

# Inhibición de la corrosión de Acero 304, mediante la electrodeposición de películas de poli(o-fenilendiamina)

*Luis F. D'Elia, Reynaldo L. Ortiz\*, Olga P. Márquez y Jairo Márquez*  
*Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias*  
*Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela*

Recibido: 11-01-00 Aceptado: 31-10-00

## Resumen

Se electrodepositaron películas de poli(o-fenilendiamina) (PFD) sobre electrodos de acero 304 bajo condiciones potencioestáticas, a partir de soluciones 0,3 M de o-fenilendiamina en ácido fosfórico 1M. Bajo estas condiciones se obtuvieron películas delgadas, adheridas a la superficie de los electrodos, que presentaron actividad electroquímica entre -0,2 y 0,2 V vs Ag/AgCl, y un marcado efecto electrocromico. Mediante estudios de polarización lineal y microscopía electrónica de barrido se encontró que la poli(o-fenilendiamina) actúa como inhibidor de la corrosión del acero 304 en medio HCl/NaCl.

**Palabras clave:** Acero; corrosión; inhibidores; polianilina; polimerización electroquímica; poli(o-fenilendiamina).

## Corrosion Inhibition of 304 stainless steel by electrodeposition of poly(o-phenylenediamine) films

### Abstract

Poly(o-phenylenediamine) (PPD) was electrodeposited on 304 steel electrodes under potentiostatic conditions, using 0.3 M o-phenylenediamine solutions in 1M phosphoric acid. Under these conditions, thin polymer films were obtained on the electrode surface. Film showed up electrochemical activity between -0.2 and 0.2 V vs Ag/AgCl and a marked electrochromic effect. Lineal Polarization and Scanning Electronic Microscopy studies, showed that the poly(o-phenylenediamine) serves as a corrosion inhibitor of the 304 steel in HCl/NaCl media.

**Key words:** Corrosion; electrochemical polymerization; inhibitor; polyaniline; poly(o-phenylenediamine).

### Introducción

Recientemente se ha venido estudiando el uso de películas de polímeros conductores, depositadas sobre la superficie de metales no nobles, con el fin de protegerlos con-

tra la corrosión. A diferencia de los materiales poliméricos convencionales, los polímeros conductores constituyen una barrera contra los agentes oxidantes, sin que ello implique la pérdida de conductividad eléctrica de la superficie del metal.

\* Autor para la correspondencia.

Algunos polímeros conductores, como la polianilina y polipirrol (1-7), poli(5-amino-1-naftol) (8) y poli(o-anisidina) (9-10), entre otros, han sido empleados con éxito como inhibidores de corrosión por electrodeposición directa sobre materiales como aluminio, titanio, hierro y aceros. Sobre este tipo de sustrato, la electrodeposición anódica del polímero conductor se dificulta debido a que, por lo general, el metal se oxida primero que el monómero, de tal manera que para formar una película polimérica, se requiere encontrar las condiciones que conlleven a la pasivación de la superficie del metal, lo cual evita la disolución del mismo a altos sobrepotenciales y permite que ocurra el proceso de electrodeposición sobre la superficie del metal pasivado.

La poli(o-fenilendiamina) (PFD) 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 o-fenilendiamina sobre electrodos de platino, oro y carbón vítreo; la estructura y propiedades electroquímicas del polímero crecido en estos sistemas han sido bien caracterizadas (11-23). Una de las características principales de PFD, es que se ha podido sintetizar a sobrepotenciales relativamente bajos, sobre materiales como acero inoxidable sin que esto conlleve a la oxidación del mismo y la estructura del polímero que se obtiene es similar a la reportada cuando la electrodeposición se realiza sobre metales nobles (24).

El objeto del presente trabajo es sintetizar películas de poli(o-fenilendiamina) sobre acero tipo 304, y comprobar su efectividad como inhibidor de la corrosión en un medio agresivo de cloruros, que como se conoce producen una fuerte corrosión de tipo picadura a éste y a otros tipos de aceros (25-26).

## Materiales y Métodos

Los reactivos fueron usados sin purificación previa, a excepción de la o-fenilen-

diamina (o-FD), la cual fue purificada por doble recrystalización en agua caliente empleando carbón activo en la primera etapa. Los estudios voltamétricos, cronoamperométricos y de corrosión fueron realizados usando una celda convencional de tres electrodos. 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 plata / cloruro de plata y un alambre platino como contraelectrodo.

