

Rev. Colomb. Quím., 2008, 37(3):337-353

**SÍNTESIS DE MATERIALES MICROCOMPUESTOS
DE POLIANILINA/ARCILLA: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
DE SU ACTIVIDAD COMO AGENTES ANTICORROSIVOS**

**SYNTHESIS OF POLYANILINE/CLAY MICROCOMPOSITE MATERIALS:
CHARACTERIZATION AND ASSESSMENT OF ITS ACTIVITY
AS ANTICORROSIVE AGENTS**

**SÍNTESE DE MATERIAIS MICRO-COMPOSTOS DE POLIANILINA/ARGILA:
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA SUA ATIVIDADE COMO AGENTES
ANTI-CORROSIVOS**

Jennifer Rodríguez C., José Carriazo, Piedad Corredor, Rafael Molina, Sonia Moreno¹

Recibido: 26/06/08 – Aceptado: 17/12/08

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza la síntesis de materiales “microcompuestos” a partir de polianilina en su forma esmeraldina base y dos montmorillonitas colombianas. Las arcillas naturales fueron sometidas a intercambio catiónico con una sal de amonio cuaternaria para obtener arcillas organofílicas que posteriormente fueron modificadas con polianilina mediante polimerización oxidativa *in situ*. La caracterización de los sólidos mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), SEM y DSC evidencia la síntesis exitosa de los materiales mediante intercalación o delaminación de los minerales de arcilla. Los sólidos sintetizados se evaluaron como agentes anticorrosivos mediante mediciones electroquímicas de potencial de corrosión,

resistencia de polarización y corriente de corrosión sobre electrodos de acero cold-rolled 1020 (AISI-SAE). Se encontró que los microcompuestos sintetizados brindan protección a la superficie del acero contra los agentes corrosivos, obteniendo diferencias significativas entre los materiales microcompuestos de polianilina/arcilla, sin que éstos superen el potencial anticorrosivo de la polianilina en su forma esmeraldina base pura.

Palabras clave: nanocompuestos, arcillas organofílicas, arcillas delaminadas, polianilina, polianilina/arcilla, corrosión.

ABSTRACT

In the present work microcomposites-materials from polyaniline as emeraldine-base and two Colombian montmorillo-

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C. jcarriazog@unal.edu.co

nites were synthesized. The natural clays were subjected to cationic exchange with an ammonium quaternary salt in order to obtain organophilic clays to be modified with polyaniline by an “in situ” oxidative polymerization. Characterization by infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction analysis (XRD), SEM and DSC reveals the successful synthesis of materials by means of intercalation or delamination of the clay minerals. The synthesized solids were assessed as anticorrosive agents by electrochemical measurements of corrosion potential, polarization resistance and corrosion current on electrodes of cold-rolled 1020 (AISI-SAE) steel. It was found that the synthesized microcomposites provide protection to the surface of steel against corrosive agents, obtaining in this way important difference between the microcomposites materials of polyaniline/clay, without they can surpass the anticorrosive potential of the polyaniline in the pure emeraldine-base form.

Key words: nanocomposites, organophilic clays, delaminated clays, polyaniline, polyaniline/clay, corrosion.

RESUMO

No presente trabalho realizou-se a síntese de materiais “micro-compostos” a partir de polianilina em sua forma esmeraldina base e duas montmorillonitas colombianas. As argilas naturais foram submetidas a intercâmbio catiónico com uma sal da amônia quaternária para obter argilas organofílicas que foram modificadas posteriormente com polianilina mediante polimerização oxidativa “in situ”. A caracterização dos sólidos mediante espectroscopia de absorção na região de infravermelho (FT-IR), difração de raios X

(DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e DSC evidência a síntese exitosa dos materiais mediante intercalação ou elaminação dos minerais da argila. Os sólidos sintetizados foram avaliados como agentes anti-corrosivos mediante medidas eletroquímicas do potencial da corrosão, resistência do polarização e corrente da corrosão sobre elétrodos de aço cold-rolled 1020 (AISI-SAE). Encontrou-se que os micro-compostos sintetizados oferecem proteção à superfície do aço contra os agentes corrosivos, obtendo-se diferenças importantes entre os materiais micro-compostos de polianilina/argila, sem que estes superem o potencial anti-corrosivo da polianilina em sua forma esmeraldina base pura.

Palavras-chave: nanocompostos, argilas organofílicas, argilas delaminadas, polianilina, polianilina/argila, corrosão.

INTRODUCCIÓN

Se conoce como arcilla al material de origen natural formado a partir de la meteorización de las rocas, cuyas partículas son generalmente de tamaño igual o inferior a $2 \mu\text{m}$, y que se compone principalmente de aluminosilicatos laminares (minerales de arcilla). Entre estos materiales existe una gran variedad que se diferencia por sus propiedades fisicoquímicas (capacidad de intercambio catiónico, carga interlaminar, capacidad de expansión, tixotropía y capacidad adsorbente, entre otras) manteniendo en común su estructura general (1, 2). Las esmectitas son aluminosilicatos laminares con estructura tipo T:O:T o 2:1 (Figura 1), formados por redes octaédricas en las que un catión Al^{3+} está rodeado por seis grupos OH o átomos de oxígeno, en medio de dos láminas te-

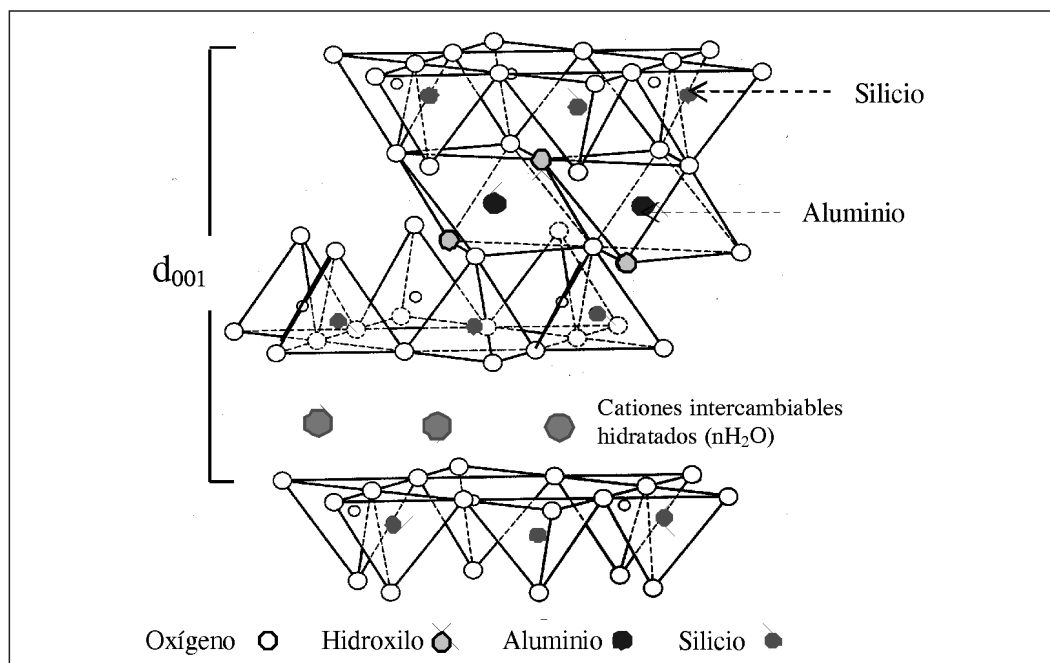


Figura 1. Estructura de un mineral de arcilla tipo 2:1 (tipo esmectita).

traédricas de SiO_4 . Entre las láminas T:O:T se encuentran cationes de compensación intercambiables (Na^+ , Ca^{2+}) simples o hidratados. Este tipo de estructura permite incrementar apreciablemente el espaciado basal d_{001} original, lo que las hace apropiadas para modificaciones mediante el proceso químico de intercalación-pilarización (3-5).

