

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLIANILINA DOPADA CON CENIZAS VOLANTES Y CLINKER SOBRE ACERO AL CARBONO EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO OXÁLICO

Leidy Acevedo^{1*}, Harwin Moya¹, Andrés Gualdron², Ángela Montaña³, Claudia González⁴

¹Estudiante de Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

²Químico, Estudiante de Maestría en Química, Universidad Industrial de Santander.
Bucaramanga, Colombia

³Doctorado en Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

⁴Doctorado en Ciencias Naturales-Física, Universidad Pontificia Bolivariana. Bucaramanga,
Colombia

*Contacto: leidyapaolaacevedo@gmail.com

RESUMEN

La polianilina (PAni) es uno de los polímeros conductores más estudiados, el cual es estable en el ambiente y puede ser sintetizado fácilmente por métodos electroquímicos que no necesiten agentes oxidantes altamente tóxicos en el proceso, a diferencia de lo que ocurre en la síntesis química. La electropolimerización de PAni en metales como acero al carbono en una solución de ácido oxálico se ha reportado recientemente [1]. Con este electrolito es posible llegar a un estado de pasivación sin el bloqueo de la superficie hacia la oxidación de anilina, pero este estado de la superficie se obtiene después de la disolución de una capa más gruesa del sustrato de acero al carbono [2]. Por otra parte, el dopaje de polímero con minerales, aumenta sus propiedades de conductividad que muestran mucha más efectividad en el proceso de prevención de la corrosión en los metales [3]. Con el fin de investigar la presencia de las cenizas volantes (CV) y clinker (Ck) en la polianilina, la deposición de polímero se realizó por voltametría cíclica (10 ciclos). Los recubrimientos poliméricos se caracterizaron por SEM-EDS y FTIR. Los resultados muestran que en presencia de 0,3% en peso de las CV y del Ck, un aumento y disminución de la electroactividad de recubrimiento se obtuvieron, respectivamente, lo que indica el dopaje del PAni.

Palabras Clave: *Electropolimerización, Cenizas volantes, Clinker, Corrosión, Voltametría cíclica*

ABSTRACT

Polyaniline (PANI) is one of the most studied conductive polymers, which is environmentally stable and it can be easily synthesized by electrochemical methods which do not need highly toxic oxidant agents in the process in comparison to the chemical synthesis. PANI electropolymerization in metals as mild steel in oxalic acid solution has been reported recently [1]. With this electrolyte it is possible to reach a passivation state without blocking the surface toward aniline oxidation but this surface state is obtained after the dissolution of a rather thick layer of the mild steel substrate [2]. For other hand, doping of polymer with minerals, increases

its conductivity properties showing much more effectivity in process like corrosion prevention of metals [3]. In order to investigate the presence of fly – ash and clinker in polyaniline, the deposition of polymer was characterized by cyclic voltammetry (10 cycles). Polymeric coatings were characterized by SEM-EDS and FTIR. The results show that in presence of 0.3 % wt of fly – ash and clinker, an increase and decrease of electroactivity of coating were obtained respectively, indicating the doping of PANi

Keywords: *Electropolymerization, Fly-ash, Clinker, Corrosion, Cyclic voltammetry*

1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de los polímeros conductores (PCs) intrínsecos a finales de los años 70's, los PCs han sido ampliamente utilizados, ya que poseen propiedades eléctricas similares a algunos metales. Sin embargo, el uso de este polímero presenta dificultades debido a que su vida útil disminuye al ser expuesto al aire [4]. A causa de esto, un estudio extensivo de los polímeros conllevó a la formación de nuevos PCs, debido a que los polímeros plásticos no pueden conducir electricidad. Los estudios de polímeros conjugados tales como, el politiofeno, polipirrol y polianilina han generado gran interés por los fascinantes descubrimientos que estos han aportado [5]. La polianilina 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. Todo el estudio para la formación del polímero a partir del monómero ha llevado a diferentes formas de obtención del mismo como la síntesis electroquímica, por medio de la cual se logra la oxidación del monómero y posterior polimerización [6]. Entre las diferentes técnicas de síntesis electroquímica el mejor método para llevar a cabo la formación polímeros es la voltamperometría cíclica. Esta técnica es preferida sobre las demás técnicas, ya que su barrido triangular permite el estudio de procesos de óxido-reducción, propiedades electrocatalíticas y los mecanismos de reacción del material a sintetizar [7].