Los experimentos cronoamperométricos, voltamétricos y las mediciones de velocidad de corrosión fueron realizados empleando un potencióstato/galvanostato Autolab EcoChimie acoplado a un PC-Pentium. Para los estudios de Microscopía se empleó un microscopio de barrido electrónico S-2500 Hitachi.

Los electrodos de acero fueron pulidos hasta apariencia especular usando grados sucesivos de lija y alúmina con diámetro de partícula de 1 micrón, finalmente se sumergieron en baño de ultrasonido por cinco minutos.

## Electrodeposición de la PFD

Tradicionalmente los polímeros conductores se sintetizan mediante barridos consecutivos de potencial a partir de soluciones del monómero, sin embargo, en trabajos recientes (24) se ha reportado que la PFD se puede crecer convenientemente sobre electrodos de acero 304 a potencial constante a partir de soluciones 0,3 M de o-fenilendiamina en ácido fosfórico 1 M, requiriéndose de un acondicionamiento previo del electrodo de acero a -0.2 V vs Ag/AgCl en la misma solución en la cual se lleva a cabo la electrodeposición. Durante la presente investigación, se estudió el crecimiento de la PFD sobre electrodos de acero 304 bajo las condiciones reportadas y a distintos tiempos de síntesis con el fin de obtener una película delgada adherente.

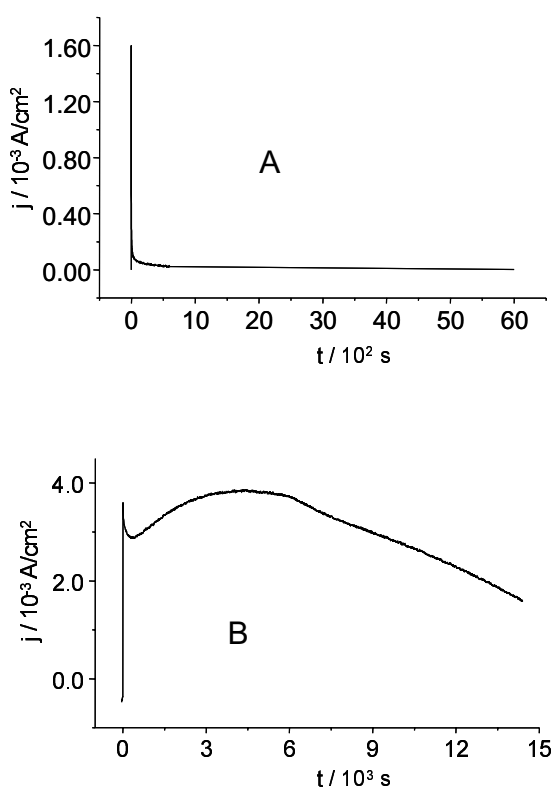


Figura 1. a) Respuesta cronoamperométrica de acero 304 en una solución de ácido fosfórico 1 M. Potencial aplicado 1 V vs Ag/AgCl, potencial de acondicionamiento -0,2 vs Ag/AgCl.  
b) Respuesta cronoamperométrica obtenida durante el crecimiento de PFD a partir de una solución 0,3 M oFD en ácido fosfórico 1M sobre acero 304, potencial aplicado 1 V vs Ag/AgCl, potencial de acondicionamiento -0,2 vs Ag/AgCl.

### Estudios de corrosión

Para el estudio de la corrosión se empleó el método electroquímico comúnmente empleado en este tipo de sistemas (1, 4, 7, 9). Tanto el acero 304 sin cubrir y cubierto con la película de PPD, fueron expuestos a una solución agresiva 0,4 M HCl + 0,1 NaCl sin desairear, y se aplicó un barrido de potencial lineal en el intervalo de -0,45 a 0,0 V

vs Ag/AgCl a una velocidad de polarización de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Con los datos obtenidos de las curvas de polarización, se construyeron sendas curvas de Tafel, de cuyo punto de corte se obtuvieron los potenciales y corrientes de corrosión; por otro lado, se analizaron las superficies de los electrodos por microscopía de barrido electrónico para observar los efectos de la corrosión en ambos electrodos.

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

### Crecimiento potencioestático de la PPD sobre acero 304

Durante la oxidación de o-FD al potencial de 1 V vs Ag/AgCl, se observó un crecimiento lento de la PFD y sólo luego de 4 horas de electrodeposición se forma un depósito verde adherente. La aplicación de potenciales mayores de 1,0 V conlleva a una mayor rapidez en el proceso de electrodeposición, sin embargo se corre el riesgo de sobreoxidar el polímero o de corroer la superficie del electrodo de acero, por lo cual todas las películas se sintetizaron a 1,0 V vs Ag/AgCl.