A partir de las clasificaciones y las caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales arcillosos expandibles de ciertas regiones del territorio colombiano, desarrolladas en el grupo Estado sólido y catálisis ambiental (ESCA) de la Universidad Nacional de Colombia, se han fortalecido las bases para el desarrollo de diversas modificaciones químicas que apuntan a incrementar el valor tecnológico de esta clase de materiales. Un tipo de modificación importante es la intercalación-pilarización, la cual permite el intercambio de cationes de compensación de carga que se

encuentran en la zona interlamina del mineral de arcilla por especies orgánicas voluminosas o por polioxocaciones inorgánicas, garantizando la expansión de las láminas que forman la estructura del material de partida con la consecuente variación en las propiedades del sólido.

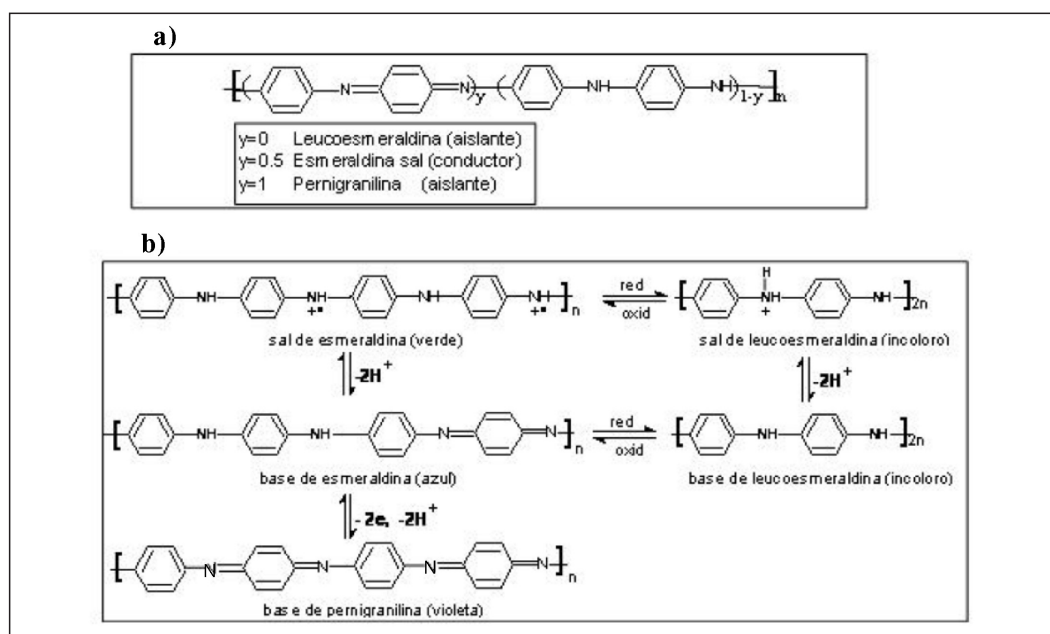
Los materiales de partida empleados en este trabajo son dos arcillas tipo esmectita o montmorillonita. La modificación de dichos minerales se realiza alterando el carácter hidrofílico de su espaciado interlamina, haciéndolo organofílico mediante el adecuado tratamiento con una sal de amonio cuaternaria (6), la cual se convierte en un “puente” para la posterior intercalación con un polímero orgánico (polianilina), para obtener, de este modo, un material compuesto (“microcomposite”) tipo polímero orgánico/arcilla. La polianilina (PANI) es uno de los llamados “metales sintéticos” o polímeros orgánicos eléctricamente con-

ductores, ya que presenta propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas similares a las de los metales, sin perder las propiedades mecánicas y de procesabilidad de los polímeros (7).

La polianilina es un polímero orgánico conjugado, producto de la polimerización oxidativa de la anilina en medio ácido, que generalmente presenta conductividad electrónica debido a la deslocalización de carga en su estructura (8). Sin embargo, se ha demostrado electroquímicamente que la polianilina presenta tres estados de oxidación: la forma totalmente oxidada (pernigranilina), un estado de oxidación intermedio (esmeraldina) y la forma totalmente reducida (leucoesmeraldina) (8-11) (Figura 2). El estado de oxidación intermedio, denominado esmeraldina, presenta a su vez dos estructuras bastante estudiadas debido a su comportamiento eléctrico particular y a sus posibles aplicaciones comerciales: la sal de esmeraldi-

na, protonada y de color verde, que tiene una conductividad semejante a la de un semiconductor, y la esmeraldina base, azul y no conductora, que ha sido empleada como inhibidor de corrosión en recubrimientos de metales (12).

La facilidad de síntesis de la polianilina, las altas eficiencias y los bajos costos de producción, así como sus propiedades eléctricas, específicamente las anticorrosivas, que convierten a la polianilina en un posible remplazo para los recubrimientos inhibidores de corrosión a base de metales pesados como el cromo (13), hacen de este polímero uno de los más ampliamente estudiados con el fin de mejorar su solubilidad y sus propiedades físicas, que son los principales obstáculos para sus potenciales aplicaciones industriales y comerciales. Por otra parte, la síntesis de micro y nanoestructuras de polianilina soportadas en sólidos es una de las posibles alternativas para el mejora-



miento de la estabilidad térmica, eléctrica y mecánica de dicho polímero (12-14). Una de las formas de obtención de estos materiales es mediante la utilización de matrices inorgánicas en el momento de la polimerización; en este caso, arcillas esmectíticas tipo 2:1, que por su capacidad de intercambio catiónico, alta capacidad de expansión e importante área superficial, promueven la obtención de polianilina con estructuras más organizadas que las del polímero original (13), puesto que en los espaciados interlaminares la baja o casi nula actividad redox de las especies presentes hace posible el control de la polimerización luego de la intercalación del monómero (14).

De esta forma, en el marco del estudio de la aplicación de los materiales arcillosos colombianos y de la valorización de productos naturales inorgánicos, y con la intención de mejorar las potencialidades físicas y químicas de la polianilina, en el presente artículo se examina la modificación de dos esmectitas hacia la síntesis de nuevos materiales "microcompuestos" preparados a base de polianilina/arcilla. Adicionalmente se evalúa, de manera preliminar, la potencialidad de los nuevos materiales como agentes anticorrosivos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales de partida empleados en este trabajo son dos arcillas tipo esmectita: una bentonita del Valle del Cauca (BVC) y una montmorillonita (denominada en adelante M64) proveniente del centro del país, y caracterizadas previamente en trabajos anteriores (4, 15).