Las CV y el Ck son materiales obtenidos de la fundición del carbón en diferentes procesos industriales, y son considerados como dopantes en el proceso de síntesis de polianilina al ser eléctricamente aislantes y por tal razón regulan la conductividad del material [8]. El objetivo de este trabajo es sintetizar polianilina dopada con CV y Ck (caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en un trabajo previo [9]) mediante voltamperometría cíclica en un electrodo de acero al carbono. En este documento se presentan resultados de las mediciones de espectroscopia infrarroja (IR), caracterización cualitativa de los dopantes por difracción de rayos X (DRX) y los resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) de los compuestos formados.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Electropolimerización de compuestos de PANI/CV-PANI/Ck

El proceso de electrodeposición se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica en una solución acuosa de 0.1 M de anilina (J.T Baker) en 0.3 M de ácido oxálico (Merck), la cual contenía CV/Ck (obtenidos del complejo carbonífero minero del Cerrejon ubicado en el departamento de la Guájira/Colombia) en suspensión luego de agitación previa. La celda consta

de tres electrodos, la lámina de acero al carbono previamente pulida se usó como ánodo, la lámina de acero inoxidable como cátodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las mediciones se realizaron en un potenciostato AUTOLAB con software NOVA 1.8 y módulo PGSTAT 302N, donde se estableció un potencial de inicio en -0,49 V y un potencial de vértice superior en 1.65 V. Para el posterior crecimiento de la película polimérica se usó un potencial de inicio en 0.5 V y un potencial de vértice superior en 1.65 V, con velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ [7-10]. El área en la cual se realizó de deposición fue de 2 cm².

2.2 Mediciones

El espectro FT-IR para la deposición polimérica fue obtenida con un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier marca BRUKER modelo Tensor 27 con celda ATR en el rango de los 4000 a 400 cm⁻¹. Por otra parte, el barrido por microscopia electrónica (SEM) fue llevado a cabo usando un microscopio electrónico QUANTA FEG 650 con una magnificación de 10000x. El análisis de composición de los dopantes fue realizado mediante la técnica de difracción de rayos (DRX) de un trabajo previo, con un equipo Rigaku D / MAX IIB, utilizando CuK α ($\lambda = 1,5406$ Å) radiación a 40 kV y 20 mA con ajustes de 2θ desde 2° a 70°

3 RESULTADOS

3.1 Síntesis

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

Como puede verse en los primeros ciclos, el pico de oxidación/pasivación puede ser observado aproximadamente a 0,12 V en ambos casos. El mecanismo de pasivado consta de la formación de complejos de oxalato de hierro (II) insoluble [10]. 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 de compuestos férricos sobre la superficie del electrodo.

Para el caso PANI/CV el pico de oxidación de la lámina puede ser observado $\sim 0,81$ V. Posteriormente este valor comenzó a incrementar continuamente debido a la evolución del medio. Los picos observados a 0,25 V pueden ser atribuidos a la reducción del recubrimiento polimérico de PANI. Por otra parte, para el caso PANI/Ck se logró observar un ligero corrimiento en el pico de oxidación de la anilina $\sim 0,87$ V, aunque no presentó variaciones en el pico de reducción.

