. A83–A85
- [35] SKOOG, D. A.; HOLLER, J. H. y NIEMAN, T. A. Principios de Análisis Instrumental. 5 ed. Madrid, España: McGraw Hill, 2001. p. 297-298
- [36] CORTES H., Hector; MARTINEZ Y., Pedro Nel y VALENCIA, Hoover A. Fundamentos de Cristalografía. Armenia: Ediciones Elizcom, 2006, 99 p.
- [37] GARCIA GRANDA, S. y MONTEJO BERNARDO, J. M. X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION/X-Ray Diffraction/ Powder. En: Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), 2005. p. 389-397
- [38] RUBINSON, Kenneth. A. y RUBINSON, Judith. F. Análisis Instrumental. Madrid: Prentice Hall, 2001. ISBN 84-205-2988-5. p. 448-452
- [39] FAHRENFORT, J., Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. En: Spectrochimica Acta. 1961. Vol. 17, p. 698-709

[40] BARNES, P. R. F.; MULVANEY, R.; WOLFF, E. W.; ROBINSON, K. A. A technique for the examination of polar ice using the scanning electron microscope. En: Journal of Microscopy. Febrero, 2002. Vol. 205, p. 118-124

[41] HOLZE, Rudolf y LIPPE, Jürgen. A method for electrochemical in situ conductivity measurements of electrochemically synthesized intrinsically conducting polymers. En: Synth. Met. Agosto, 1990. Vol. 38, p. 99-105

[42] SCHUMANN, P. A. y GARDNER, E. E. Application of multilayer potential distribution to spreading resistance. En: J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116, p. 87-91

[43] JAWORSKI, C. M., *et al.* Observation of the spin-Seebeck effect in a ferromagnetic semiconductor. En: Nature Materials. Septiembre, 2010. Vol. 9, p. 898-903

[44] Medición de resistencias a cuatro puntas o método Kelvin. [Anónimo]. [En línea]. [28 de Diciembre de 2013]. Disponible en: (http://www.fisicarecreativa.com/unsam_f3/guias/activ_III_27q.pdf)

[45] TALLMAN, Dennis. E., *et al.* Electroactive conducting polymers for corrosion control. EN: Solid State Electrochem. Febrero, 2002. Vol. 6, p. 73-84

[46] Corrosión Electroquímica. [Anónimo]. [En línea]. [02 de Enero de 2014]. Disponible en: (http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm)

[47] PETERSEN, Marie Louise. Anti-corrosive paint systems based on conducting polymers. Tesis de Maestría de ciencias en ingeniería. Denmark: Technical University of Denmark. 2006. p. 11-12.

[48] PETERSEN, Marie Louise. Anti-corrosive paint systems based on conducting polymers. Tesis de Maestría de ciencias en ingeniería. Denmark: Technical University of Denmark. 2006. p. 15-16

[49] OTERO HUERTA, Enrique. Corrosión y degradación de materiales. 2 ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2012. 66p.

[50] OTERO HUERTA, Enrique. Corrosión y degradación de materiales. 2 ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2012. p. 96-98

[51] OTERO HUERTA, Enrique. Corrosión y degradación de materiales. 2 ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2012. p. 26-31

[52] OTERO HUERTA, Enrique. Corrosión y degradación de materiales. 2 ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2012. p. 234

[53] OTERO HUERTA, Enrique. Corrosión y degradación de materiales. 2 ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2012. p. 245

[54] OTERO HUERTA, Enrique. Corrosión y degradación de materiales. 2 ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2012. p. 240

[55] YANRONG. Zhu. Synthesis, characterization and corrosion performance of polyaniline montmorillonite clay nanocomposites. En: Dissertation Abstracts International. 2003. Vol 65-07, sección B, 162 p.

[56] DEBERRY, David. W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. En: J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132, p. 1022-1026

[57] SHAH, Kunal. G.; AKUNDY Gouri. S. y IROH Jude. O. Polyaniline coated on aluminum (Al-2024-T3): Characterization and electrochemical studies. En: J. Appl. Polym. Sci. Agosto, 2002. Vol. 85, p. 1669-1675

[58] BERNARD, M. C., *et al.* Polyaniline Layer for Iron Protection in Sulfate Medium. En: J. Electrochem. Soc. Marzo, 1999. Vol. 146, p. 995-998

[59] GAŠPARAC, Rahela y MARTIN, Charles. R. Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by Polyaniline. Polyaniline-Coated Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution. En: J. Electrochem. Soc. Abril, 2001. Vol. 148, p. B138-B145

[60] KINLEN, P. J.; SILVERMAN, D. C. y JEFFREYS, C. R. Corrosion protection using polyaniline coating formulation. En: Synth. Met. Marzo, 1997. Vol. 85, p. 1327-1332

[61] PETERSEN, Marie Louise. Anti-corrosive paint systems based on conducting polymers. Tesis de Maestría de ciencias en ingeniería. Denmark: Technical University of Denmark. 2006. 21 p.

[62] HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, p. 23-24

[63] KRALJIĆ, M.; MANDIĆ, Z. y DUIĆ, L. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. En: Corrosion Science. Enero 2003. Vol. 45, p. 181-198

[64] CAMALET, J.L., *et al.* Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. Noviembre, 1996. Vol. 416, p. 179-182

[65] NAYARAN, Himanshu; ALEMU, Hailemichael y IWUOHA, Emmanuel. Synthesis, characterization and conductivity measurements of polyaniline and polyaniline/fly-ash composites. En: phys. stat. sol. (a). Diciembre, 2006. Vol 203, p. 3665-3672

[66] Aceros otero. Acero al carbono. [En línea]. [6 de Enero de 2014]. Disponible en: (http://www.cad-cae.com/PDF_CAD_CAE/Aceros_para_mecanizado.pdf)

[67] HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, p. 30-31

[68] WEI, Yen, *et al.* Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. En: J. Phys. Chem. Septiembre, 1990. Vol. 94, no. 19, p. 7716-7721

[69] WEI, Yen, *et al.* A study of the mechanism of aniline polymerization. En: Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Junio, 1989. Vol. 27, p. 2385-2396

[70] Universidad Nacional Autónoma de México. Tablas de correlación espectroscopia Infrarroja. [En línea]. [14 de Marzo de 2013]. Disponible en: (http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf)

[71] VIVEKANANDAN, J., *et al.* Synthesis, Characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. En: Archives of Applied Science Research. 2011. Vol. 3, p.147-153

[72] IBRAHIMA, Medhat y KOGLIN, Eckhard. Spectroscopic Study of Polyaniline Emeraldine Base: Modelling Approach. En: Acta Chim. Slov. 2005. Vol. 52, p.159-163

[73] HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, p. 27-28

[74] RAGHAVENDRA, S. C., *et al.* Synthesis, characterization and low frequency a.c. conduction of polyaniline/fly ash composites. En: Bull. Mater. Sci. Septiembre, 2003. Vol. 26, no. 7, p. 733-739

[75] ALAM, Mohammad Asif; SHERIF, El-Sayed M. y AL-ZAHRANI, Saeed M. Fabrication of various epoxy coatings for offshore applications and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior. En: Int. J. Electrochem. Sci. Marzo, 2013. Vol. 8, p. 3121 - 3131

[76] ARMELIN, Elaine, *et al.* Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. En: Corrosion Science. 2008. Vol. 50, p. 721-728

BIBLIOGRAFÍA

Aceros otero. Acero al carbono. [En línea]. [6 de Enero de 2014]. Disponible en: (http://www.cad-cae.com/PDF_CAD_CAE/Aceros_para_mecanizado.pdf)

ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P. J. y MONKMAN, A. P. Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperatures. En: Synth. Met. Enero, 1996. Vol. 76, p. 157-160

ALAM, Mohammad Asif; SHERIF, El-Sayed M. y AL-ZAHRANI, Saeed M. Fabrication of various epoxy coatings for offshore applications and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior. En: Int. J. Electrochem. Sci. Marzo, 2013. Vol. 8, p. 3121 – 3131

ALEMÁN, C., *et al.* Conducting polymers: Influence on the anticorrosive properties of marine paints. En: Ciencias Marinas. 2006. Vol. 32, no. 22, p. 361-368

ARMELIN, Elaine, *et al.* Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. En: Corrosion Science. 2008. Vol. 50, p. 721-728

ARMELIN, Elaine, *et al.* Paint formulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. En: Prog. Org. Coat. Abril, 2007. Vol. 59, p. 46-52

BARNES, P. R. F.; MULVANEY, R.; WOLFF, E. W.; ROBINSON, K. A. A technique for the examination of polar ice using the scanning electron microscope. En: Journal of Microscopy. Febrero, 2002. Vol. 205, p. 118-124

BENAVIDES, P. A y MENDOZA, E. Síntesis de Zeolitas a partir de cenizas de carbón provenientes de la combustión de la termoeléctrica de Zipaquirá. Tesis de

grado Ingeniero Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Química, 2007. 19 p.