Todos los reactivos utilizados, tanto en el proceso de síntesis como en algunas

caracterizaciones, fueron proveídos por Merck (R. A.). La anilina fue doblemente destilada bajo presión reducida, y el persulfato de amonio empleado como oxidante se utilizó sin previa purificación (grado analítico); el p-xileno también fue destilado bajo presión reducida, y el electrolito utilizado en las mediciones electroquímicas fue una solución acuosa preparada a partir de NaCl del 99,9% de pureza.

Instrumentación

Los espectros de IR fueron tomados en un equipo Perkin Elmer (FT-IR) Paragon 500, en transmisión y con dilución de la muestra en KBr (2 mg de muestra en 200 mg de KBr). Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se desarrollaron en un equipo X Pert Pro MPD PANalitical, con ánodo de Cu (radiación $K\alpha$, $\lambda = 1,54056\text{\AA}$). Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente, mediante la técnica de polvo forzado, con tamaño de paso de $0,05^\circ 2\theta$ y tiempo de paso 2 s. Las mediciones electroquímicas se realizaron en un equipo BAS CV-50W *voltametric analyzer*, en una celda de vidrio equipada con un electrodo de platino como contra-electrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El potencial de circuito abierto fue determinado utilizando un multímetro digital MASTECH MAS-344 con un electrodo de Ag/AgCl como contra-electrodo. Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en un microscopio FEI QUANTA 200, tomando tres o más fotografías en sitios diferentes de la superficie de cada sólido. El estudio por calorimetría de barrido diferencial (DSC) se desarrolló en un equipo DSC 2920 TA Instruments, en un rango de temperatura

entre 25 y 300 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto y atmósfera de N₂.

Adecuación de los minerales de arcilla

Los minerales de arcilla, BVC y M64, fueron sometidos a separación por tamaño de partícula mediante sedimentación en agua, empleando la ecuación de Stokes (16). Se recogió la fracción = 50 μm, se secó a 60 °C, se trituró y se tamizó en malla N° 80-ASTM.

Homoionización con Na⁺

Se preparó una suspensión al 2% p/v de la arcilla (fracción = 50 μm) en una solución de NaCl 1M y se sometió a agitación durante 12 horas. Posteriormente la solución de NaCl fue retirada por centrifugación y renovada, conservando la misma relación y sometiendo la suspensión de nuevo a agitación durante 12 horas. El mineral intercambiado se separó por centrifugación y lavado con agua destilada hasta lograr una conductividad cercana a la del agua inicial. Finalmente, el material homoionizado (BVC/Na o M64/Na) se secó a 60 °C, se trituró y tamizó en malla 80-ASTM.

Síntesis de polianilina

La polianilina se sintetizó siguiendo el procedimiento reportado por Yeh et ál. (12), partiendo de 10 ml de anilina doblemente destilada y disuelta en 600 ml de HCl 1,0 M. La mezcla se llevó a un baño de hielo a 0 °C y posteriormente se adicionaron, gota a gota, 200 ml de una solución de persulfato de amonio 0,125M (en HCl 1,0 M) sobre la solución de anilina a una velocidad aproximada de 15 ml/min con agitación constante. Luego de dos ho-

ras, se obtuvo la esmeraldina sal o polianilina protonada (PANI-H) en forma de un polvo fino de color verde oscuro, separado de la solución por filtración al vacío. La esmeraldina sal se convirtió en esmeraldina base (PANI-B), dispersando 3 g de esmeraldina sal en 500 ml de NH₄OH 1,0 M, con agitación constante a temperatura ambiente durante tres horas. La forma esmeraldina base de la polianilina se obtuvo como un polvo azul oscuro, separada por filtración al vacío, lavada con agua destilada y secada a temperatura ambiente por 48 horas.

Obtención del mineral de arcilla organofílico

Las arcillas organofílicas se obtienen mediante intercambio catiónico del material homoionizado (BVC/Na o M64/Na) con una sal de amonio cuaternaria (bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br)) (6), empleando la siguiente ecuación para calcular la cantidad de agente intercalante (17):

$$(1.2)(A)\left(\frac{CIC}{100}\right) = \left(\frac{i}{M_w}\right)(1000) \quad [1]$$

donde *A* es la masa (g) de arcilla, *CIC* es la capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g arcilla), *i* es la masa (g) de agente intercalante y *M_w* es su peso molecular. De esta forma, 5 g de BVC/Na o M64/Na, con *CIC* de 63,3 y 56,4 meq/100g de arcilla, respectivamente, fueron suspendidos en 500 ml de agua destilada, a temperatura ambiente y con agitación constante durante 12 horas. La solución de la sal de amonio cuaternaria se obtuvo llevando la cantidad de agente intercalante, determinada para cada uno de los materiales arcillosos, a 100 ml de agua destilada, con agitación constante y

ajustando el pH entre 3 y 4 con HCl 1,0 M. Esta solución se dejó en agitación durante una hora y luego se adicionó gota a gota sobre la suspensión del material arcilloso correspondiente, a una velocidad aproximada de 10 ml/min. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 12 horas. La bentonita del Valle del Cauca y la arcilla M64 organofílicas (BVC/Alqm y M64/Alqm, respectivamente) fueron recuperadas por centrifugación (4500 rpm, 15 min) y lavadas sucesivamente con agua destilada hasta eliminar el exceso de iones amonio. Una vez seco, el sólido se trituró y tamizó en malla 80-ASTM.

Síntesis de los materiales microcompuestos de polianilina/arcilla

Los materiales microcompuestos de polianilina/arcilla se sintetizaron siguiendo el procedimiento reportado por Yeh et ál. (12): 4 g de BVC/Alqm o M64/Alqm fueron suspendidos en 400 ml de HCl 1.0 M y sometidos a agitación magnética durante 12 horas a temperatura ambiente. Luego se adicionaron 0,1 moles de anilina a la suspensión del mineral de arcilla organofílico, y la mezcla se sometió a agitación magnética durante 24 horas. Pasado este tiempo, se adicionó la solución de persulfato de amonio a la mezcla de reacción, 5,6 g en 20 ml de HCl 1,0 M, y la mezcla se llevó a un baño de hielo entre 5 y 0 °C, y se agitó durante tres horas. Se obtuvo un precipitado fino de color verde correspondiente al "microcomposito" del mineral de arcilla y la forma esmeraldina sal de la polianilina (BVC/PANI-H o M64/PANI-H); este sólido se separó de la solución ácida por filtración al vacío, lavado y secado a temperatura ambiente durante 48 horas. El sólido seco se trituró y ta-

mizó en malla 80-ASTM. El material microcompuesto de polianilina/arcilla con la polianilina en su forma de esmeraldina base (BVC/PANI-B o M64/PANI-B) se obtuvo dispersando el sólido anterior en 400 ml de NH_4OH 1,0 M, con agitación magnética y temperatura ambiente durante cuatro horas, con lo que se obtuvo un sólido azul oscuro que fue separado por filtración al vacío, lavado y secado a temperatura ambiente durante 48 horas. El sólido final seco se trituró y tamizó por malla 80-ASTM.

