

## CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPIRROL ELECTRODEPOSITADAS SOBRE ACERO 316 L

M.B. González<sup>(1)</sup> y S.B. Saidman<sup>(1)</sup>

(1) Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.  
E-mail : [ssaidman@criba.edu.ar](mailto:ssaidman@criba.edu.ar)

### RESUMEN

En este trabajo se estudia la electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en soluciones neutras y alcalinas que contienen molibdato y nitrato. El comportamiento anticorrosivo de los electrodos recubiertos fue investigado en soluciones de cloruro de sodio mediante técnicas electroquímicas y microscopía de barrido electrónico. El polímero formado en forma potencioestática a partir de una solución de pH 12 que contiene el monómero y ambos aniones es el más eficiente en términos de adhesión y protección contra la corrosión. La película reduce significativamente la corrosión por picado del sustrato. Los resultados son interpretados en términos de la naturaleza de los dopantes insertados dentro de la matriz polimérica, las buenas características electroactivas del polímero formado en soluciones alcalinas y las propiedades pasivas del óxido.

### Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** Acero Inoxidable, Electrodeposición de polipirrol, Corrosión por picado, Protección anticorrosiva.

### 1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable 316 L (316L SS) es ampliamente utilizado en distintas aplicaciones debido entre otras razones, a su resistencia a la corrosión y a sus propiedades mecánicas. Sin embargo este material puede sufrir corrosión por picado en medios que contienen iones cloruro. Este ataque localizado es una importante limitación para las aplicaciones biomédicas del acero ya que la presencia de iones metálicos en el medio biológico provoca un severo deterioro de la biocompatibilidad. Varias estrategias fueron propuestas para generar interfaces más protectoras sobre el acero que incluyen el empleo de polímeros conductores [1]. Entre estos polímeros, el polipirrol (PPy) posee numerosas ventajas tales como una síntesis relativamente simple, buena estabilidad y desde el punto de vista de las aplicaciones biológicas, una biocompatibilidad satisfactoria.

Muchas propiedades de los polímeros conductores pueden ser controladas de acuerdo al dopante empleado. Es conocido el efecto inhibitor tanto del anión molibdato [2] como del nitrato [3] frente a la corrosión del acero en soluciones de cloruro. Así en este trabajo se estudió la electropolimerización de pirrol sobre acero 316L en presencia de ambos iones. Las películas formadas fueron caracterizadas mediante técnicas electroquímicas y SEM/EDX y se analizó el grado de protección anticorrosiva alcanzado en soluciones de cloruro.

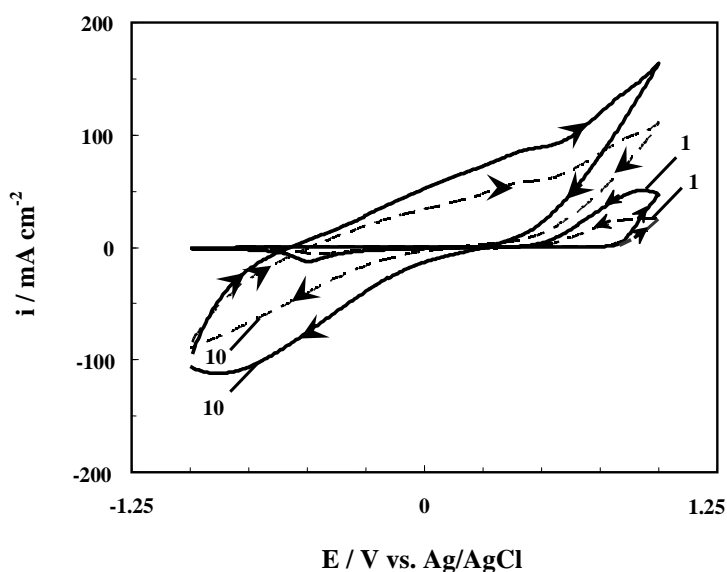
### 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó como electrodo de trabajo una barra de acero 316 L de composición química (% p/p): 17,47 Cr, 10,32 Ni, 1,88 Mn, 1,90 Mo, 0,39 Si, 0,025 C, resto: Fe; empotrada en un cilindro de Teflón con un área expuesta de 0,07 cm<sup>2</sup>. El electrodo fue pulido sucesivamente con papel esmeril número 400, 600 y 1200 y luego enjuagado con agua destilada. Los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo Ag/AgCl (3 M) y se utilizó como contraelectrodo una lámina de Pt. Las experiencias electroquímicas se realizaron con un potencióstato-galvanostato PAR Modelo 273A. Se emplearon soluciones acuosas neutras y alcalinas de MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y/o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La

electrosíntesis se realizó en una atmósfera purificada con gas nitrógeno a 25 °C, empleando una concentración 0,5 M de pirrol (Py).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