BERNARD, M. C., *et al.* Polyaniline Layer for Iron Protection in Sulfate Medium. En: J. Electrochem. Soc. Marzo, 1999. Vol. 146, p. 995-998

BILURBINA ALTER, Luis; LIESA MESTRES, Francisco y IRIBARREN LACO, José Ignacio. Corrosión y protección. 1 ed. Barcelona: Ediciones UPC, 2003. p. 23-28

BREDAS, Jean Luc y STREET, G. Bryan. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. En: Acc. Chem. Res. Octubre, 1985. Vol. 18, no. 10, p. 309-315.

CAMALET, J.L., *et al.* Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. Noviembre, 1996. Vol. 416, p. 179-182

CARRILLO RAMIRO, Isabel. Polímeros conductores de polifurano. Síntesis y caracterización electroquímica, estructura y morfología. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química, 1996, p.

CASANOVAS, J. y ALEMÁN, C. Introducción a la ciencia de los materiales. Barcelona: Editorial Cálamo, 2002. p. 241-249

CHIANG, Jin-Chih y MCDIARMID, Alan G. Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. En: Synth. Met. Febrero, 1986. Vol. 13, p. 193-205

CHMIL, K. H., *et al.* Synthesis and properties of n-type doped semiconducting materials. En: Synth. Met. Enero, 1997. Vol. 84, p. 387-388

Corrosión Electroquímica. [Anónimo]. [En línea]. [02 de Enero de 2014]. Disponible en:

(http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm)

CORTES H., Hector; MARTINEZ Y., Pedro Nel y VALENCIA, Hoover A. Fundamentos de Cristalografía. Armenia: Ediciones Elizcom, 2006, 99 p.

CRUZ, Alonso y De LUXÁN, Pilar. Aplicaciones de las cenizas volantes en el campo de la construcción: experiencia española. Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, 1995. ISBN 8460533190, 9788460533191. p. 12-50

DEBERRY, David. W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. En: J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132, p. 1022-1026

ECKERT, M. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. En; Annalen der Physik. Mayo, 2012. Vol. 524, p. A83–A85

EVANS, Dennis H., *et al.* Cyclic Voltammetry. En: J. Chem. Educ. Abril, 1983. Vol. 60, no. 4, p. 290

FAHRENFORT, J., Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. En: Spectrochimica Acta. 1961. Vol. 17, p. 698-709

FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, Ana y PALOMO, Angél. Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos. En: Rev. Ing. Constr. Diciembre, 2009. Vol. 24, no.3, p. 213-232

FUSALBA, Florence y BELANGER, Daniel. Electropolymerization of Polypyrrole and Polyaniline-Polypyrrole from Organic Acidic Medium. En: J. Phys. Chem. B. Septiembre 29, 1999. Vol. 103, no. 42, p. 9044-9054

GARCIA GRANDA, S. y MONTEJO BERNARDO, J. M. X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION/X-Ray Diffraction/ Powder. En: Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), 2005. p. 389-397

GARCÍA MORENO, Gregorio. Semiconductores orgánicos pi-conjugados en tiofeno un estudio teórico. Tesis Doctoral. Jaén: Universidad de Jaén, Facultad de Ciencias experimentales, Departamento de Química, Física y Analítica, 2012, 10 p.

GAŠPARAC, Rahela y MARTIN, Charles. R. Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by Polyaniline. Polyaniline-Coated Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution. En: J. Electrochem. Soc. Abril, 2001. Vol. 148, p. B138-B145

GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. y TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. En: Synth. Met. Junio, 1990. Vol. 36, p. 139-182

HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, p. 23-24

HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, p. 30-31

HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, p. 27-28

HOLZE, Rudolf y LIPPE, Jürgen. A method for electrochemical in situ conductivity measurements of electrochemically synthesized intrinsically conducting polymers. En: Synth. Met. Agosto, 1990. Vol. 38, p. 99-105

IBRAHIMA, Medhat y KOGLIN, Eckhard. Spectroscopic Study of Polyaniline Emeraldine Base: Modelling Approach. En: Acta Chim. Slov. 2005. Vol. 52, p.159-163

JAWORSKI, C. M., *et al.* Observation of the spin-Seebeck effect in a ferromagnetic semiconductor. En: Nature Materials. Septiembre, 2010. Vol. 9, p. 898-903

KANATZIDIS, Mercouri. G. Special Report: Conductive Polymers. En: Chem. Eng. News. Diciembre, 1990. Vol. 68, p. 36-50

KINLEN, P. J.; SILVERMAN, D. C. y JEFFREYS, C. R. Corrosion protection using polyanujne coating formulation. En: Synth. Met. Marzo, 1997. Vol. 85, p. 1327-1332

KISSINGER, Peter T. y HEINEMAN, William R. Cyclic Voltammetry. En: J. Chem. Educ. Septiembre, 1983. Vol. 60, 702 p.

KOTADIYA, Nilesh Chandulal. Identification of Clinker Formation in Power Station Boilers – CFD Based Approach. Tesis de maestría en ingeniería. Australia: Curtin University of Technology. Departamento de Ingeniería Química, 2010, p. 14-15

KRALJIĆ, M.; MANDIĆ, Z. y DUIĆ, L. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. En: Corrosion Science. Enero 2003. Vol. 45, p. 181-198

LYMAN, Robert M. y VOLKMER, John E. Pyrophoricity (spontaneous combustion) of powder river basin coals– considerations for coalbed methane development. Estados Unidos: Laramie, Wyo.: Wyoming State Geological Survey, 2001. p. 1-3

MACDIARMID, Alan G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. En: Synth. Met. Noviembre, 2001. Vol. 125, p. 11-22

MATJIEA, R. H., *et al.* Chemical composition of glass and crystalline phases in coarse coal gasification ash. En: Fuel. Mayo, 2008. Vol. 87, p. 857-869

MCCALL, R., *et al.* Photoexcitations in pernigraniline: Ring-torsional polarons and bond-order solitons. En: Phys. Rev. Lett. Febrero 24, 1992. Vol. 68, p. 1184-1187

Medición de resistencias a cuatro puntas o método Kelvin. [Anónimo]. [En línea]. [28 de Diciembre de 2013]. Disponible en: (http://www.fisicarecreativa.com/unsam_f3/guias/activ_III_27q.pdf)

NAYARAN, Himanshu; ALEMU, Hailemichael y IWUOHA, Emmanuel. Synthesis, characterization and conductivity measurements of polyaniline and polyaniline/fly-ash composites. En: phys. stat. sol. (a). Diciembre, 2006. Vol 203, p. 3665-3672

OTERO HUERTA, Enrique. Corrosión y degradación de materiales. 2 ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2012. p. 20-22

Ibid., p. 66

Ibid., p. 96-98

Ibid., p. 26-31

Ibid., p. 234

Ibid., p. 245

Ibid., p. 240

PETERSEN, Marie Louise. Anti-corrosive paint systems based on conducting polymers. Tesis de Maestría de ciencias en ingeniería. Denmark: Technical University of Denmark. 2006. 3 p.