Mediciones electroquímicas

Se realizaron suspensiones al 1% p/v de los sólidos PANI-B, BVC/PANI-B y M64/PANI-B en p-xileno doblemente destilado. Las suspensiones fueron agitadas durante dos horas y luego depositadas gota a gota sobre electrodos de acero cold-rolled (1020 AISI-SAE), hasta llegar al cubrimiento total de la superficie (diámetro = 1/8 pulg.). El recubrimiento se dejó secar durante 24 horas a temperatura ambiente para obtener espesores de $\approx 20 \mu\text{m}$. Este electrodo se puso en contacto con el electrolito y constituyó el "electrodo de trabajo". Todos los ensayos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente y por triplicado. Como electrolito se utilizó una solución acuosa de NaCl al 5% p/v. Se realizaron voltametrías lineales de barrido +/- 250 mV a partir del potencial de circuito abierto y a una velocidad de barrido de 8 mV/s. Se construyeron las correspondientes gráficas de Tafel ($\text{Log } I(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ vs E (mV)), y la corriente de corrosión (I_{corr}) fue determinada por la intersección de los segmentos lineales de las curvas anódicas y catódicas de dichas gráficas. La resistencia a la polarización, R_p , se obtuvo de las gráfi-

cas de Tafel de acuerdo con la ecuación de Stern-Geary (18):

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) I_{corr}} \quad [2]$$

donde b_a y b_c son las pendientes anódica y catódica de los segmentos lineales de las gráficas de Tafel ($\Delta E/\Delta \log I$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopía infrarroja

Las Figuras 3 y 4 muestran los espectros IR de los minerales arcillosos homoionizados con Na^+ , de las respectivas arcillas organofílicas y de los “materiales compuestos” de arcilla/polianilina en sus formas esmeraldina sal (BVC/PANI-H y M64/PANI-H) y esmeraldina base (BVC/PANI-B y M64/PANI-B). Igualmente, la Tabla 1 resume las bandas de absorción observadas para cada uno de los sólidos estudiados. Los espectros IR correspondientes a las dos arcillas, BVC y M64, re-

velan las señales típicas de montmorillonitas, puesto que se trata de dos materiales con alto contenido esmectítico: vibraciones de estiramiento de los grupos OH estructurales ($3620\text{-}3622\text{ cm}^{-1}$), estiramientos del enlace Si-O ($1027\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$) y las vibraciones de deformación AlAlOH ($910\text{-}915\text{ cm}^{-1}$) (19, 20). Debido a que los materiales de partida son de origen natural, se observa el cuarzo como contaminante (bandas en 1090 y $793\text{-}798\text{ cm}^{-1}$) (19, 20).

En el caso de los espectros IR de los “materiales compuestos” de arcilla/polianilina, se observan, además de las señales correspondientes a la arcilla natural, bandas características de la estructura del polímero de polianilina obtenido. Los espectros IR para los materiales BVC/PANI-H y M64/PANI-H muestran una banda ancha a valores de número de onda mayores a 2000 cm^{-1} , asociada a la absorción de los transportadores de carga libres en la estructura del polímero proto-

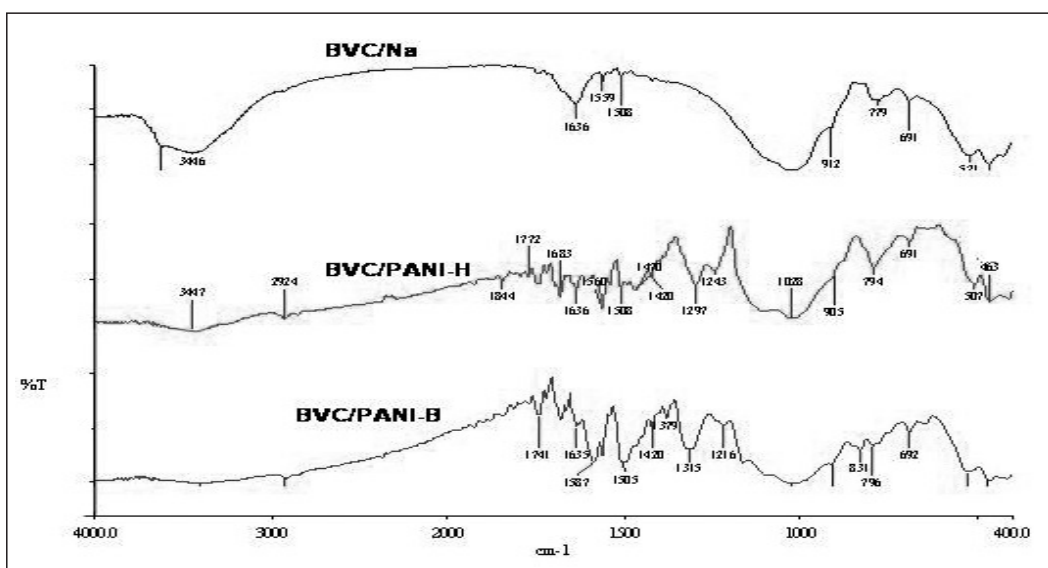


Figura 3. Espectros IR de la bentonita del Valle del Cauca (BVC) homoionizada con sodio y modificada con polianilina en sus formas esmeraldina sal (PANI-H) y esmeraldina base (PANI-B).

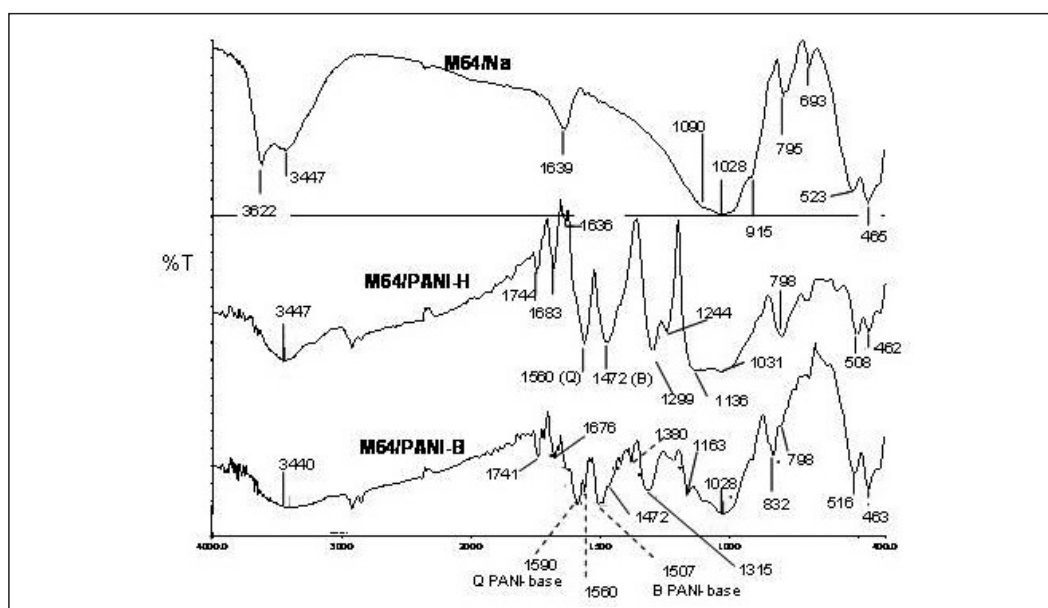


Figura 4. Espectros IR de la arcilla M64 homoionizada con sodio y modificada con polianilina en sus formas esmeraldina sal (PANI-H) y esmeraldina base (PANI-B).