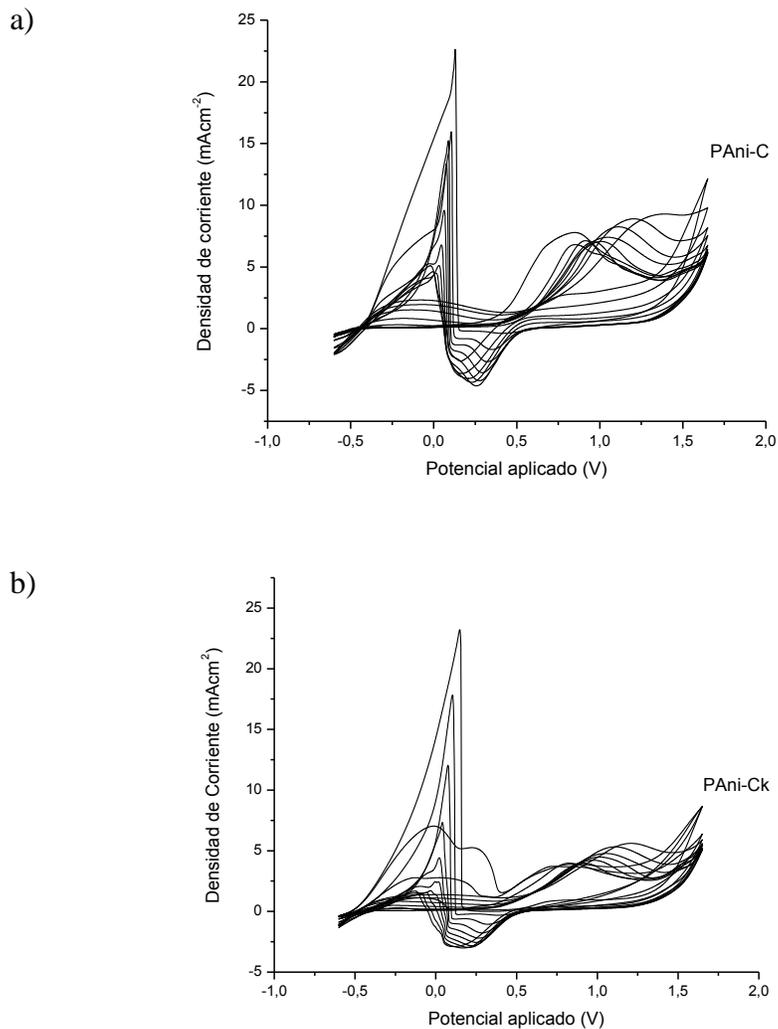


Figura 1. Voltamperograma cíclico registrado sobre acero al carbono a 20 mVs^{-1} 10 ciclos. a) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico + Cenizas. b) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico + Clinker.

Las curvas de crecimiento de la película polimérica sintetizada a una velocidad de 20 mVs^{-1} sobre acero al carbono son mostradas en la figura 2a y 2b.

