

Electrochemical polymerization of 2,5-dimethoxyaniline on type 304 stainless steel

Reynaldo Ortiz, Yovelis Hernández, Elkis Weinhold,
Olga P. Márquez y Jairo Márquez

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela. E-mail: reynaldo@ciens.ula.ve

Abstract

Poly(2,5-dimethoxyaniline) (PDMA) was electrodeposited on 304 steel electrodes under potential cycling conditions, using 0.1 M 2,5-dimethoxyaniline solutions in 1M phosphoric acid. Under these conditions, thin polymer films were obtained on the electrode surface. FTIR spectroscopy study shows that the structure of the obtained polymer is the same than that reported on Pt and glassy carbon. Film showed up electrochemical activity between -0.2 and 0.7 V vs Ag/AgCl and a marked electrochromic effect. Linear polarization and open circuit experiments showed that poly(2,5-dimethoxyaniline) serves as a corrosion inhibitor of the 304 steel in HCl / NaCl media.

Key words: Stainless-Steel, corrosion, inhibitors, electrochemical polymerization, poly(2,5-dimethoxyaniline).

Electropolimerización de la 2,5-dimetoxianilina sobre acero inoxidable tipo 304

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de la poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMA), por oxidación electroquímica de soluciones de 2,5-dimetoxianilina (DMA) en H₃PO₄, sobre electrodos de acero inoxidable del tipo 304. Utilizando ciclos consecutivos de potencial, se obtiene una película delgada, adherente, con una marcada actividad electroquímica. Estudios por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) muestran que la estructura del polímero obtenido por oxidación sobre electrodo de acero inoxidable, es similar a la informada sobre Pt y carbón vítreo. La película polimérica mostró actividad electroquímica entre -0,2 y 0,7 V vs Ag/AgCl y un marcado efecto electrocromático. Se realizaron estudios preliminares para evaluar las propiedades anticorrosivas de la PDMA, observándose que al recubrir el acero con PDMA se desplaza el potencial de corrosión hacia valores más positivos.

Palabras clave: Acero inoxidable, corrosión, inhibidores, polimerización electroquímica, poli(2,5-dimetoxianilina).

Introducción

La corrosión es un fenómeno asociado con la mayoría de los metales y aleaciones y en particular de una forma importante en el caso del acero. Las industrias centran muchos esfuerzos en el estudio y prevención de la corrosión. Los inhi-

bidores más efectivos contra la corrosión son compuestos orgánicos que tienen dobles enlaces en la estructura molecular. La eficiencia de un compuesto orgánico para actuar como un inhibidor de la corrosión depende fuertemente de su adsorción al metal y ésta a su vez depende también de la presencia de grupos funcionales en la

molécula de inhibidor. Los polímeros conductores son materiales que presentan propiedades óptimas para servir como inhibidores de la corrosión.

La protección anódica de acero y otros metales con polímeros conductores fue propuesta en los años 80 por MacDiarmid [1], desde entonces se han realizado numerosos estudios comprobándose que estos polímeros constituyen una barrera frente a agentes agresivos debido a la presencia de grupos polares que actúan como inhibidores y desplazan el potencial a valores donde la cinética de corrosión es mucho más pequeña.

De todos los polímeros conductores, los más estudiados tanto en sus propiedades generales como en el uso de ellos para proteger distintos metales contra la corrosión han sido el polipirrol y la polianilina [2-12].

La poli(2,5-dimetoxianilina)(PDMA) constituye un nuevo tipo de polímero conductor soluble en la mayoría de los solventes orgánicos comunes, el cual ha sido sintetizado a partir de la oxidación electroquímica de soluciones ácidas de 2,5-dimetoxianilina (DMA) sobre electrodos de platino, oro y carbón vítreo [13-14]; la estructura y propiedades electroquímicas del polímero crecido en estos sistemas han sido bien caracterizadas. Una de las características principales de DMA, es su alta velocidad de polimerización a sobrepotenciales relativamente bajos en comparación con la anilina, lo cual la hace atractiva para ser polimerizada sobre materiales no nobles.