En las Figuras 1 a y b, se muestran los cronoamperogramas de los electrodos de Acero sumergidos en solución de ácido fosfórico 1 M y el crecimiento de la PPD sobre acero 304 con un potencial aplicado de 1,0 V vs Ag/AgCl respectivamente. Claramente se observa que en ausencia de monómero la corriente decae rápidamente, hecho que se atribuye a la pasivación del acero debido, esencialmente, a la formación de óxidos superficiales de Cr y Fe (25, 26). En presencia de o-FD 0,3 M, la corriente decae durante los primeros minutos del proceso de oxidación del monómero, sin embargo, posteriormente debido al proceso de polimerización y a la formación de una película conductora

sobre la superficie del acero, la corriente de oxidación comienza a aumentar, hasta alcanzar un máximo en aproximadamente 5000 s debido a que al aumentar el grosor de la película polimérica, también disminuye progresivamente su conductividad; sumado a esto, el agotamiento progresivo del monómero hace disminuir la velocidad de polimerización. Por otro lado, el proceso de polimerización progresa con una abundante formación de oligómeros solubles que colorean la solución y disminuyen la eficiencia del proceso de electrodeposición de las películas de PFD, sin embargo luego de 4 horas de electrólisis se obtienen películas delgadas, uniformes y fuertemente adheridas a la superficie del acero. Al culminar el proceso de polimerización el electrodo se retira de la celda mientras el potencial permanece a 1 V, para así extraer la película en su forma oxidada, la película se lava con abundante agua ultrapura y se seca a 40°C para su estudio posterior.

### Respuesta electroquímica de la PPD depositada sobre acero 304

En la Figura 2, se muestra el voltograma cíclico típico de una película de PFD depositada sobre acero 304 sumergido en una solución de ácido fosfórico 1 M en ausencia de monómero. La respuesta voltamétrica es similar a la reportada sobre materiales nobles (12), observándose dos picos, uno a -0,27 y otro a 0,17 V vs Ag/AgCl, debidos a la reducción y oxidación del polímero. En la Figura 2 se muestran la respuesta voltamétrica de los barridos número 12 y 13 de una serie tomados consecutivamente; a partir

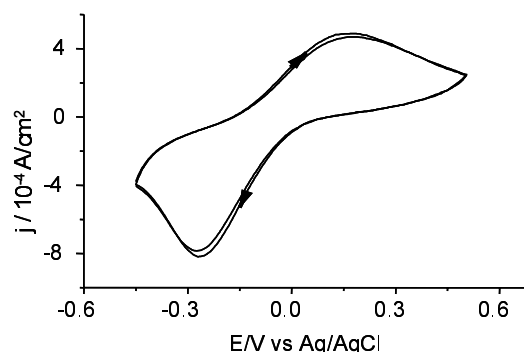


Figura 2. Respuesta electroquímica en ácido fosfórico 1M, de una película de PFD depositada sobre acero 304. Velocidad de barrido = 50 mV.s<sup>-1</sup>.

del barrido 12, no se observa una gran diferencia en la respuesta voltamétrica y después del barrido 13 los voltagramas son reproducibles; no obstante, en los barridos anteriores se observó un decaimiento gradual en la corriente debido probablemente a la presencia de oligómeros atrapados en la película, que debido al proceso de dopaje y desdopaje pasan a la solución o se desprenden de la película. Por otra parte, tal como ha sido reportado en otros sistemas, la PFD muestra un marcado efecto electrocrómico, cuando el polímero se transforma del estado reducido al oxidado, éste cambia de anaranjado a verde. El efecto es explicado por el cambio del grado conjugación de los enlaces que implica la transformación redox, lo cual ocurre según el esquema de reacción mostrado en la Figura 3 (13, 15). La forma totalmente oxidada del polímero (I) es verdosa y la forma totalmente reducida (II) posee una coloración anaranjada.

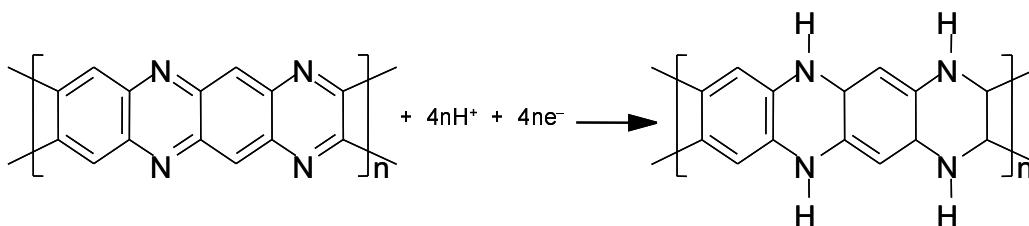


Figura 3. Transformaciones redox de la estructura de la PFD, responsables de la respuesta voltamétrica de una película de PFD en ausencia de monómero. I) Forma reducida II) Forma oxidada.