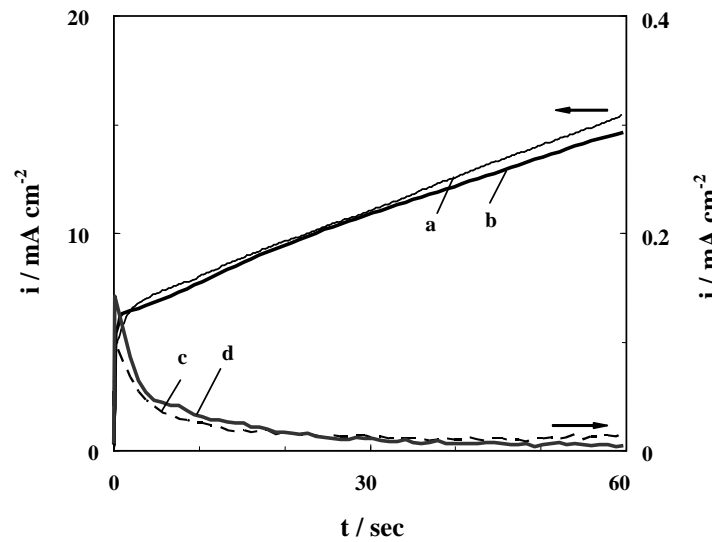
Los recubrimientos de PPy fueron sintetizados en soluciones 0,35 M  $\text{NO}_3^-$  y 0,12 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  conteniendo 0,5 M Py, a pH 8 y pH 12. En ambas soluciones la especie de Mo predominante es el ión  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La concentración electrolítica elegida está relacionada al carácter nucleofílico del ión molibdato. Si bien a medida que se incrementa la concentración de nitrato aumenta la cantidad de polímero electrodepositado, para una concentración de nitrato fija, una concentración creciente de molibdato origina primero un aumento de la cantidad de polímero sintetizado y posteriormente una disminución.



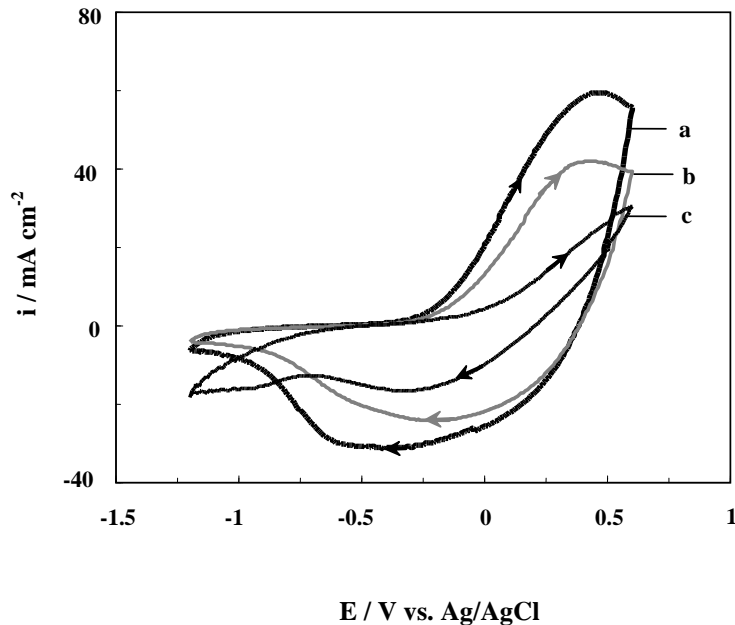
**Figura 1.** Voltametría cíclica obtenida a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  para el electrodo de acero en solución 0,35 M  $\text{NO}_3^-$  + 0,12 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  conteniendo 0,5 M Py, de pH 8 (línea discontinua) y de pH 12 (línea continua). El número de ciclos graficados están indicados en la figura.