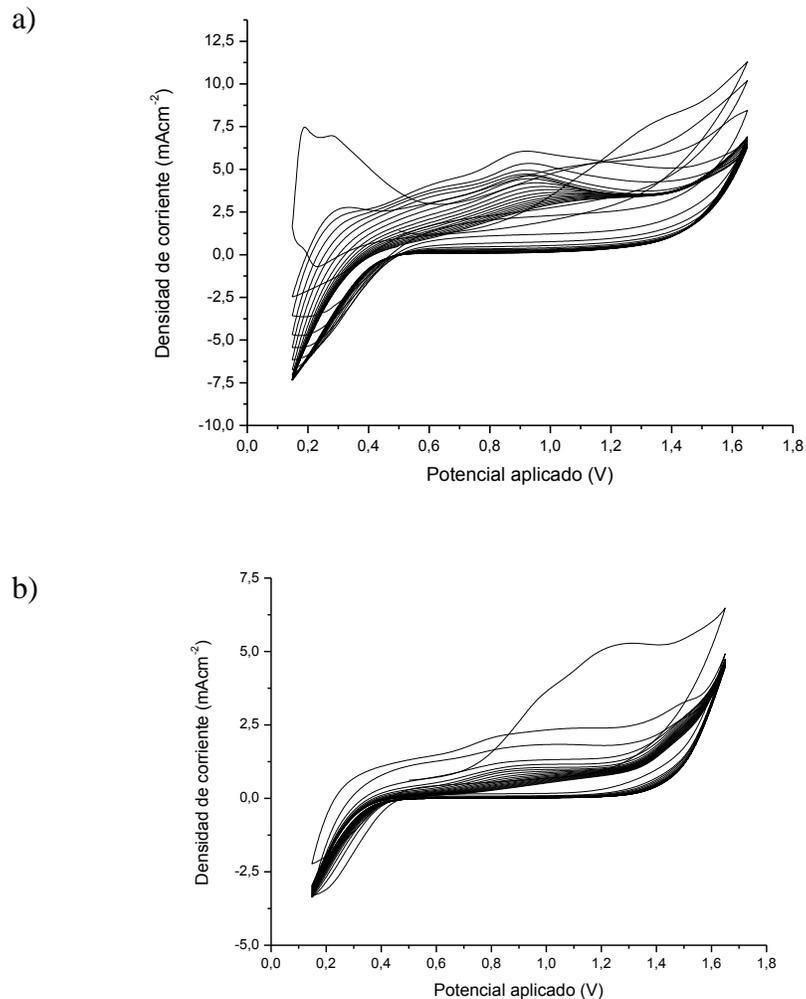


Figura 2. Crecimiento polimérico sobre acero al carbono a 20 mVs^{-1} 20 ciclos. a) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico + Cenizas. b) Solución 0,1M de anilina en 0,3M de ácido oxálico + Clinker.

3.2 Espectroscopia infrarroja

La figura 3 muestra el espectro infrarrojo de PANi y de PANi dopada con CV y Ck. 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} [11].

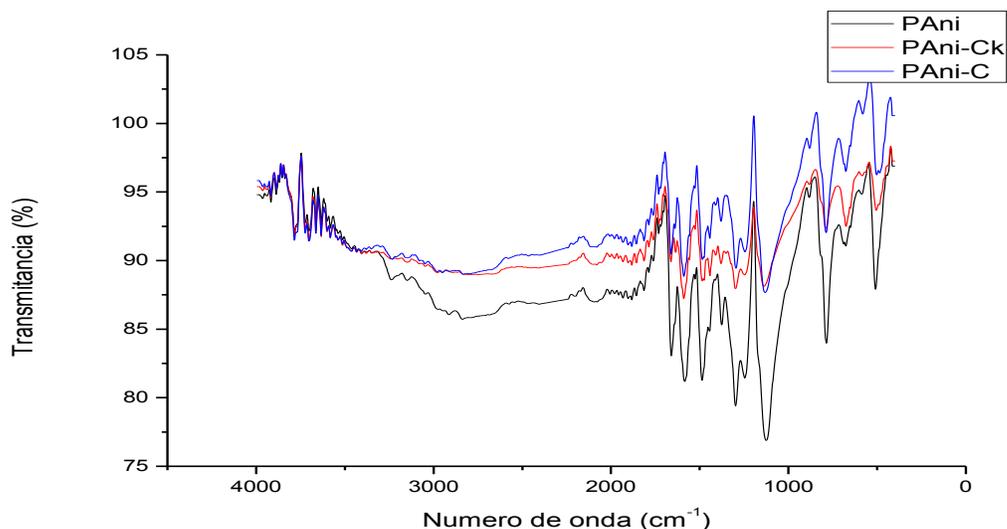


Figura 3. Espectro infrarrojo de polianilina, compuestos de polianilina con cenizas volantes y polianilina con clinker.

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 $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ [12] 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 (emeraldina) se obtienen los dos grupos CN los cuales tienen enlace sencillo y el otro un enlace doble [13]. Las señales entre 1060 a 400 cm^{-1} indican la presencia de 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.