Tabla 1. Principales bandas de absorción (cm^{-1}) en el espectro IR de las arcillas sódicas y modificadas con polianilina.

Asignación Vibración	OH Estruc- turales	HIAIOH	Si-O	Q	B	C-N Esmeral- dina base	C-N (AAS π)	C- N ⁺⁺	-NH ⁺ = (C-H en el plano)	C-H fuera del plano
Sólido										
M64/Na	3622	915	1028	-	-	-	-	-	-	-
M64/PANI-H	-	-	1031	1560	1472		1299	1244	1136 (Solap)	Solap
M64/PANI-B	-	915	1028	1590	1507	1380	1315	-	- (1163)	832
BVC/Na	3620	912	1030	-	-	-	-	-	-	-
BVC/PANI-H	-	905	1028	1560	1470		1297	1243	Solap (Solap)	Solap
BVC/PANI-B	-	908	1028	1587	1505	1387	1315	-	- (1160)	831

Q: vibración en el anillo quinoide; B: vibración en el anillo bencénico; Solap: banda solapada; AAS π : señal de amina aromática secundaria y/o señal de deslocalización de electrones- π en la forma protonada del polímero.

nado (21, 22). Las bandas observadas alrededor de 1560 y 1470 cm^{-1} corresponden a vibraciones típicas del anillo quinoide y del anillo bencénico, respectivamente (representadas como Q y B en la

Tabla 1); la banda alrededor de 1300 cm^{-1} corresponde a la deslocalización de los electrones- π inducida por la protonación del polímero, y finalmente la banda que caracteriza la forma esmeraldina sal de la

polianilina se localiza en 1243 cm^{-1} , y es asignada a la vibración de estiramiento C-N⁺ en la estructura polarón (21, 22).

Luego del tratamiento con hidróxido de amonio, la esmeraldina sal (PANI-H), de color verde y conductora, presente en los "compositos", se convierte en esmeraldina base (PANI-B), de color azul y no conductora. Este cambio estructural es evidenciado por el corrimiento de las bandas características del polímero, quinoides y bencénicas, hacia valores mayores de número de onda, 1590 y 1507 cm^{-1} , respectivamente. Al respecto, es de señalar que en el espectro IR del sólido M64/PANI-B se observan señales adicionales con muy baja intensidad a 1560 y 1472 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de pequeñas cantidades remanentes de polianilina en su forma esmeraldina sal. La banda presente en 1315 cm^{-1} se asigna al estiramiento C-N en una amina aromática secundaria; la señal observada alrededor de 1160 cm^{-1} corresponde a flexiones en el plano de grupos C-H aromáticos, y la señal a 832 cm^{-1} se asigna a las deformaciones fuera del plano de grupos C-H en anillos 1,4-disustituídos. Finalmente, la banda observada alrededor de 1380 cm^{-1} representa las vibraciones de estiramientos C-N de grupos vecinos al anillo quinoides, y es la banda que caracteriza la forma esmeraldina base de la polianilina (21, 22).

Difracción de rayos X

Las Figuras 5 y 6 muestran los perfiles de difracción de rayos X de los minerales sódicos, organofílicos y modificados con

polianilina, donde se verifica la presencia de la fase esmectítica en los materiales de partida (BVC y M64) mediante las señales situadas alrededor de $6,8$ y $12,4\text{ }^{\circ}2\theta$ (1, 2, 4), además de impurezas menores como illita ($8,8\text{ }^{\circ}2\theta$) y caolinita ($12,3\text{ }^{\circ}2\theta$) (1, 2, 4). Dichas señales características no sufren ninguna alteración durante los diferentes procesos de síntesis de los microcompuestos, a excepción de la señal esmectítica localizada en $6,8\text{ }^{\circ}2\theta$ (d_{001}), la cual experimenta un desplazamiento a ángulos 2θ menores (mayores espaciados basales) debido a la presencia de especies de considerable tamaño (polímero orgánico) en el espacio interlaminar del mineral de arcilla.

Comparando los perfiles de difracción para las dos arcillas organofílicas (M64/Alqm y BVC/Alqm) se observan diferencias en los espaciados basales (d_{001}) obtenidos. En el caso del material

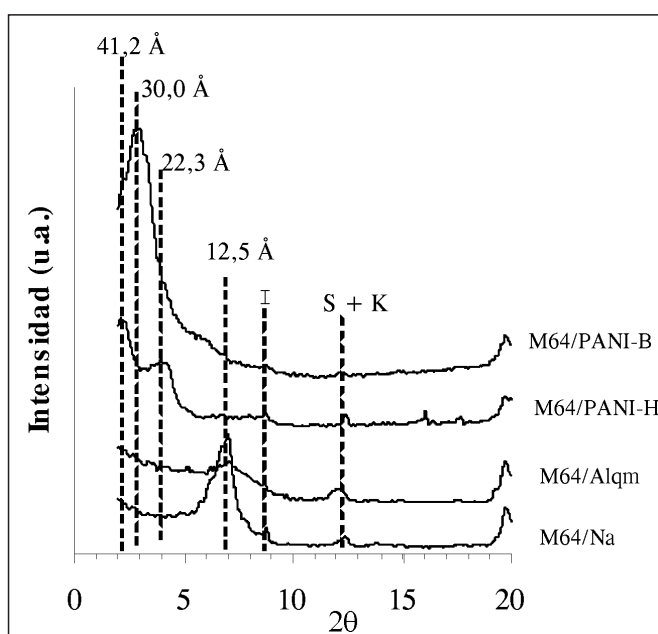


Figura 5. Difractogramas de rayos X de la arcilla M64 sódica, organofílica y modificada con polianilina. I: illita, (S+K): esmectita y caolinita.