El objeto del presente trabajo es sintetizar películas de poli(2,5-dimetoxianilina) sobre acero inoxidable tipo 304 y comprobar su efectividad como inhibidor de la corrosión en un medio agresivo de cloruros, los cuales producen una intensa corrosión localizada de tipo picadura a éste y a otros tipos de aceros.

Parte Experimental

Los reactivos fueron usados sin purificación previa, a excepción de la DMA, la cual fue purificada por sublimación. Los estudios voltamétricos, y de polarización lineal fueron realiza-

dos usando una celda convencional de tres electrodos empleando un potencióstato/galvanostato Autolab EcoChimie acoplado a un PC-Pentium. En todas las experiencias se usaron como electrodos de trabajo, discos de acero 304 de 12 mm de diámetro con la siguiente composición: 67% Fe; 0,08% C; 2% Mn; 1% Si; 19% Cr; 10% Ni; 0,045% P; 0,03% S, como referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl/Cl⁻ (3 M) y un alambre platino como contraelectrodo. Los electrodos de acero inoxidable, fueron pulidos hasta apariencia especular usando grados sucesivos de lija al agua, y alúmina con diámetro de partícula de 1 micrón; finalmente se sumergieron en baño de ultrasonido por cinco minutos. Para las medidas de potencial mixto o de corrosión (circuito abierto) se empleó un sistema de dos electrodos.

Los estudios de espectroscopía FTIR se realizaron mediante la técnica de reflectancia de una película depositada sobre la superficie del electrodo de acero inoxidable, utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer system 2000 dotado de un accesorio de reflectancia especular y un detector MCT.

Las películas de PDMA se sintetizaron mediante barridos consecutivos de potencial a partir de soluciones del monómero 0,1 M en ácido fosfórico 1 M.

Para el estudio de la corrosión se emplearon los métodos electroquímicos comúnmente empleados en este tipo de sistemas, como lo son: Polarización lineal y medidas de potencial de equilibrio [13-15]. El acero 304, sin cubrir y cubierto con la película de PDMA, fue expuesto a una solución agresiva de HCl 0,4 M + NaCl 0,1M, sin desairear, aplicándosele un barrido de potencial lineal en el intervalo de -0,45 a 0,2 V vs Ag/AgCl, a una velocidad de polarización de 1 mV.s⁻¹. Los datos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas se llevaron a curvas de Tafel, de cuyo punto de corte se obtuvieron los potenciales y corrientes de corrosión. Por otro lado, se midieron los potenciales a circuito abierto en la misma solución para los electrodos cubiertos de PDMA y sin cubrir. Todos los cálculos de potenciales y corrientes de corrosión fueron realizados mediante el programa GPES (General Purpose Electrochemical Software) de EcoChemie, versión 4.0 para Windows.

Resultados y Discusión

Electrodeposición de PDMA

En la Figura 1 se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos al realizar un barrido de potencial a 50 mVs^{-1} entre $-0,2$ y $1,4 \text{ V}$, a un electrodo de acero inoxidable 304 sumergido en una solución desaireada de DMA $0,1 \text{ M}$ en H_3PO_4 1 M y el correspondiente blanco. La respuesta obtenida para el blanco indica una leve oxidación del electrodo a partir de $1,0 \text{ V}$; por otro lado en presencia de DMA se observa un incremento de corriente en el barrido anódico a partir de $0,8 \text{ V}$ el cual se puede atribuir a la contribución de los procesos de oxidación del electrodo y a la oxidación de la DMA.