Los dopantes fueron identificados en un trabajo previo por difracción de rayos X (DRX) arrojando que la parte cristalina más importante para CV fue identificada como cuarzo (SiO_2) con picos de reflexión a $2\theta = 20,75^\circ, 26,53^\circ, 50,05^\circ$ y $59,85^\circ$. Algunos otros componentes detectados en las CV mediante difracción de rayos X fueron mullita [$\text{Al}(\text{Al}_{0,83}\text{Si}_{1,08}\text{O}_{4,85})$] con picos a $2\theta = 26,20^\circ, 16,34^\circ$ y $40,78^\circ$; Berlinite (AlPO_4) a $2\theta = 26,41^\circ$; Magnetita (Fe_3O_4) a $2\theta = 35,52^\circ$; hematita (Fe_2O_3) a $2\theta = 33,14^\circ$; rutilo (TiO_2) a $27,08^\circ$ y anatasa (TiO_2) a $25,71^\circ$ [14]. En los datos de análisis de difracción para Ck se identificó como cuarzo (SiO_2) con picos de reflexión a $2\theta = 20,84^\circ, 26,60^\circ, 50,06^\circ$ y $59,88^\circ$. Algunos otros componentes detectados en el Ck mediante difracción de rayos X fueron mullita [$\text{Al}(\text{Al}_{1,27}\text{Si}_{0,73}\text{O}_{4,9})$] con picos a $2\theta = 35,08^\circ, 16,37^\circ$ y $36,89^\circ$; Cristobalita (SiO_2) a $2\theta = 21,65^\circ$; Espinela ($\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{Al}_{0,875}\text{Mg}_{0,125})_2\text{O}_4$) a $2\theta = 36,63^\circ$; hematita (Fe_2O_3) a $2\theta = 33,22^\circ$; rutilo (TiO_2) a $27,48^\circ$; Calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) a $29,42^\circ$ y Cordierita($\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$) a $10,40^\circ$ [9].

3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las mediciones de SEM se realizaron con aumentos diferentes de 10000x para el compuesto de PANi/Ck y de 20000x a 40000x para el compuesto de PANi/CV. En la figura 4 se observa la micrografía perteneciente al compuesto 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 [15].

En la figura 5 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 esféricas (cenoesferas) [16] pertenecientes a las CV.

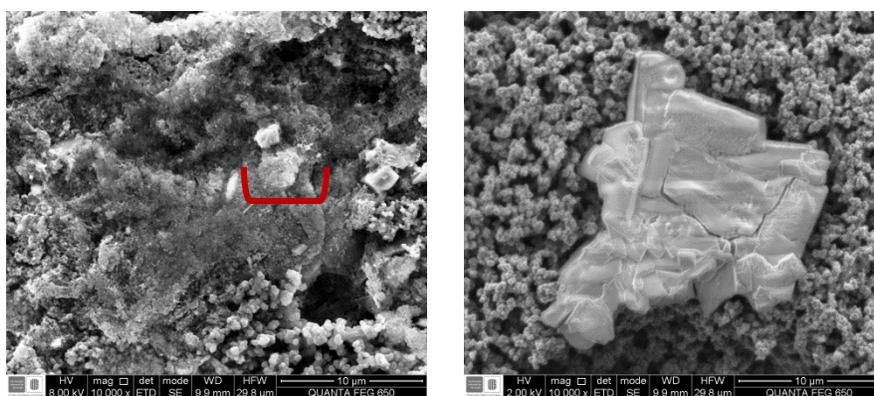


Figura 4. Imágenes SEM de compuestos de PANi/Ck.

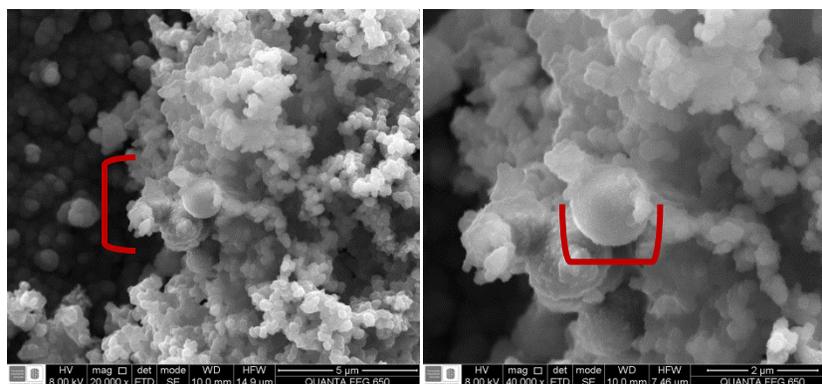


Figura 5. Imágenes SEM de compuestos de PANi/CV.