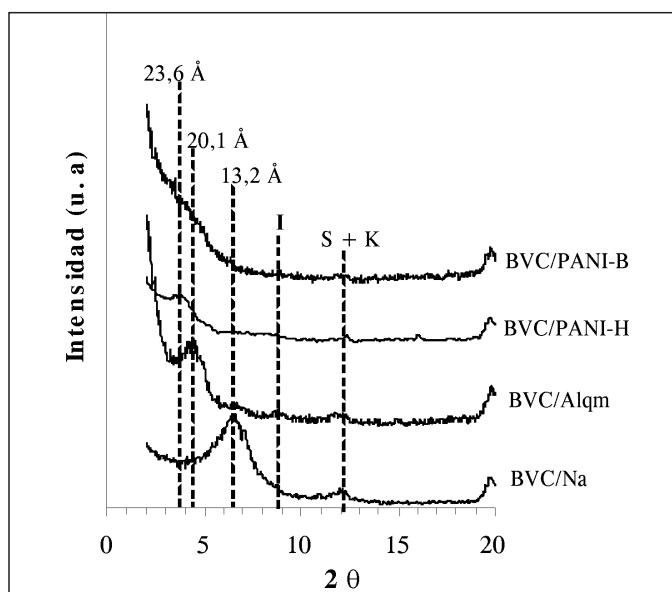


Figura 6. Difractogramas de rayos X de la arcilla BVC sódica, organofílica y modificada con polianilina. I: illita, (S+K): esmectita y caolinita.

M64/Alqm, aunque no hay total desaparición del pico esmectítico presente a $7,0^\circ 2\theta$ ($d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$), ni corrimiento apreciable de la posición central de la señal con respecto a la arcilla original, el marcado aumento en el ancho del pico y la elevación de la línea base a ángulos menores sugieren la modificación de la fase esmectítica de manera parcial y bastante heterogénea, pero suficiente para permitir la inclusión del precursor orgánico (anilina) y su posterior polimerización, con la consecución de macromoléculas de tamaño mucho mayor que proporcionan grandes espaciados basales como los alcanzados en los pasos posteriores de la síntesis (espaciados basales de $22,3 \text{ \AA}$ y $41,2 \text{ \AA}$ para el sólido M64/PANI-H y de 30 \AA para M64/PANI-B). Por el contrario, para el sólido BVC/Alqm la señal esmectítica a $6,7^\circ 2\theta$ ($d_{001} = 13,2 \text{ \AA}$) experimenta un significativo desplazamiento hacia un ángulo 2θ menor ($d_{001} = 20,1 \text{ \AA}$), lo que revela una buena intercalación

de los cationes voluminosos de la sal de amonio cuaternaria, con mayor ordenamiento. Esta diferencia en los resultados de la intercalación de los cationes de la sal de amonio cuaternaria puede estar relacionada con las variaciones mineralógicas y geoquímicas de los materiales de partida, toda vez que dos arcillas del mismo tipo pueden presentar comportamientos fisicoquímicos diferentes (tal como es el caso de la capacidad de expansión) dependiendo de su origen.

A partir de las diferencias observadas en los perfiles de DRX en las arcillas organofílicas, consecuentemente se obtienen perfiles distintos para los materiales compuestos de arcilla/polianilina finales. En el caso de los difractogramas para los microcompuestos BVC/PANI-H y M64/PANI-H, se consiguen espaciados basales elevados ($23,6 \text{ \AA}$ para el primero y $22,3 \text{ \AA}$ y $41,2 \text{ \AA}$ para el segundo), sin que se llegue a la delaminación de la estructura del mineral de arcilla. De otro lado, el perfil de DRX para el material M64/PANI-B muestra una señal $d_{001} = 30,0 \text{ \AA}$ bien definida y con alta intensidad, que sugiere el ordenamiento y la homogeneidad en el tamaño de las especies presentes en la interlámina, indicando posibles cambios en el empaquetamiento u ordenamiento del polímero en los espaciados interlaminares luego de su desprotonación con NH_4OH . Sin embargo, para el material BVC/PANI-B, el perfil de DRX muestra la desaparición total de la señal d_{001} , sugiriendo la modificación estructural del mi-

neral de arcilla por delaminación. De este modo, la facilidad del mineral BVC para generar una estructura delaminada, a diferencia de la arcilla M64, probablemente permite una mayor difusión del NH_4OH y una transformación completa de la forma esmeraldina sal a esmeraldina base, lo cual explicaría la presencia de señales remanentes de la forma PANI-H en el espectro IR del sólido M64/PANI-B y no en el espectro IR del sólido BVC/PANI-B. Finalmente, los resultados de difracción de rayos X obtenidos para los dos materiales compuestos de arcilla/esmeraldina base muestran marcadas diferencias estructurales que se derivan de las diferencias mineralógicas y geoquímicas de los materiales arcillosos de partida, como se señaló anteriormente.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 7 muestra algunas imágenes representativas de los minerales de partida y los materiales sintetizados. En todos los casos se observan partículas con morfología y tamaño variado, destacándose la forma de granos con superficie plana en el caso de los sólidos M64/Na y BVC/Na. Esta morfología, que es producto del apilamiento de láminas mediante asociaciones preferenciales “cara-cara”, se conserva en los sólidos BVC/Alqm y M64/PANI-B. Sin embargo, para los sólidos M64/Alqm y BVC/PANI-B se observan cambios importantes, revelan-

do partículas de forma menos regular y sin la presencia de superficies planas, lo que refleja la formación de agregados de láminas asociadas en múltiples direcciones. Las morfologías observadas son totalmente coherentes con los resultados encontrados por difracción de rayos X, los cuales evidenciaron la delaminación del sólido BVC/PANI-B y una modificación muy heterogénea en el sólido M64/Alqm, mientras que los otros materiales mostraron perfiles con espaciados basales (d_{001}) bien definidos, como consecuencia de la formación de microestructuras mayoritariamente ordenadas.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La Tabla 2 resume los cambios energéticos detectados por DSC, para las arcillas sódicas y para los materiales organofílicos y microcompuestos sintetizados. En todos los casos, la intensidad de la señal

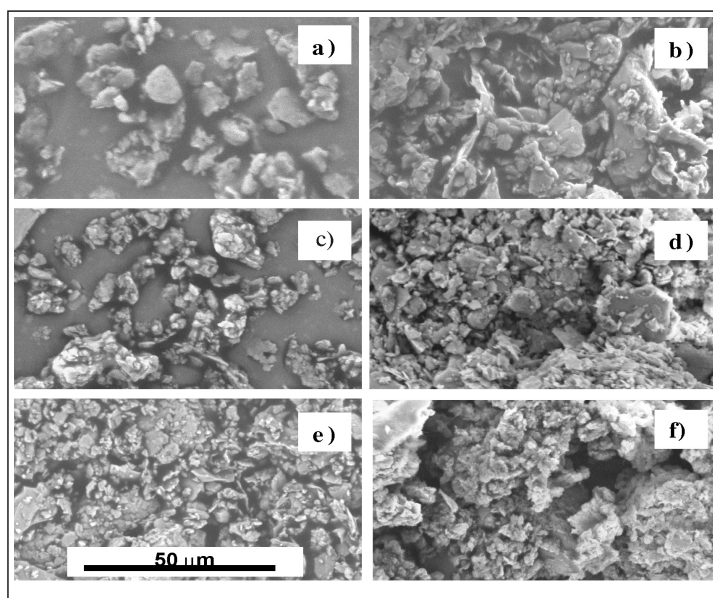


Figura 7. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para las arcillas sódicas, organofílicas y los materiales compuestos. a) M64/Na, b) BVC/Na, c) M64/Alqm, d) BVC/Alqm, e) M64/PANI-B, f) BVC/PANI-B.