PETERSEN, Marie Louise. Anti-corrosive paint systems based on conducting polymers. Tesis de Maestría de ciencias en ingeniería. Denmark: Technical University of Denmark. 2006. p. 11-12.

PETERSEN, Marie Louise. Anti-corrosive paint systems based on conducting polymers. Tesis de Maestría de ciencias en ingeniería. Denmark: Technical University of Denmark. 2006. p. 15-16

PETERSEN, Marie Louise. Anti-corrosive paint systems based on conducting polymers. Tesis de Maestría de ciencias en ingeniería. Denmark: Technical University of Denmark. 2006. 21 p.

RAGHAVENDRA, S. C., *et al.* Synthesis, characterization and low frequency a.c. conduction of polyaniline/fly ash composites. En: Bull. Mater. Sci. Septiembre, 2003. Vol. 26, no. 7, p. 733-739

ROJAS M., Cesar y HERRERA, J. Bandas de energía, origen y consecuencias. En: Lat. Am. J. Phys. Educ. Septiembre, 2007. Vol. 1, no. 1, p. 89-94

RUBINSON, Kenneth. A. y RUBINSON, Judith. F. Análisis Instrumental. Madrid: Prentice Hall, 2001. ISBN 84-205-2988-5. p. 448-452

SAZOU, Dimitra y GEORGOLIOS, Christos. Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. En: J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 429, p. 81-93

SCHUMANN, P. A. y GARDNER, E. E. Application of multilayer potential distribution to spreading resistance. En: J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116, p. 87-91

SHAH, Kunal. G.; AKUNDY Gouri. S. y IROH Jude. O. Polyaniline coated on aluminum (Al-2024-T3): Characterization and electrochemical studies. En: J. Appl. Polym. Sci. Agosto, 2002. Vol. 85, p. 1669-1675

SHIRAKAWA, Hideki, *et al.* Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of polyacetylene, (CH)_x. En: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. Vol. 16, p. 578-580

SHIRAKAWA, Hideki, *et al.* The electronic structures of fluorinated polyacetylenes. A design of new organic polymer alternatives to polyacetylene. En: Synth. Met. Abril, 1980. Vol. 1, p. 321-327

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. H. y NIEMAN, T. A. Principios de Análisis Instrumental. 5 ed. Madrid, España: McGraw Hill, 2001. p. 297-298

STEJSKAL, J. y GILBERT, R. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. En: Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74, no. 5, p. 857-867

SVANHOLM, Ulla y PARKER, Vernon D. Relative diffusion coefficients of aromatic cations and aromatic compounds. Justification for directly equating voltammetric potentials to formal potentials. En: J. Chem. Soc. 1975. No. 7, p. 755-757

Synthetic organic electrochemistry, Universidad de Oxford. [En línea]. [12 de Diciembre de 2013]. Disponible en: (<http://soe.chem.ox.ac.uk/>)

TALLMAN, Dennis. E., *et al.* Electroactive conducting polymers for corrosion control. EN: Solid State Electrochem. Febrero, 2002. Vol. 6, p. 73-84

Universidad Nacional Autónoma de México. Tablas de correlación espectroscopia Infrarroja. [En línea]. [14 de Marzo de 2013]. Disponible en: (http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf)

VIVEKANANDAN, J., *et al.* Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. En: Archives of Applied Science Research. 2011. Vol 3, no. 6, p. 147-153

VIVEKANANDAN, J., *et al.* Synthesis, Characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. En: Archives of Applied Science Research. 2011. Vol. 3, p.147-153

WANG, Joseph. In Analytical electrochemistry. 3 ed. New Jersey: Wiley-VCH, 2006. 84 p.

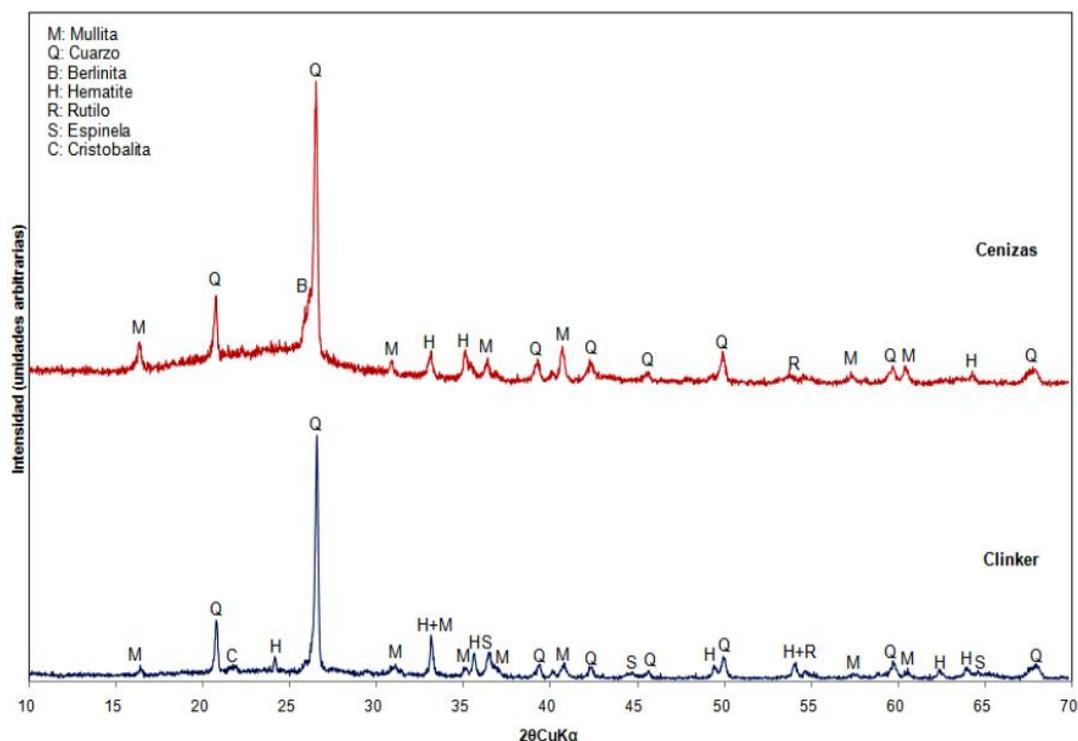
WEI, Yen, *et al.* A study of the mechanism of aniline polymerization. En: Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Junio, 1989. Vol. 27, p. 2385-2396

WEI, Yen, *et al.* Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. En: J. Phys. Chem. Septiembre, 1990. Vol. 94, no. 19, p. 7716-7721

YANRONG. Zhu. Synthesis, characterization and corrosion performance of polyaniline montmorillonite clay nanocomposites. En: Dissertation Abstracts International. 2003. Vol 65-07, sección B, 162 p.