Se obtuvieron películas estables tanto en forma potenciodinámica, potenciostática y galvanostática. La Figura 1 muestra el barrido potenciodinámico en presencia del monómero. Al aumentar el número de ciclos se observa que la corriente se incrementa en la zona de potencial correspondiente a la región pasiva del electrodo sin cubrir, debido al proceso de oxidación/reducción del polímero depositado. La curva  $i/t$  registrada a 0,8 V vs. Ag/AgCl en la misma solución electrolítica muestra un incremento de la corriente asociado con el proceso de electropolimerización (Fig. 2). En ausencia del monómero el transitorio está relacionado al crecimiento del óxido. Puede observarse que la polimerización tiene lugar tanto en la solución neutra como en la alcalina.

Las películas depositadas son electroactivas. Las mismas pueden ser cicladas repetidamente en la solución empleada para la polimerización sin el monómero. Las películas formadas en solución alcalina pueden ser cicladas tanto en medio neutro como básico (Fig. 3).



**Figura 2.** Curvas cronoamperométricas obtenidas para el electrodo de acero en solución  $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$  conteniendo  $0,5 \text{ M Py}$  de pH 8 (curva a) y de pH 12 (curva b), en respuesta a un escalón de potencial desde  $0,0$  a  $0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . También se incluyen las curvas cronoamperométricas obtenidas en la misma solución sin Py de pH 8 (curva c) y de pH12 (curva d), en respuesta al mismo escalón de potencial.

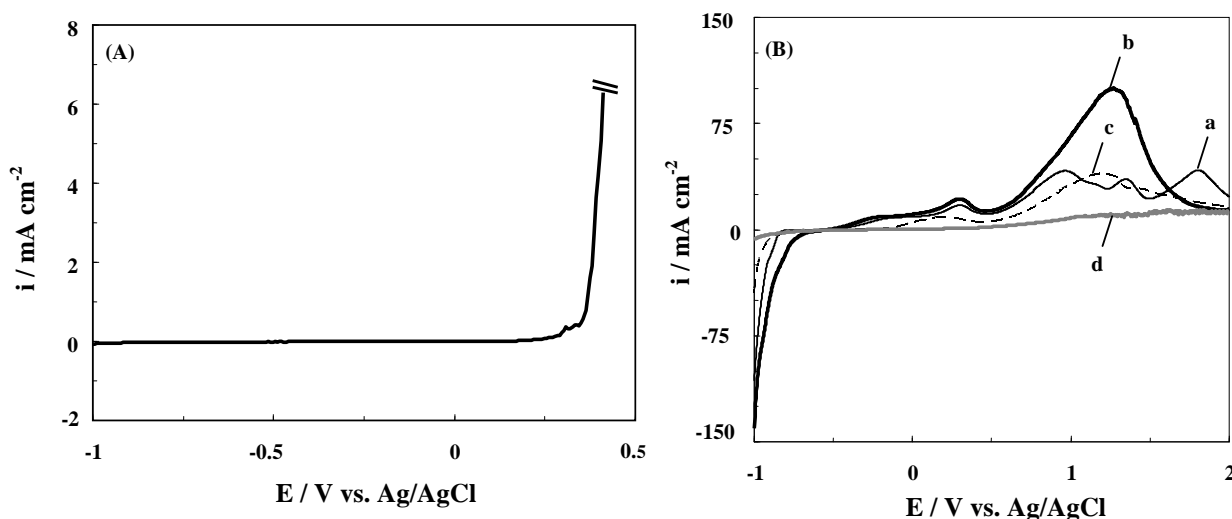


**Figura 3.** Voltametría cíclica de 316L SS/PPy a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  en: (a)  $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$  pH 12; (b)  $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$  pH 8 y (c)  $0,1 \text{ M HNO}_3$ . La película fue formada potencialesmente a  $0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  durante 120 s en  $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$  pH 12 conteniendo  $0,5 \text{ M Py}$ . Se presentan los  $10^\circ$  ciclos.