Tabla 2. Análisis DSC de las arcillas sódicas y los materiales compuestos.

Sólido	Cambio endotérmico 1	Cambio endotérmico 2	Cambio endotérmico 3	Cambio exotérmico
M64/Na		152 °C (121 J/g)		
M64/Alqm	42 °C (22 J/g)	173 °C (37 J/g)		
M64/PANI-H	72 °C (21 J/g)	170 °C (18 J/g)		130 °C (24 J/g)
M64/PANI-B	50 °C (25 J/g)	150 °C (52 J/g)		262 °C (119 J/g)
BVC/Na	40 °C (17 J/g)	181 °C (75 J/g)		
BVC/Alqm	59 °C (20 J/g)	228 °C (15 J/g)	268 °C (4 J/g)	
BVC/PANI-H	60 °C (61 J/g)	134 °C (229 J/g)	267 °C (34 J/g)	
BVC/PANI-B	42 (20 J/g)	182 °C (22 J/g)		271 °C (58 J/g)

(): Los valores en paréntesis indican la entalpía (ΔH) del proceso.

La temperatura indicada corresponde al mínimo (cambio endotérmico) o al máximo (cambio exotérmico) de cada señal.

correspondiente a cada cambio energético está directamente relacionada con el cambio entálpico del proceso (ΔH), indicado igualmente en la Tabla 2 por los valores señalados entre paréntesis. En principio, la arcilla M64/Na y todos los materiales sintetizados muestran una primera señal endotérmica (absorción de energía) pequeña a temperatura menor de 80 °C, asignada a la pérdida de agua adsorbida sobre la superficie de los sólidos. Para las arcillas M64/Na y BVC/Na se observaron perfiles típicos de materiales esmectíticos, con un segundo pico de absorción de energía muy importante centrado en 152 °C y 181 °C, respectivamente, correspondiente a la pérdida de agua de hidratación de los iones presentes en estos minerales (23). Sin embargo, en general se observa un desplazamiento significativo de la segunda señal endotérmica hacia mayores valores de temperatura, como resultado de la modificación de los minerales con la sal de alquilamonio, además de la aparición de una pequeña absorción adicional en 268 °C para el sólido

BVC/Alqm. Por otra parte, la aparición de una señal exotérmica a 130 °C (correspondiente a una posible transformación de fase de la especie esmeraldina sal) en el sólido M64/PANI-H, pero no en el sólido BVC/PANI-H, evidencia la mayor estabilidad térmica del sistema conformado a partir de la bentonita del Valle del Cauca. Finalmente, en el sólido BVC/PANI-B se observa un cambio exotérmico importante ($\Delta H = 58$ J/g) a 271 °C, que indica la posible transformación de fase de la especie esmeraldina base incorporada en el compuesto. Este mismo cambio se verifica en el material M64/PANI-B a 262 °C, con $\Delta H = 119$ J/g, valores que ratifican la menor estabilidad del polímero en el mineral M64.

Mediciones electroquímicas

La Tabla 3 y la Figura 8 muestran los resultados de potencial de corrosión (E_{corr}), corriente de corrosión (I_{corr}) y resistencia de polarización para los sólidos BVC/PANI-B y M64/PANI-B comparados con

Tabla 3. Valores de potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia de polarización (R_p) y corriente de corrosión (I_{corr}) para los diferentes recubrimientos ensayados sobre electrodos de acero cold-rolled (1020 AISI-SAE).

Tipo de recubrimiento	Mediciones electroquímicas de corrosión		
	E_{corr} (mV)	R_p ($k\Omega/cm^2$)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
Acero sin recubrir	-800	0,21	35,39
PANI-B	-573	6,35	1,42
M64/PANI-B	-687	2,94	-
BVC/PANI-B	-667	6,15	4,60

la esmeraldina base (PANI-B). Como se observa, los valores de potencial de corrosión para los electrodos de acero cold-rolled recubiertos con los materiales sintetizados son mayores que el potencial de corrosión del electrodo de acero sin recubrir, lo que indica que dichos materiales generan una protección contra los agentes corrosivos presentes en el electrolito, evitando que ocurra la oxidación de la superficie del metal. Sin embargo, el electrodo de acero recubierto con PANI-B muestra el valor más alto de po-

tencial de corrosión, lo que verifica la mayor habilidad del polímero PANI-B como agente anticorrosivo, comparado con los materiales microcompuestos de arcilla/PANI-B. De igual forma, es evidente que el material BVC/PANI-B presenta un potencial de corrosión mayor que el material M64/PANI-B, mostrando un mejor comportamiento como agente anticorrosivo. Lo anterior está relacionado, en gran medida, con las características estructurales del sólido sintetizado, evidenciadas mediante los análisis de di-

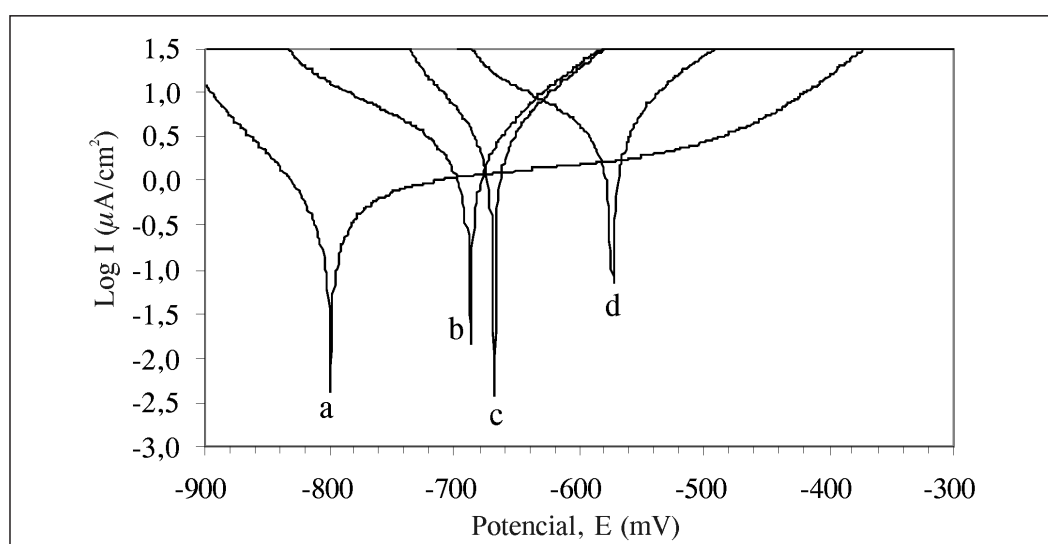


Figura 8. Gráficas de Tafel para los electrodos de acero cold-rolled: a) sin recubrimiento, b) recubierto con M64/PANI-B, c) recubierto con BVC/PANI-B y d) recubierto con polianilina en su forma esmeraldina base (PANI-B).

fracción de rayos X, donde se observó la delaminación de la estructura de BVC/PANI-B, con láminas de la arcilla probablemente dispersas en la matriz del polímero (24). De este modo, la mejor protección contra la corrosión obtenida con el material compuesto entre BVC y esmeraldina base probablemente está relacionada con el incremento de la tortuosidad en la difusión de los agentes corrosivos, como el oxígeno, hasta la superficie del metal, gracias a las láminas de la arcilla dispersas en la matriz de la polianilina (12, 18). Adicionalmente, y de acuerdo con los resultados de IR, existe presencia de pequeñas cantidades remanentes de esmeraldina sal (forma conductora) en el sólido M64/PANI-B, lo cual explicaría la disminución de la potencialidad anticorrosiva de este material.