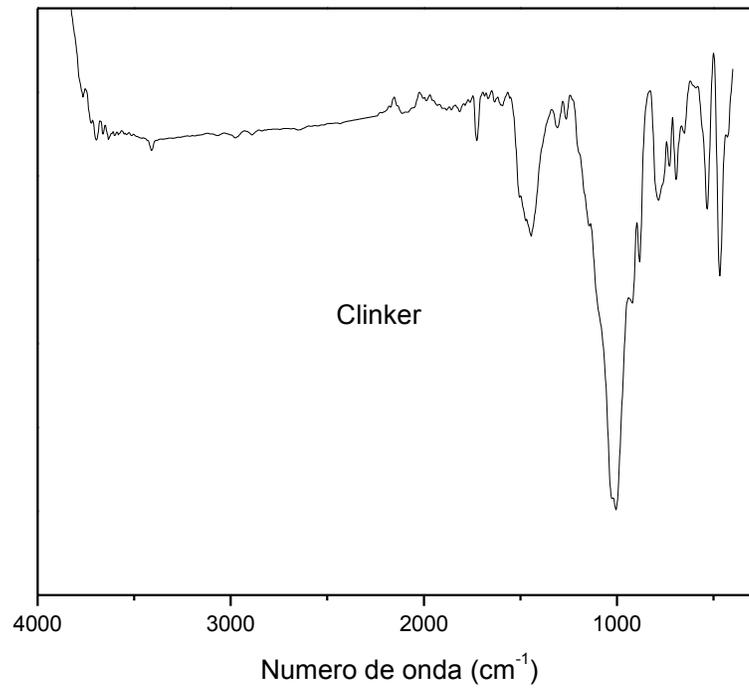
ANEXOS

Anexos A. Patrones DRX de los agentes dopantes



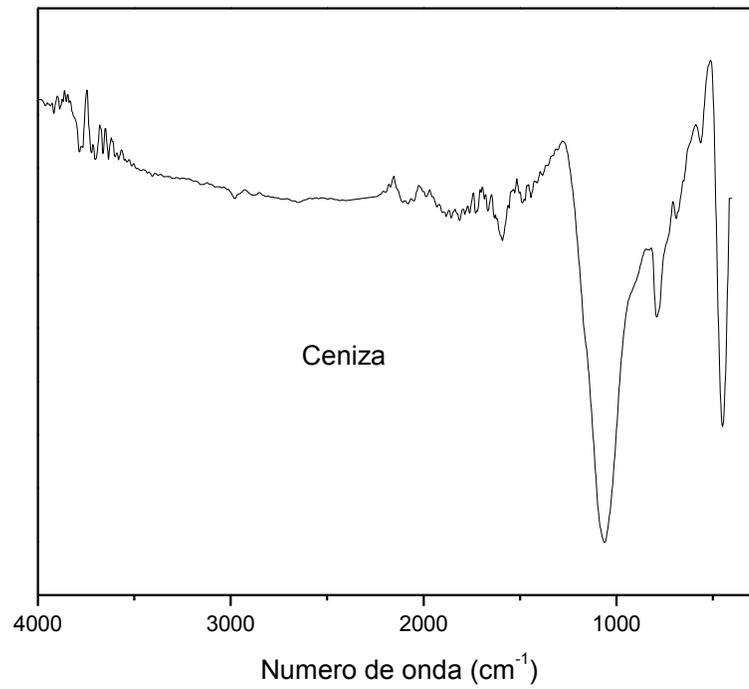
Fuente: HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea y HERNÁNDEZ PEDRAZA, Mónica Liliana. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y clinker. Tesis de grado Químico. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), 2009, 31 p.

Anexo B. Espectro infrarrojo del Clinker



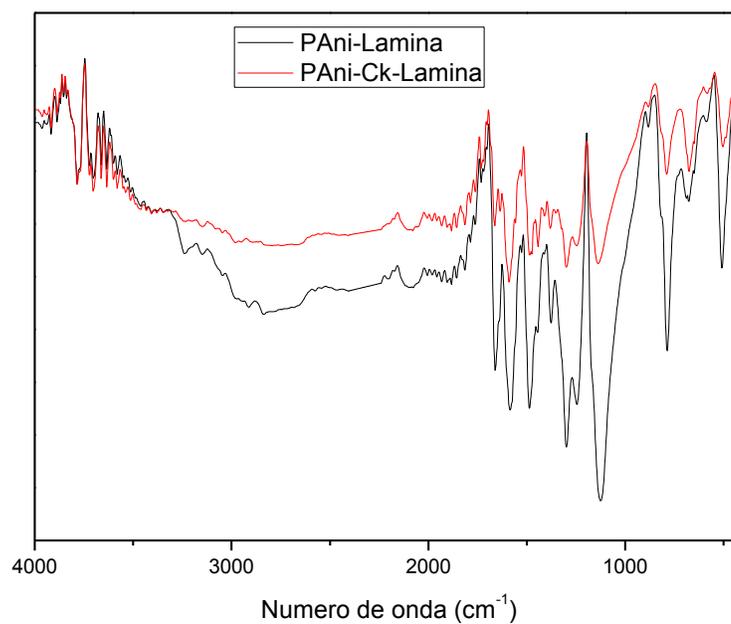
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo C. Espectro infrarrojo de la Ceniza



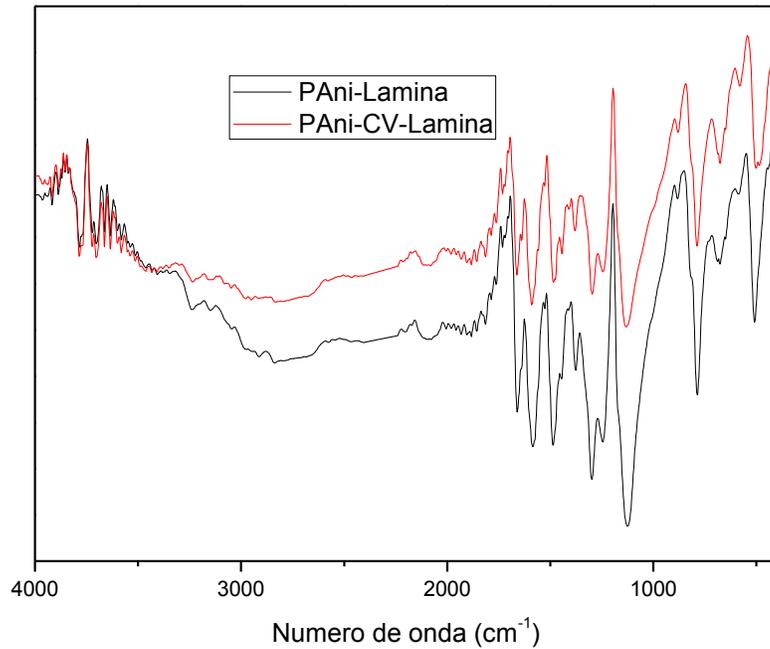
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo D. Espectro infrarrojo para PANi y PANi/Ck sintetizado electroquímicamente.



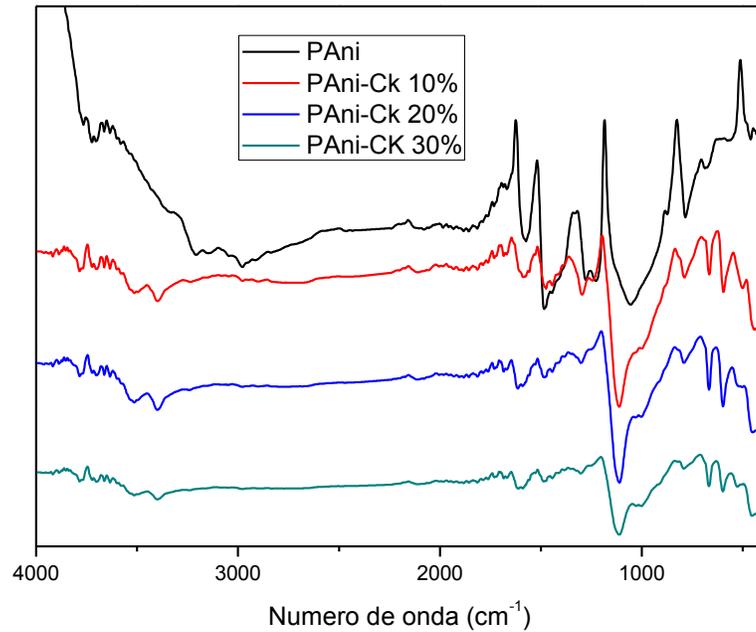
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo E. Espectro infrarrojo para PANi y PANi/CV sintetizado electroquímicamente.