En el barrido de retorno la oxidación de la DMA continúa, observándose un pico con una densidad de corriente de $10,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la cual es aproximadamente unas 3 veces mayor que la del blanco. Simultáneamente a un potencial de $1,2 \text{ V}$ se observa la formación de un depósito de color verde sobre la superficie del acero inoxidable. Al continuar el barrido de potencial hacia valores de retorno, aparece una onda catódica con un potencial de pico de $0,2 \text{ V}$, observándose que el depósito formado cambia de color a amarillo. Esta onda catódica se puede atribuir al proceso de reducción de la PDMA formada sobre la superficie del electrodo durante el barrido anódico.

Inmediatamente después de detener el barrido de potencial, se realizaron barridos consecutivos hasta un límite de potencial anódico de $0,75 \text{ V}$. En la Figura 2 se muestra la respuesta voltamétrica obtenida, la cual corresponde a un proceso de crecimiento de una película conductora, evidenciado por el crecimiento consecutivo de dos ondas, una anódica con un potencial de pico de $0,37 \text{ V}$ y otra catódica cuyo potencial de pico varía entre $0,27$ y $0,16 \text{ V}$ para 50 barridos de potencial.

Las películas obtenidas después de este número de ciclos son homogéneas, adherentes y cubren por completo la superficie del acero inoxidable. Al electrodo con la película de PDMA depositada se le aplica un potencial anódico de $0,7 \text{ V}$ para oxidar el polímero y luego se extrae el electrodo modificado de la solución de DMA y se lava varias veces con electrolito soporte y agua ultra-

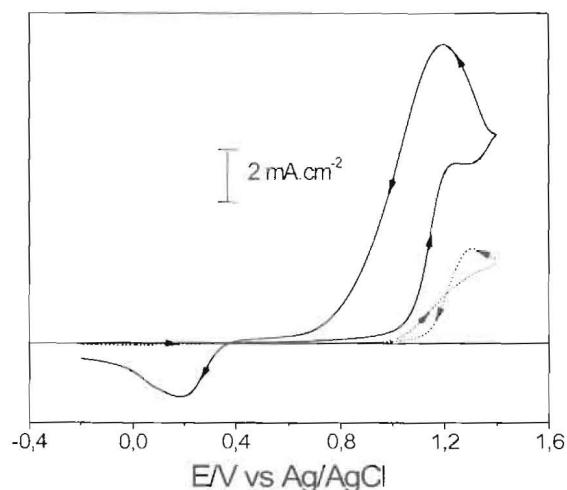


Figura 1. Voltamograma cíclico para un electrodo de acero inoxidable 304 sumergido en una solución desaireada de DMA $0,1 \text{ M}$ en H_3PO_4 1 M (línea continua), la línea punteada corresponde a la respuesta del blanco. $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

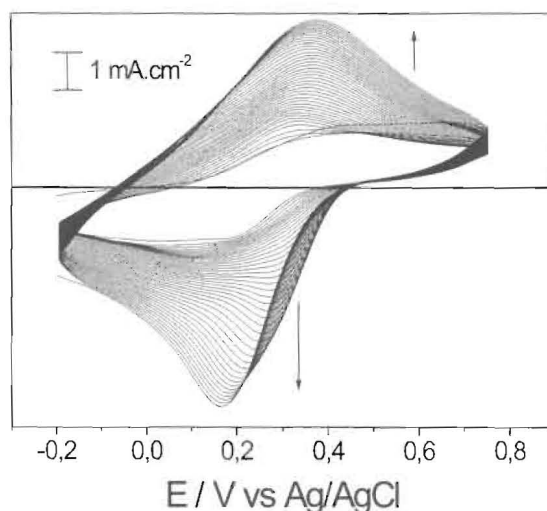


Figura 2. Voltamograma cíclico obtenido durante el crecimiento de una película de PDMA por barridos consecutivos de potencial (50 barridos) sobre un electrodo de acero inoxidable en una solución $0,1 \text{ M}$ de DMA en H_3PO_4 1 M .