Los recubrimientos sintetizados en presencia de molibdato y nitrato mediante polarización potencialesmente permanecieron fuertemente adheridos al sustrato metálico luego de realizar una prueba de adherencia empleando cinta 3M. Tampoco pudieron despegarse rayando el polímero con una punta

metálica, pudiendo ser removidos sólo con pulido mecánico. Por el contrario, las películas formadas bajo control galvanostático o potenciodinámico resultaron poco adherentes.

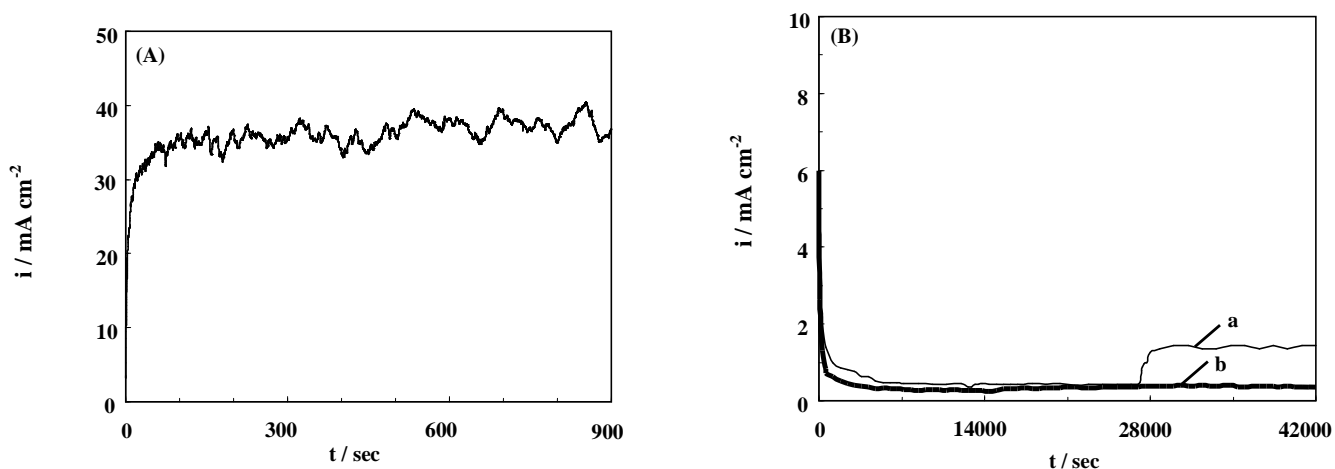
Con fines comparativos se electrosintetizaron películas de PPy en soluciones de molibdato o nitrato, empleando la misma carga de electropolimerización correspondiente al proceso realizado en presencia de ambos iones. La concentración de molibdato empleada fue 0,05 M, ya que para una concentración mayor no tiene lugar la electropolimerización debido al ataque nucleofílico del anión. Los recubrimientos formados en presencia de nitrato permanecieron adheridos empleando la cinta pero el polímero pudo ser parcialmente desprendido al realizar rayaduras en el mismo con una punta metálica. Las películas sintetizadas en presencia de molibdato fueron muy poco adherentes, pudiendo ser prácticamente despegadas en su totalidad mediante la cinta.



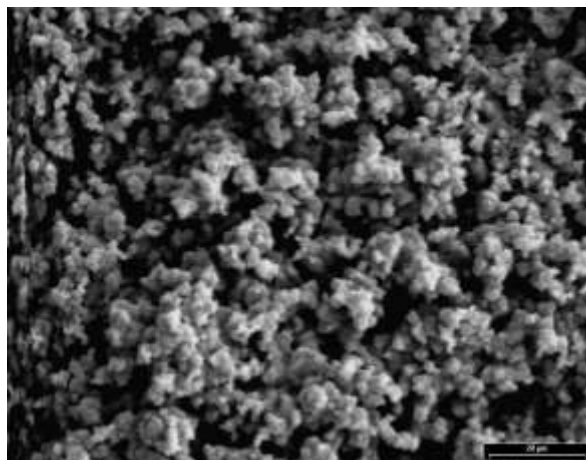
**Figura 4.** Polarización potenciodinámica en 0,15 M NaCl a  $0.001 \text{ V s}^{-1}$  de: (A) electrodo desnudo; (B) 316L SS/PPy. La película fue formada potencialesmente a 0,8 V vs. Ag/AgCl en soluciones conteniendo 0,5 M PPy: 0,35 M  $\text{NO}_3^-$  + 0,12 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  pH 8 (curve a); 0,35 M  $\text{NO}_3^-$  + 0,12 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  pH 12 (curve b); 0,7 M  $\text{NO}_3^-$  (curve c) y 0,05 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  (curve d); siendo el tiempo de electropolimerización de 600 s (curvas a, b y c) y 2500 s (curva d).