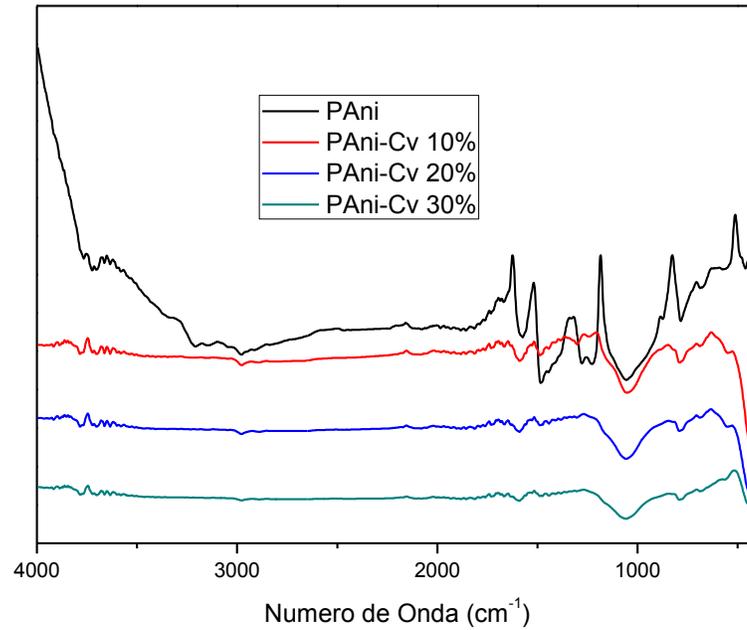
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo F. Espectro infrarrojo para el PAni dopado con Clinker al 10, 20 y 30% sintetizado químicamente.



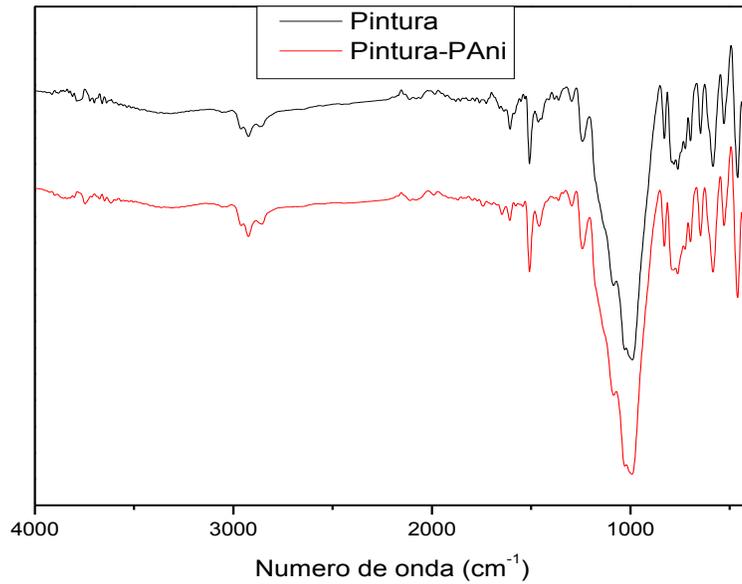
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo G. Espectro infrarrojo para el PAni dopado con Ceniza volante al 10, 20 y 30% sintetizado químicamente.



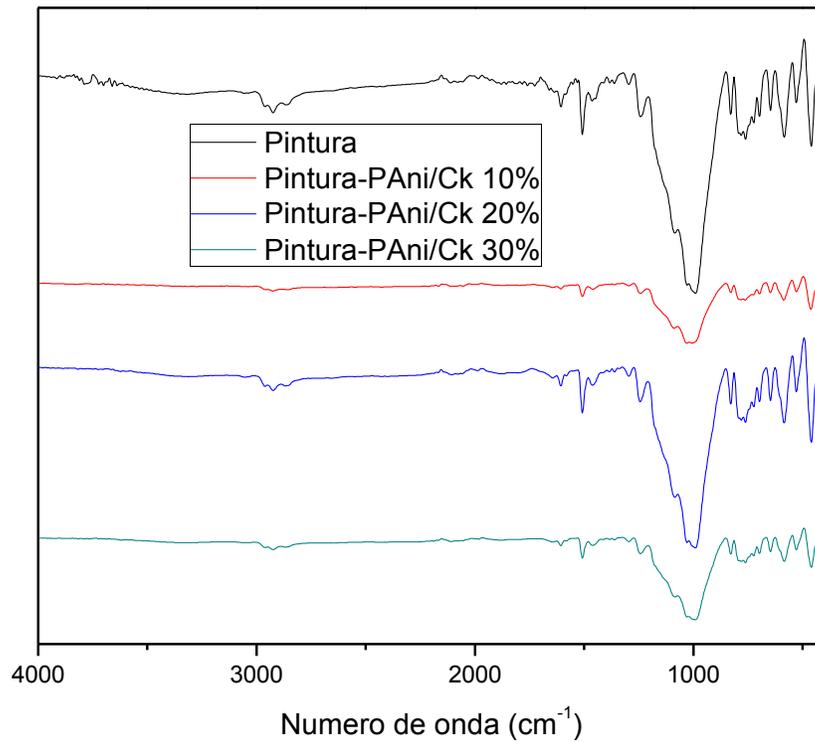
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo H. Espectro infrarrojo para la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel con revestimiento orgánico, PAni.



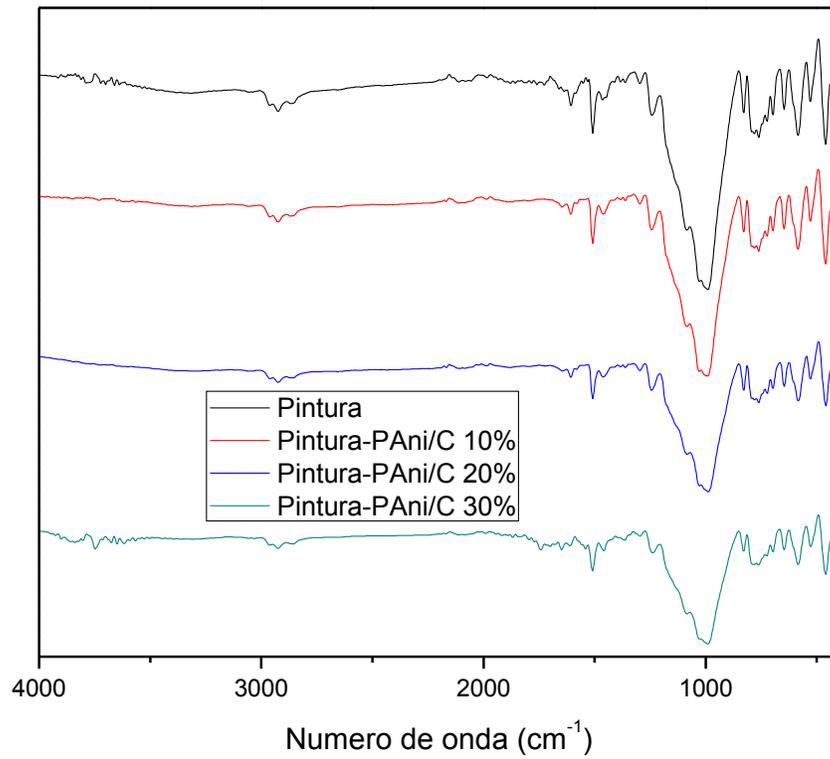
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo I. Espectro infrarrojo para la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel con revestimientos orgánicos, PAni/Ck 10, 20 y 30%