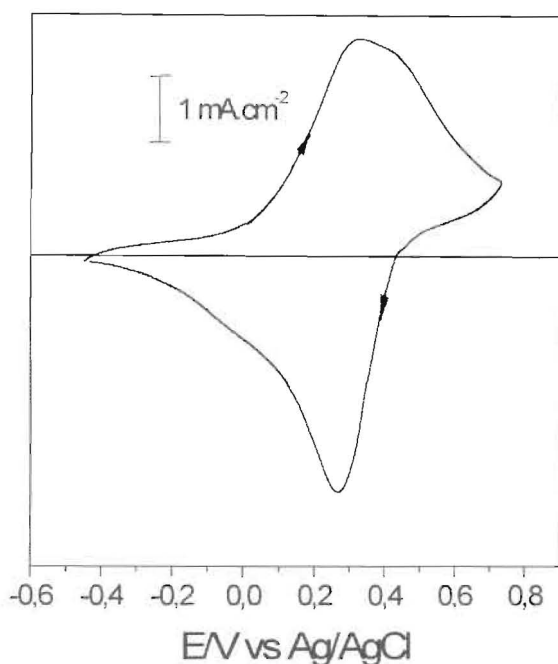


Figura 3. Respuesta voltamétrica en H_3PO_4 1M, de una película de PDMA depositada sobre acero inoxidable 304. Velocidad de barrido = $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

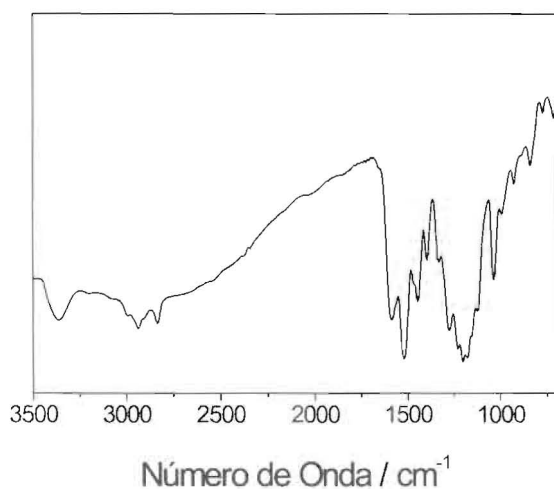


Figura 4. Espectro FTIR de reflectancia *ex-situ* de la PDMA sintetizada sobre acero.

pura con la finalidad de eliminar los restos de monómero. La respuesta electroquímica de esta película se evaluó realizando una voltametría cíclica del electrodo modificado en una solución libre de monómero y en presencia del electrolito soporte. La Figura 3 muestra el voltamograma cíclico obtenido bajo esas condiciones experimen-

Tabla 1
Señales de asignación del espectro infrarrojo de la PDMA

Número de Onda/ cm^{-1}	Grupo funcional
3363	Estiramiento N-H
2941,2830	Estiramiento C-H alifático
1592	Estiramiento C=N secundaria
1521,1451	Estiramiento C-C Aromático
1401	Flexión C=N secundaria
1270	Estiramiento asimétrico C-O-C
1038	Estiramiento simétrico C-O-C
827,710	Flexión C-H Aromático

tales, el pico anódico corresponde a la oxidación de polímero y el catódico a la reducción del polímero previamente oxidado. Durante el proceso redox se observó un marcado efecto electrocrómico dependiente del potencial aplicado, el polímero cambia de verde oscuro, para su forma oxidada, al amarillo intenso en su forma reducida.

Como se puede observar el intervalo de potenciales dentro del cual la película es conductora, es el comprendido entre $-0,2$ y $0,75 \text{ V}$.

Espectroscopía infrarroja

Para llevar a cabo la caracterización del material, se realizaron experimentos de FTIR *ex-situ* de reflectancia especular a la película en su forma oxidada depositada sobre acero inoxidable. En la Figura 4 se presenta el espectro de la PDMA y en la Tabla 1 un resumen de las señales.