4 CONCLUSIONES

Los compuestos de polianilina con CV y Ck fueron sintetizadas mediante electropolimerización y caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido. El espectro infrarrojo de los compuestos sintetizados indican la existencia de los anillos benzenoides

y quinesoides en la cadena polimérica y la formación de la sal emeraldina, también se pueden observar diferentes señales que indican la presencia de minerales de los dopantes utilizados. Las imágenes de SEM indicaron la presencia de gránulos que harían parte de la formación de polianilina y de partículas esféricas que representan las CV y también partículas irregulares que confirman la existencia de Ck.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sazou, D., Georlios, C., “Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions.” *J. Electroanal. Chem.* 429 (1997) 84.
2. Yağan, A., Pekmez, N. O., Yildiz, A., “Electropolymerization of poly(N-methylaniline) on mild steel: Synthesis, characterization and corrosion protection.”, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 578., 233, 2005.
3. Narayan, H., Montano, A. M., Hernández, M. L., Hernández, J. A., González, C. P., Ortiz, C. A., “Synthesis, characterization and ac-conductivity measurements of polyaniline based composites with fly-ash and clinker.”, *J. Mater. Environ. Sci.*, Vol. 3., 138, 2012.
4. Shirakawa, H, Nobel Lecture: “The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers.”, *reviews of modern physics.*, Vol. 73., 713-718, July 2001.
5. Armelin, E., Meneguzzi, A., Ferreira, C., Alemán, C., “Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion”., *Surface & Coatings Technology.*, Vol 203., 3763–3769, 2009.
6. Sambhu, B., Dipak, K., Nikhil, K. S., Joong, H. L., “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline”., *Progress in Polymer Science.*, Vol. 34., 783–810, 2009.
7. Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaeh, S., Chane-Ching, K., Lacaze, P.C., “Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel.” *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, Vol. 416., 179- 182, 1996.
8. Raghavendra, S. C., Khasim, S., Revanasiddappa, M., Prasad, M. and Kulkarni, A. B., “Synthesis, characterization and low frequency a.c. conduction of polyaniline/fly ash composites.”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26., 733, 2003.
9. Hernández, J., Pedraza, M., “Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y Clinker.”, *Grupo de Investigaciones en Química Estructural (GIQUE), Universidad Industrial de Santander.*, 27-28, 2009.
10. Ozyilmaz, A.T., Erbil, M., Yazıcı, B., “ The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance.” *Current Applied Physics.*, Vol. 6., 1–9, 2006.
11. Universidad Nacional Autónoma de México, “Tablas de correlación espectroscopia Infrarroja.” [En línea], México, (última revisión Marzo 14 de 2013).
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf
12. Vivekanandan1, J.; Ponnusamy, V.; Mahudswaran, A.; Vijayanand, P., “Synthesis, Characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods.” *Archives of Applied Science Research.*, Vol. 3 (6)., 147-153, 2011.
13. Ibrahima, M.; Eckhard K., “Spectroscopic Study of Polyaniline Emeraldine Base: Modelling Approach”. *Acta Chim. Slov.*, Vol. 52., 159–163, 2005.

14. Narayan, H., Montaña, A.M., Hernández, M., Hernández, J.A., González, C.P., Ortiz, C., “Synthesis, characterization and ac-conductivity measurements of polyaniline based composites with fly-ash and clinker.” *J. Mater. Environ. Sci.*, Vol. 3 (1), 137-148, 2012.
15. Kolovos K., Tsvilis, S., Kakali, G., “SEM examination of clinkers containing foreign element”, *Cement & Concrete Composites.*, Vol. 27., 163–170, 2005.
16. Raghavendra, S. C. , Khasim, S., Revanasiddappa, M., Prasad, M. and Kulkarni, A. B., “Synthesis, characterization and low frequency a.c. conduction of polyaniline/fly ash composites.” *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26., 733, 2003.