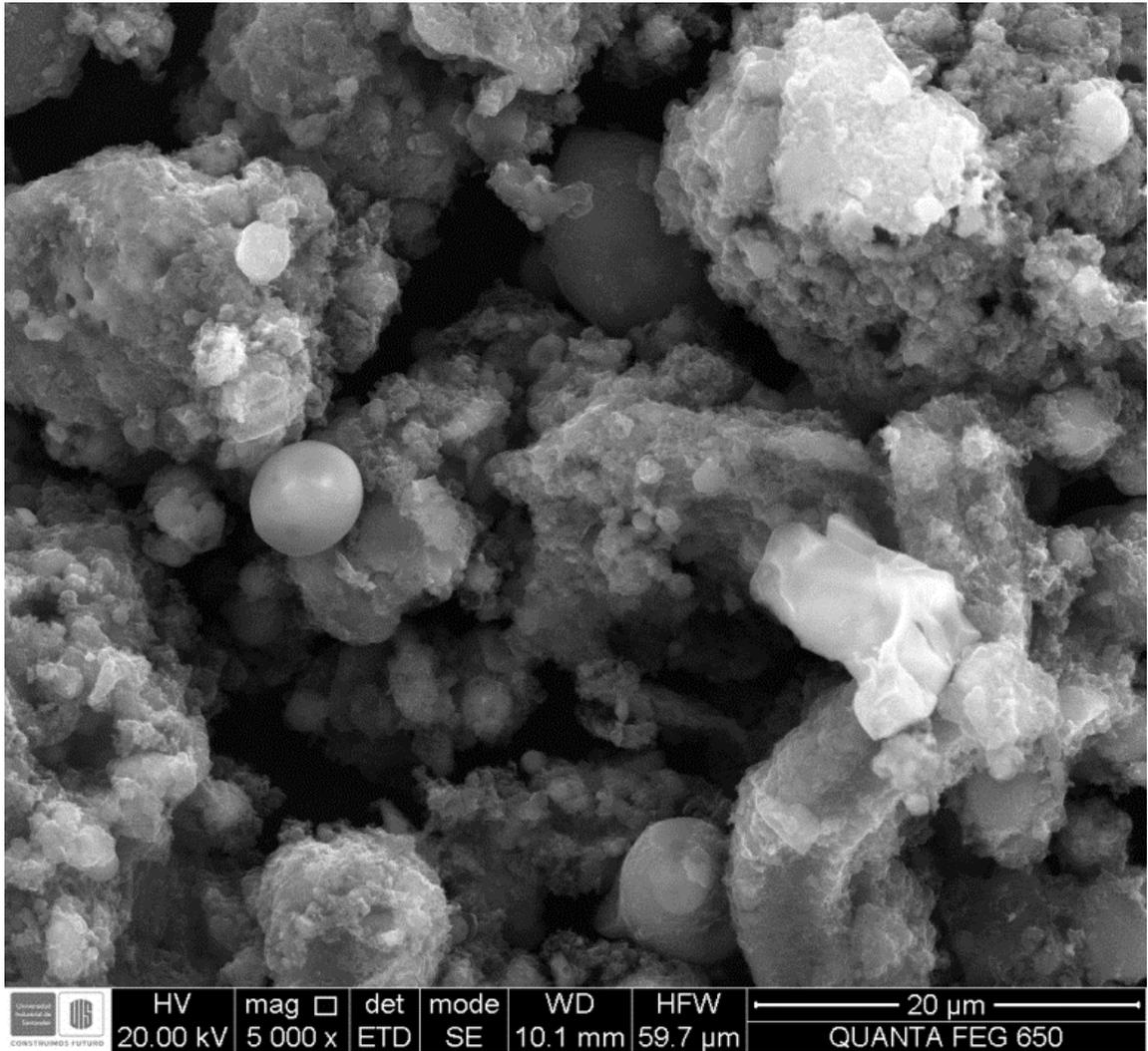
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo J. Espectro infrarrojo para la pintura Hempadur Mastic 45880 marca Hempel con revestimientos orgánicos, PAni/CV 10, 20 y 30%



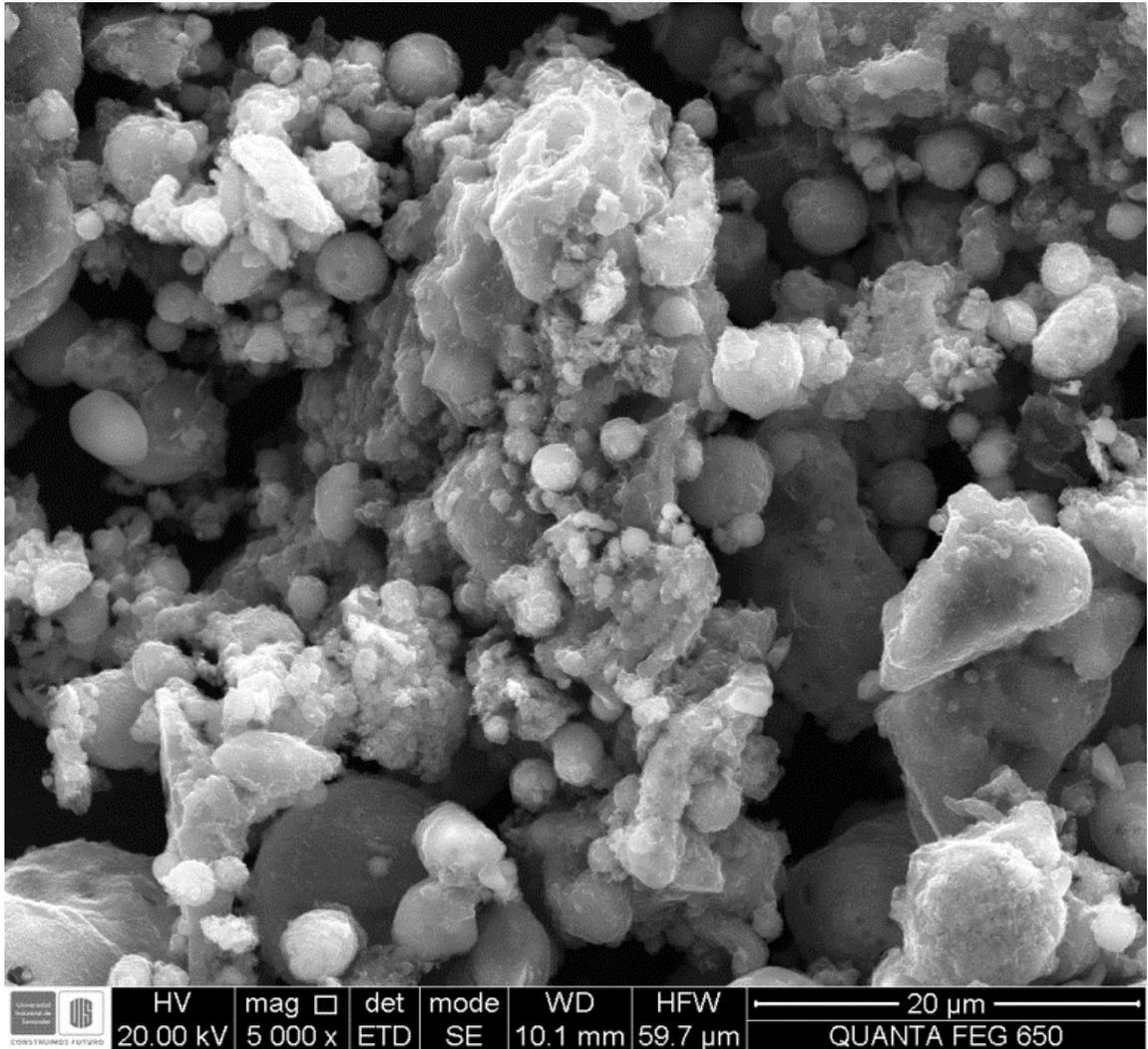
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Infrarrojos tomados en el Bruker modelo Tensor 27 ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Anexo K. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con ceniza volante al 10%