El espectro muestra una banda ancha entre aproximadamente 1800 y 3600 cm^{-1} típica de los espectros de reflectancia de los polímeros conductores, debido al efecto de adsorción del electrón libre. Interpuesta a ésta, en la zona de 3363 cm^{-1} se observan las vibraciones correspondientes a los estiramientos N-H, debido a la absorción de los grupos NH_2 terminales, presentes en la estructura. En la zona de 2941 - 2830 cm^{-1} se observan las vibraciones correspondientes a los estiramientos C-H alifáticos, de los grupos CH_3 unidos al oxígeno. En la zona de 1592 cm^{-1} se observan las vibraciones correspondientes a los estiramientos C=N de aminas secundarias, asigna-

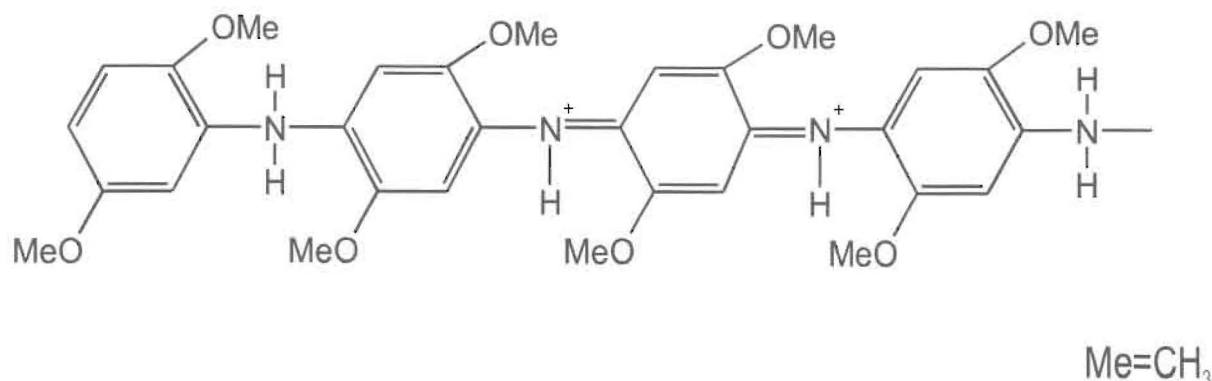


Figura 5. Estructura de la forma oxidada de la PDMA.

das al enlace formado por la unión cabeza-cola en la cadena polimérica. Un modo de vibración en la zona de $1521-1451\text{cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento C=C del anillo aromático fue también observado. Un modo de vibración correspondiente al grupo C-N en la zona de 1401cm^{-1} refuerza la idea de grupos aminos terminales en la cadena polimérica.

Existen otras bandas de absorción para el estiramiento asimétrico de C-O-C a 1270cm^{-1} , así como también estiramientos simétricos para este grupo a 1038cm^{-1} debido a la presencia de los grupos metoxi presentes en la cadena polimérica. Por último se observan señales en la zona de $827-710\text{cm}^{-1}$, atribuidas a la absorción de flexión C-H de anillo aromático.

El estudio de las señales del espectro infrarrojo de la PDMA sintetizada sobre el electrodo de acero inoxidable, concuerda con una estructura polimérica cuyo acoplamiento es de tipo "cabeza-cola" debido a la presencia de enlaces C=N (Figura 5); este tipo de estructura ha sido bien caracterizada para la PDMA sintetizada sobre platino [13-14].