En la Fig. 4 se muestra la curva de polarización anódica del acero en 0,15 M NaCl. A partir de 0,35 V se observa un abrupto incremento de la corriente asociado con el proceso de picado. Luego de la polarización, la observación microscópica de la superficie revela la presencia de picaduras. Los electrodos recubiertos de PPy formado en las distintas soluciones electrolíticas fueron también polarizados en la solución de cloruro. Las curvas presentan picos anódicos asociados con la oxidación y sobreoxidación del polímero. Los resultados indican que, a pesar del elevado potencial aplicado, no se produce el proceso de picado del material base. En el caso del polímero formado en molibdato la curva es diferente, observándose oscilaciones probablemente debido a la disolución del acero. La menor protección alcanzada en este caso está de acuerdo con el menor grado de adherencia del polímero.

Para verificar el grado de protección alcanzado, el electrodo recubierto por el polímero sintetizado en solución de molibdato y nitrato fue polarizado a 0,60 V, un potencial más positivo que el correspondiente al potencial de picado del electrodo desnudo. En la Fig. 5 se muestran los valores de corriente registrados durante 12 h de polarización. Con fines comparativos se grafican los valores obtenidos para el electrodo sin cubrir, comprobándose la diferencia entre los mismos. La observación microscópica de la muestra recubierta luego de la polarización indica que el polímero permanece intacto (Fig. 6).



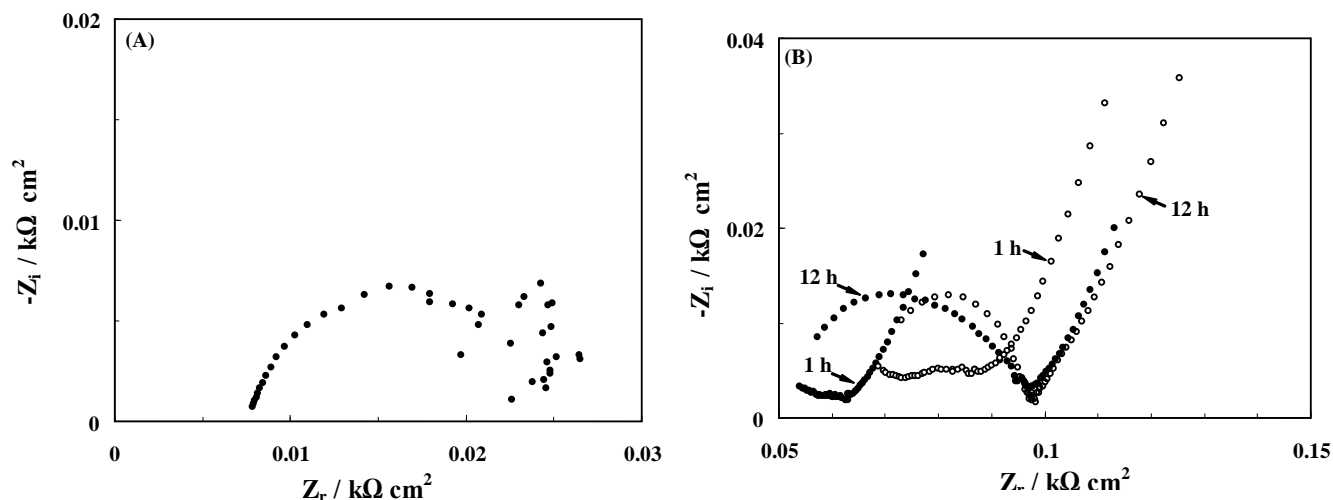
**Figure 5.** Curvas cronoamperométricas obtenidas a 0,6 V en 0,15 M NaCl para: (A) electrodo desnudo; (B) 316L SS /PPy. La película se formó potenciostáticamente a 0,8 V vs. Ag/AgCl durante 600 s en 0,35 M  $\text{NO}_3^-$  + 0,12 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  conteniendo 0,5 M Py de pH 8 (curva a) y de pH 12 (curva b).