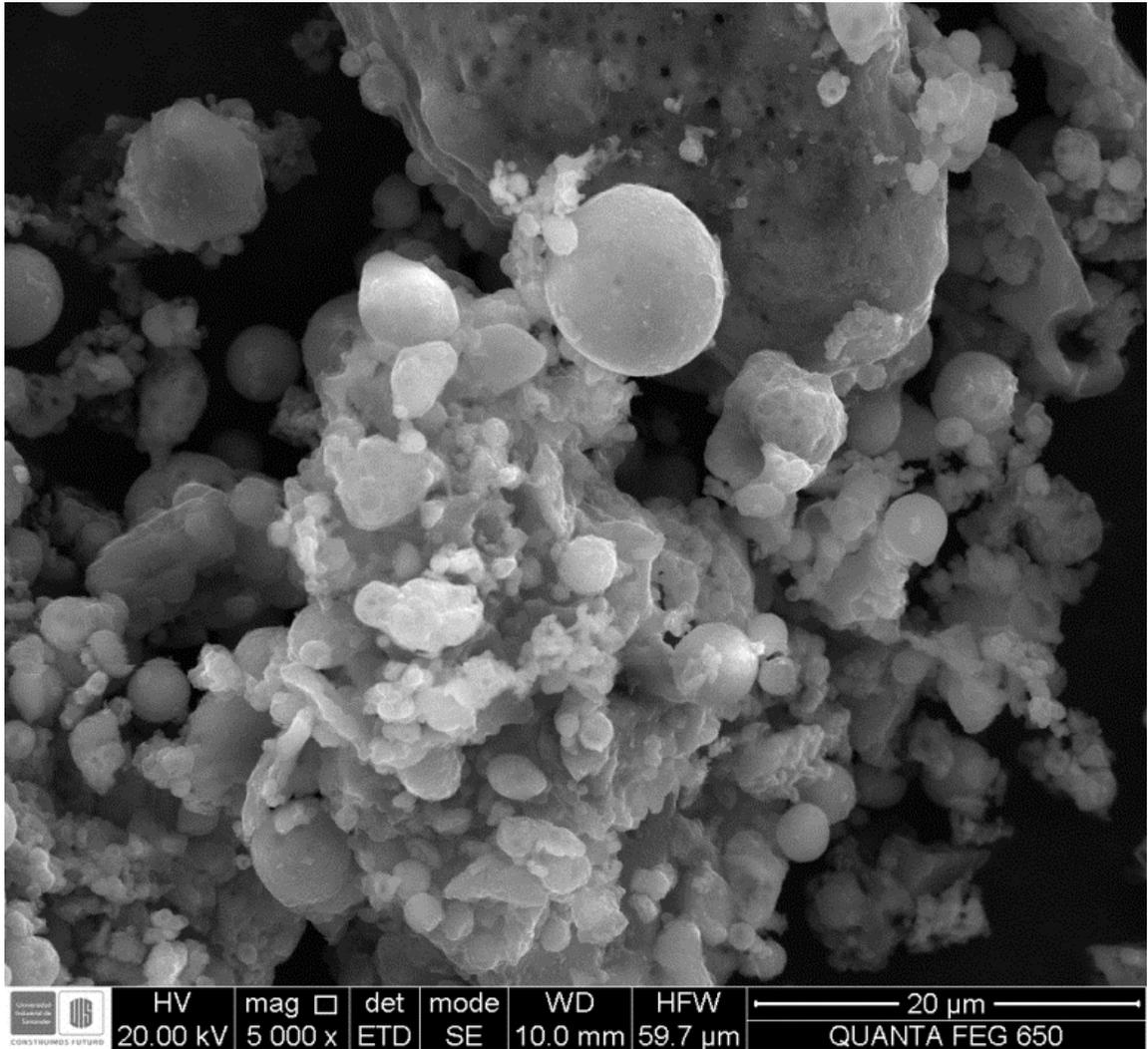
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Anexo L. Imagen microscópica (SEM) de PAni dopada con ceniza volante al 20%



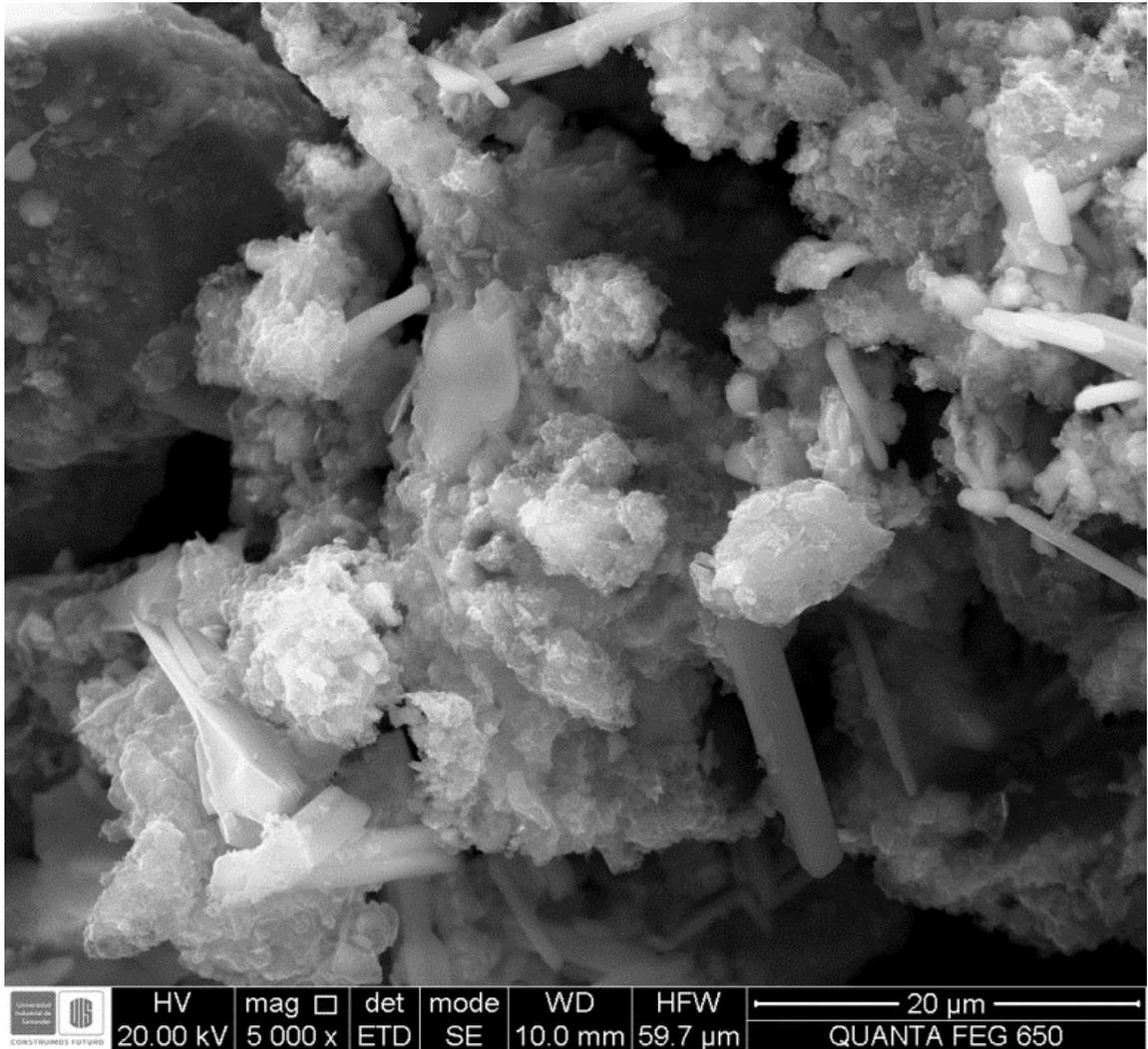
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Anexo M. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con ceniza volante al 30%