Propiedades anticorrosivas de la PDMA

La Figura 6 presenta las curvas de polarización para electrodos de acero inoxidable (A) y acero inoxidable cubierto con PDMA (B) en un medio corrosivo de HCl/NaCl en presencia de aire. Se observa como el potencial de corrosión presenta un desplazamiento en la dirección positiva de 277mV, al mismo tiempo, se produce un ligero incremento en la densidad de corriente de corro-

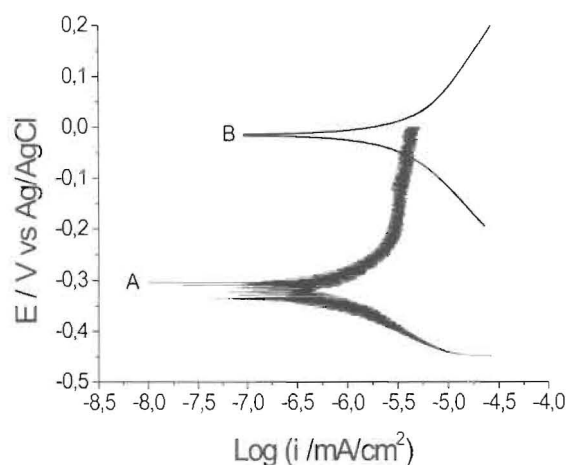


Figura 6. Curvas potenciodinámicas para un electrodo de acero 304 en una solución HCl 0,4 M + NaCl 0,1M **A)** Electrodo sin cubrir, **B)** Electrodo cubierto con PDMA.

sión de $0.6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. El desplazamiento en el potencial de corrosión indica el incremento en la protección de la superficie metálica y el aumento en la corriente de corrosión indica que la conductividad del polímero [15-16] aumenta conforme el potencial se desplaza a valores más positivos, ya que el depósito polimérico es dopado en este intervalo de potencial.

Se ha informado [2, 9], que el valor del potencial de equilibrio a circuito abierto de un electrodo cubierto con polímero, puede considerarse como el potencial de corrosión, por esta razón y para confirmar los resultados obtenidos mediante las curvas de polarización, se midieron los potenciales de corrosión para un electrodo de acero

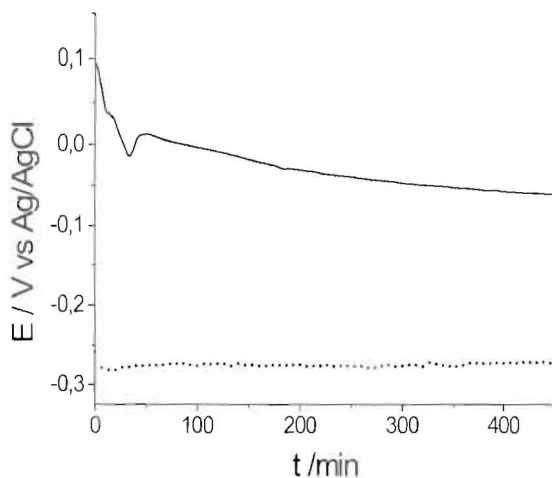


Figura 7. Variación del potencial de equilibrio con el tiempo para un electrodo de acero 304 sin cubrir (línea punteada) y un electrodo cubierto con PDMA (línea continua) en una solución HCl 0,4 M + NaCl 0,1M.

inoxidable sin cubrir y con PDMA depositada para un período de tiempo de 500 min.

En la Figura 7 se muestra la variación de los potenciales de corrosión a circuito abierto con respecto al tiempo, donde se observa un incremento sostenido de cerca de 300 mV en el potencial de equilibrio para el acero cubierto con PDMA, concordando este resultado con el obtenido en las curvas de polarización, lo que indica nuevamente que la PDMA electrodepositada desplaza el potencial de corrosión del acero a potenciales más nobles.

Conclusiones

Se comprobó la posibilidad de realizar la polimerización de películas de PDMA sobre electrodos de acero inoxidable tipo 304, lográndose películas delgadas y adherentes con estructura similar a la informada para la electrodeposición sobre otros materiales nobles.