**Figura 6.** Micrografía SEM del electrodo 316L SS/PPy luego de 12 h de polarización a 0,6 vs. Ag/AgCl en 0,15 M NaCl. La película se formó potenciostáticamente a 0,80 V vs. Ag/AgCl durante 600 s en una solución de 0,35 M  $\text{NO}_3^-$  + 0,12 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  conteniendo 0,5 M Py a pH 8.

La polarización del electrodo sin recubrir durante 900 s a 0,6 V originó una concentración de Fe en solución de 0,68 mg/L. Prácticamente la misma concentración (0,65 mg/L) fue medida para la muestra cubierta con PPy sintetizada a pH 8 pero luego de 12 h de polarización. En el caso de la película electrodepositada a pH 12, el valor disminuyó a 0,11 mg/L.

Los diagramas de Nyquist obtenidos a 0,6 V para el electrodo recubierto y sin recubrir se muestran en la Fig. 7. El bajo valor de la impedancia correspondiente al electrodo sin recubrir está asociado con la disolución localizada del sustrato. El diagrama correspondiente al electrodo recubierto con el polímero sintetizado a pH 8 o 12 muestra un semicírculo a altas frecuencias y una recta de pendiente unitaria a bajas frecuencias. Esta respuesta indica que los recubrimientos poseen muy buenas propiedades protectoras. Los diagramas no muestran diferencias significativas luego de 12 h de polarización, indicando estabilidad de los recubrimientos en la solución de cloruro.



**Figura 7.** Diagrama de Nyquist registrado a 0,6 V vs. Ag/AgCl en una solución de 0,15 M NaCl para: (A) electrodo desnudo luego de 1800 s de polarización; (B) 316L SS/PPy. La película se formó potencioestáticamente a 0,8 V vs. Ag/AgCl durante 600 s en solución 0,35 M  $\text{NO}_3^-$  + 0,12 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  conteniendo 0,5 M Py de pH 8 (puntos llenos) y de pH 12 (puntos vacíos). Los tiempos de polarización a 0,6 V vs. Ag/AgCl están indicados en la figura.

#### 4. CONCLUSIONES

Películas de polipirrol fueron electrodepositadas sobre acero inoxidable 316L en soluciones neutras y alcalinas en presencia de molibdato y nitrato. El proceso también se llevó a cabo empleando uno de los dos aniones. Solo las películas producidas potencioestáticamente en presencia de los dos aniones son fuertemente adherentes y pueden proteger al sustrato de la corrosión por picado en soluciones que contienen cloruro, incluso cuando la muestra fue polarizada a altos potenciales positivos por un periodo de tiempo considerable. La electrosíntesis a pH 12 origina los mejores recubrimientos y las razones posibles de las propiedades de protección frente a la corrosión provienen de una combinación de los siguientes factores: i) el carácter inhibidor de los aniones contribuye a la protección del sustrato si los mismos son liberados de la película de PPy; ii) la carga negativa fija del molibdato dificulta el ingreso de cloruro en la matriz del polímero; iii) el polímero electrosintetizado es electroactivo y puede entonces tener lugar una interacción galvánica con el acero; iv) el óxido formado sobre la superficie del electrodo es más estable a este pH.

#### REFERENCIAS

1. T. Tüken, G. Tansuğ, B. Yazıcı y M. Erbil, "Polypyrrole films modified with graphite layer on mild steel", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 59 (2007), p. 88–94. (paper)
2. G. O. Ilevbare y G. T. Burstein, "The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions"; *Corrosion Science*, Vol. 45 (2003), p. 15435-1569). (paper)
3. Y Zuo, H. Wang, J. Zhao y J. Xiong, "The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel", Vol. 34 (2002), p. 13-24. (paper)