De otro lado, aunque la introducción de filosilicatos aumenta la barrera contra agentes corrosivos (12, 18), existe otro tipo de especies químicas que conforman las arcillas naturales, como los iones de elementos metálicos y no metálicos, que en cantidades muy bajas pueden contribuir a los procesos de conducción de corriente y a posibles reacciones secundarias que dan origen al ataque localizado sobre el metal, algo que no es deseable en este tipo de recubrimientos.

Por otra parte, los valores de corriente de corrosión (I_{corr}) y resistencia de polarización (R_p) obtenidos a partir de las gráficas de Tafel (Figura 8, Tabla 3) confirman los resultados sobre los potenciales de corrosión. En la Tabla 3 se observa una significativa disminución en la corriente de corrosión de los electrodos de acero recubiertos, en comparación con el valor determinado para el acero sin recu-

brir. Además, los altos valores de resistencia de polarización para los electrodos recubiertos indican la limitación del sistema a la corriente producida y son otra evidencia de la protección del metal por los recubrimientos de polianilina en su forma esmeraldina base y por los materiales BVC/PANI-B y M64/PANI-B.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron satisfactoriamente dos tipos de materiales microcompuestos de arcilla y polianilina en su forma esmeraldina base, a partir de dos minerales arcillosos esmectíticos colombianos. El material obtenido de la bentonita del Valle del Cauca presentó delaminación de la estructura del mineral, lo que condujo a un microcompuesto en donde las láminas de la arcilla probablemente estén dispersas en la matriz del polímero, mientras que el material obtenido a partir de la motmorillonita M64 presentó una estructura de microcompuesto intercalado, donde el polímero se encuentra en los espacios interlaminares del mineral arcilloso.

Las mediciones electroquímicas (potencial de corrosión, resistencia de polarización y corriente de corrosión), evidenciaron la protección que brindan los materiales microcompuestos de arcilla y esmeraldina base a la superficie del acero cold-rolled (1020 AISI-SAE) frente a agentes corrosivos, encontrándose mejores resultados para el sólido sintetizado a partir de la bentonita del Valle del Cauca, sin que esta protección supere la de la polianilina en su forma esmeraldina base aislada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moore, D.; Reynolds, R. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. New York: Oxford University Press. 1997. pp. 16-229-258.
2. Thorez, J. Practical XRD analysis of clay minerals. Workshop. Vol 1. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. 2003. pp. 1-6, 31.
3. Gil, A.; Gandia, L.; Vicente, M. A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 2000. **42**: 145-212.
4. Carriazo, J.; Molina, R.; Moreno, S. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Revista Colombiana de Química.* 2007. **36** (2): 213-225.
5. Carriazo, J.; Almanza, O.; Barrera, M. Influence of cerium addition on the synthesis of solids based on platinum supported over alumina-pillared clay. *Scientia et Technica.* 2007. **35**: 489-493.
6. Pinzón, J. Viscosidad de suspensiones de una bentonita en estado natural y organofílica. *Revista colombiana de Química.* 2006. **35** (2): 225-232.
7. Min, G. Conducting polymers and their applications in the film industry. Polyaniline/Polyimide Blended Films. *Synthetic Metals.* 1999. **102**:1163-1166.
8. Gospodinova, N.; Terlemezyan, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymer Science.* 1998. **23**: 1443-1484.
9. Shimano, J. Y.; MacDiarmid, A. G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? *Synthetic Metals.* 2001. **123**: 251-262.
10. Alzate, V.; Vasco, A.; González, J. Influencia de los métodos de activación del crecimiento y la velocidad de barrido del potencial eléctrico sobre las propiedades morfológicas y eléctricas de películas de polianilina. *Revista facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia.* 2005. **35**: 9-22.
11. Kinlen, P.; Menon, V.; Ding, Y. A mechanistic investigación of polyaniline corrosión protection using the scanning reference electrode technique. *J. Electrochem. Soc.* 1999. **146** (10): 3690-3695.
12. Yeh, J. M.; Liou, S. J.; Lai, C. Y.; Wu, P. C.; Tsai, T. Y. Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials. *Chem. Mater.* 2001. **13**: 1131-1136.
13. Do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A. Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. *Polymer.* 2006. **47**: 6131-6139.
14. Wu, Q.; Xue, Z.; Qi, Z.; Wang, F. Synthesis and characterization of PAN/Clay nanocomposite with extended chain conformation of poly-

- niline. *Polymer*. 2000. **41**: 2029-2032.
15. Laguna, O. Efecto del contenido esmectítico en procesos de pilarización de minerales arcillosos provenientes de la cordillera central de Colombia. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 2007. pp. 29-77.
 16. Day, P. Particle fractionation and particle size analysis. In: C. A. Black (Ed.). *Methods of soil analysis*. Part 1, 5a. ed. Madison-Wisconsin (USA): American Society of Agronomy. 1965. pp. 545-567.
 17. Yeh, J. M.; Liou, S. J.; Lin, C. Y.; Cheng, C. Y.; Chang, Y. W.; Lee, K. R. Anticorrosively enhanced PMMA-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent. *Chem. Mater*. 2002. **14**: 154-161.
 18. Chang, K.; Lai, M.; Peng, C.; Yeh, J. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. *Electrochimica Acta*. 2006. **51**: 5645-5653.
 19. Madejová, J.; Komadel, P. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals*. 2001. **49**: 410-432.
 20. Russell, J.; Fraser, A. Infrared Methods. In: M. J. Wilson (Ed.). *Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. London: Chapman and Hall. 1994. pp. 11-67.
 21. Trchová, M.; Sedenková, I.; Tobolková, E.; Stejskal, J. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. *Polymer Degradation and Stability*. 2004. **86**: 179-185.
 22. Blinova, N.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Prokes, J.; Omastová, M. Polyaniline and Polypyrrole: A comparative study of the preparation. *European Polymer Journal*. 2007. **43**: 2331-2341.
 23. Guggenheim, S.; Koster Van Groos, A. F. Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*. 2001. **49**: 433-443.
 24. Favre, H.; Lagaly, G. Organo-bentonites with quaternaryalkylammonium ions. *Clay Miner*. 1991. **26**: 16-32.