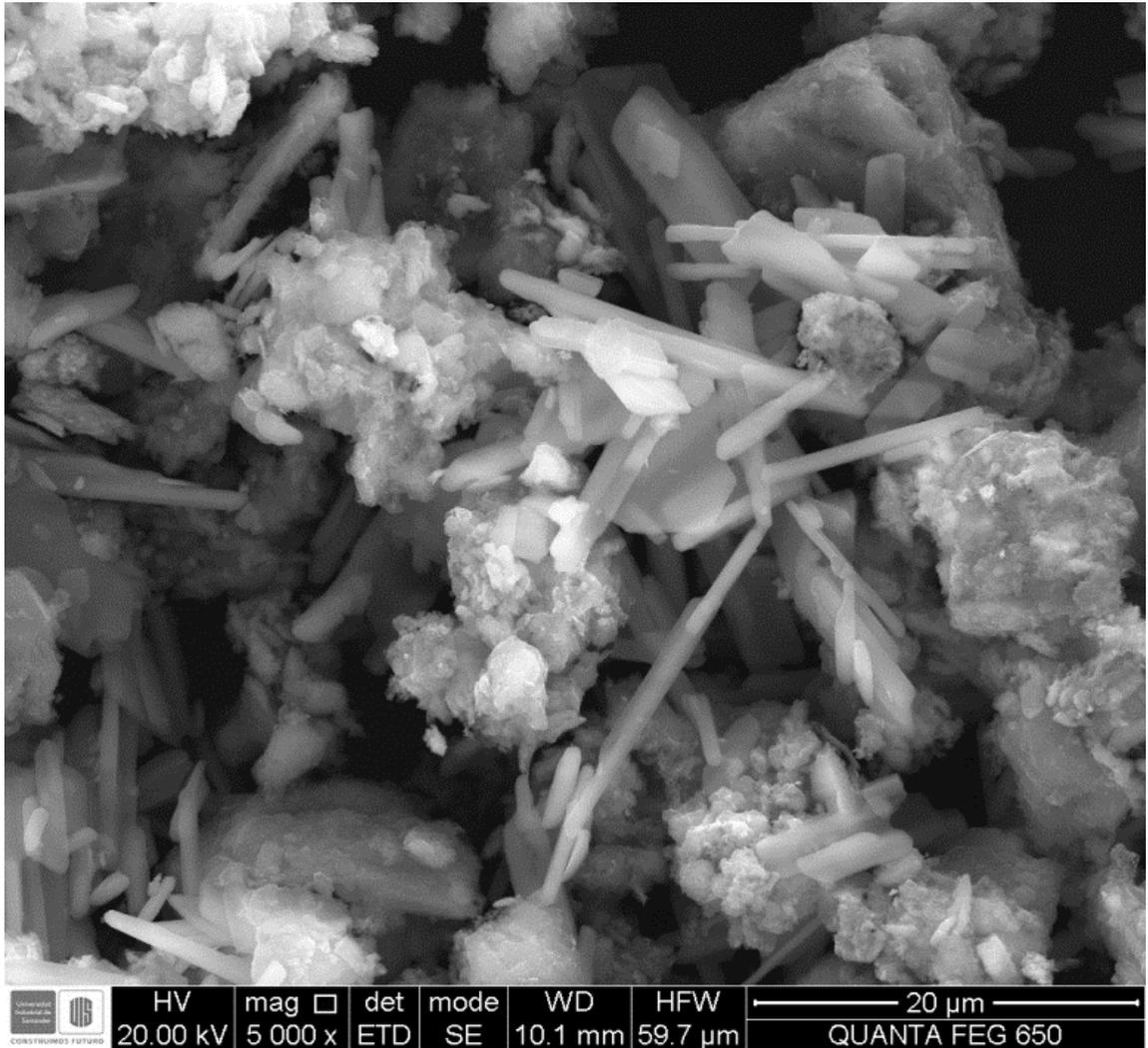
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Anexo N. Imagen microscópica (SEM) de PAni dopada con clinker al 10%



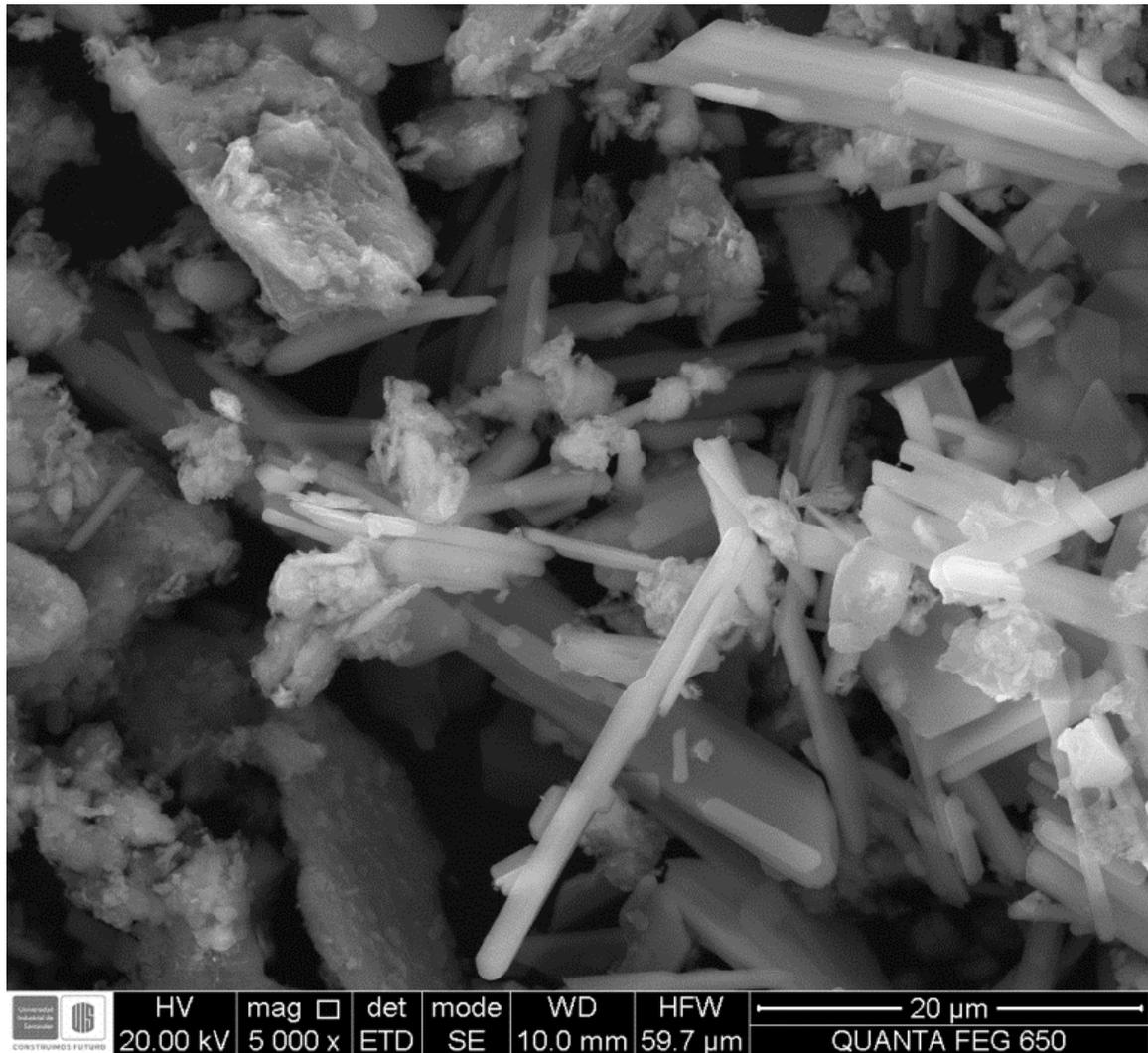
Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Anexo Ñ. Imagen microscópica (SEM) de PAni dopada con clinker al 20%



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Anexo O. Imagen microscópica (SEM) de PANi dopada con clinker al 30%



Fuente: Leidy P. Acevedo y Harwin J. Moya. Micrografías tomadas en el QUANTA FEG 650 ubicado en el Laboratorio de Microscopía PTG.

Anexo P. Certificado de asistencia como ponencia oral en el VII Congreso Internacional de Materiales CIM-2013

Medellín, 1 de noviembre de 2013

A QUIEN INTERESE:

Por medio de la presente se hace constar que **Leidy Paola Acevedo Agudelo, Harwin José Moya Vega, Ángela Marcela Montaña Angarita, Claudia Paulina González Cuervo y Andrés Fabián Gualdrón Reyes**, participaron en calidad de ponente de charla oral en el **VII Congreso Internacional de Materiales**, realizado entre el 29 de octubre y el 1 de noviembre de 2013 en Medellín, Colombia.

Ponencia Oral: *Electropolimerización de polianilina dopada con cenizas volantes y clinker sobre acero al carbono en solución de ácido oxálico.*

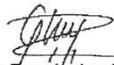
ID: 420.



María Esperanza López Gómez
Universidad de Antioquia



Néstor Ricardo Rojas Reyes
Universidad Nacional de Colombia



Patricia Fernández Morales
Universidad Pontificia Bolivariana



Mónica Lucía Álvarez Láinez
Universidad EAFIT