La PDMA al igual que otros polímeros conductores actúa como inhibidor de corrosión del acero 304. La acción protectora de la PDMA se manifiesta por un desplazamiento positivo del potencial de corrosión del material, ya que ésta actúa como una capa pasivante que bloquea el proceso de corrosión.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Los Andes (CDCHT-ULA) por el financiamiento bajo el proyecto C-854-97-08-B y apoyo recibido para la realización del presente trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. MacDiarmid A.G.: "Short Course on Electrically Conductive Polymers", New Paltz, New York, 1985
2. Wei Y, Wan J, Jia X., Yeh J-M., Spellane P.: "Polianiline as corrosion protection coatings on cold rolled steel", *Polymer* Vol. 36 No 23 (1995) 4535-4537
3. J.L. Camalet, J.C. Lacroix, S. Aeiach, P.C. Lacaze.: "Characterization of polyaniline films electrodeposited on mild steel in aqueous p-toluenesulfonic acid solution", *J. of Electroanal. Chem.* Vol. 445 No 1-2 (1998) 117-124
4. Marcin A. Malik, Mariusz T. Galkowski, Henryk Bala, Bozena Grzybowska, Pawel J. Kulesza.: "Evaluation of polyaniline films containing traces of dispersed platinum for protection of stainless steel against corrosion", *Electrochim. Acta*, Vol.44 No.12 (1999) 2157-2163
5. Wessling B., Posdorfer J, "Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results" *Electrochim. Acta* Vol.44 (1999) 2139-2147
6. Pud A.A., Shapoval G.S., Kamarchik P., Ogurtsov N.A., Gromovaya V.F., Myronyuk I.E., Kontsur Yu.V. "Electrochemical behavior of mild steel coated by polyaniline doped with organic sulfonic acids" *Synthetic Metals*, Vol. 107 No.2 (1999) 111-115
7. Gurunathan A., Vadivel M., Marimuthu R, Mulik U.P., Amalnerkar D.P. "Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices" *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 61 No. 3 (1999) 173-191
8. Iroh J. O., Su W. "Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon

- steel by an electrochemical process" *Electrochim. Acta* Vol. 46 No.1 (2000) 15-24.
9. Mirmohseni A, Oladegaragoze A. "Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron" *Synthetic Metals*, Vol. 114 No.2 (2000) 105-108.
 10. Truong V.-T., Lai P.K., Moore B.T, Muscat R.F., Russo M.S. "Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole/paint coatings" *Synthetic Metals*, Vol. 110 No. 1 (2000) 7-15.
 11. Camalet J.-L., Lacroix J.-C., Dung Nguyen T., Aeiyaeh S., Pham M.C., Petitjean J., Lacaze P.-C. "Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media" *J. of Electroanal. Chem.*, Vol. 485 No.1 (2000)13-20.
 12. Inzelt G., Pineri M., Schultze J.W., Vorotyntsev M.A. "Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects" *Electrochim. Acta*, Vol. 45 No 15-16 (2000) 2403-2421.
 13. J.-C. Lacroix, J.-L. Camalet, S. Aeiyaeh, K.I. Chane-Ching, J. Petitjean, E. Chauveau, P.-C. Lacaze "Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two-step process" *Journal of Electroanal. Chem.* Vol. 481 No. 1 (2000)76-81.
 14. Storrier G.D., Colbran S. B., Hibbeert D. B "Chemical and electrochemical syntheses and characterization of poly(2,5-dimethoxyaniline)(PDMA): as novel, soluble conducting polymer" *Synthetic Metals* Vol. 62 (1994) 179-186.
 15. D'Elia L.F., Ortiz R., Márquez O.P., Márquez J., "Inhibición de la corrosión de Acero 304, mediante la electrodeposición de películas de poli(o-fenilendiamina)" *Ciencia* Vol.8 No.3 (2000) 323-329.
 16. D'Elia L.F., Ortiz R., Márquez O.P., Márquez J., "Electrochemical deposition of poly(o-phenylenediamine on type 304 stainless steel" *J. Electrochem. Soc.* Vol.148 No. 4 (2001) c297.

Recibido el 19 de Febrero de 2001

En forma revisada el 19 de Octubre de 2001