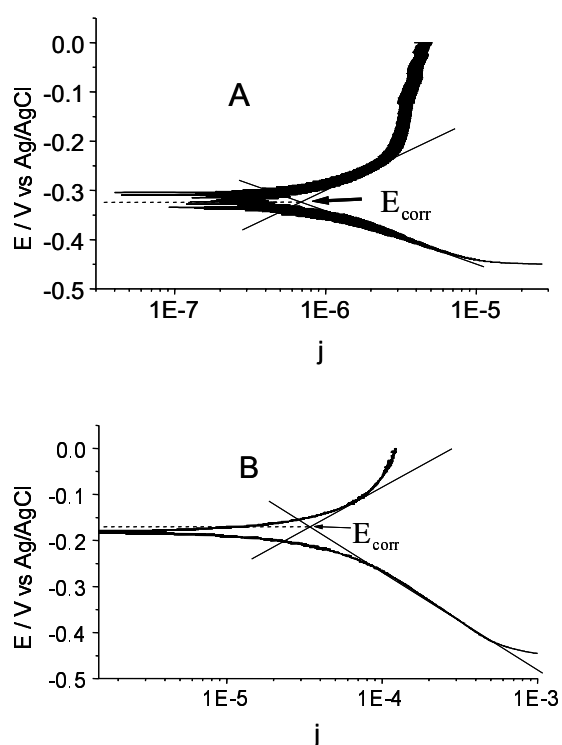


Figura 4. (a) Curva de Tafel para un electrodo de acero 304 en una solución 0,4 M HCl + 0,1 NaCl.  
(b) Curva de Tafel para un electrodo de acero 304 modificado con PFD en una solución 0,4 M HCl + 0,1 NaCl.

### Estudio de la PPD como inhibidor de corrosión

Las Figuras 4 a y b muestran las curvas de Tafel para un electrodo de acero sin modificar y otro modificado con una película depositada de PFD respectivamente, sumergidos en una solución agresiva de HCl 0,4 M/NaCl 0,1 M sin desoxigenar. Para el caso del acero descubierto (Figura 4a) los procesos responsables de las corrientes anódica y catódica han sido ampliamente discutidos (25-28); la corriente anódica se atribuye a la oxidación de la superficie del acero, mientras que la corriente catódica se debe principalmente a la reducción del oxígeno disuelto, conjuntamente con la reducción del agua.

Tabla 1

Potenciales y corrientes de corrosión calculados mediante curvas de Tafel para un electrodo de acero 304 sin modificar y modificado con PFD

	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/\text{A}$
Electrodo sin modificar	-0,313	$5,39 \times 10^{-7}$
Electrodo modificado	-0,181	$2,76 \times 10^{-5}$

La corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) se determinó superponiendo una línea recta a lo largo de la porción lineal de las curvas anódica y catódica, extrapolando éstas hasta el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) como se ilustra en las Figuras 4 a y b. Los valores de  $I_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{corr}}$  se presentan en la Tabla I, de donde se puede observar que el potencial de corrosión presenta un desplazamiento positivo de 132 mV cuando la superficie metálica se encuentra cubierta con la PFD, a su vez la corriente de corrosión se incrementa desde  $5,39 \times 10^{-7}$  a  $2,76 \times 10^{-5}$  A. Este comportamiento ha sido observado en otros polímeros conductores depositados sobre aceros (4, 29); en donde el desplazamiento en el potencial de corrosión se ha atribuido a la protección de la superficie metálica por la película polimérica; por otra parte incremento en la corriente de corrosión significa que el depósito polimérico es dopado conforme se barre a potenciales más positivos, lo que genera una corriente debido a la inserción de contraiones en la estructura del polímero.

Las fotografías de las superficies de los electrodos de acero 304 sin modificar y modificado con PPD después de haber sido polarizados en la solución de HCl/NaCl, se muestran en la Figura 5a y b, en las cuales es evidente la protección del acero contra la corrosión cuando se cubre con la PFD. El acero sin PFD depositada presenta un patrón de corrosión del tipo picadura, el cual es producido por las elevadas concentraciones de iones cloruro en la solución, cuando

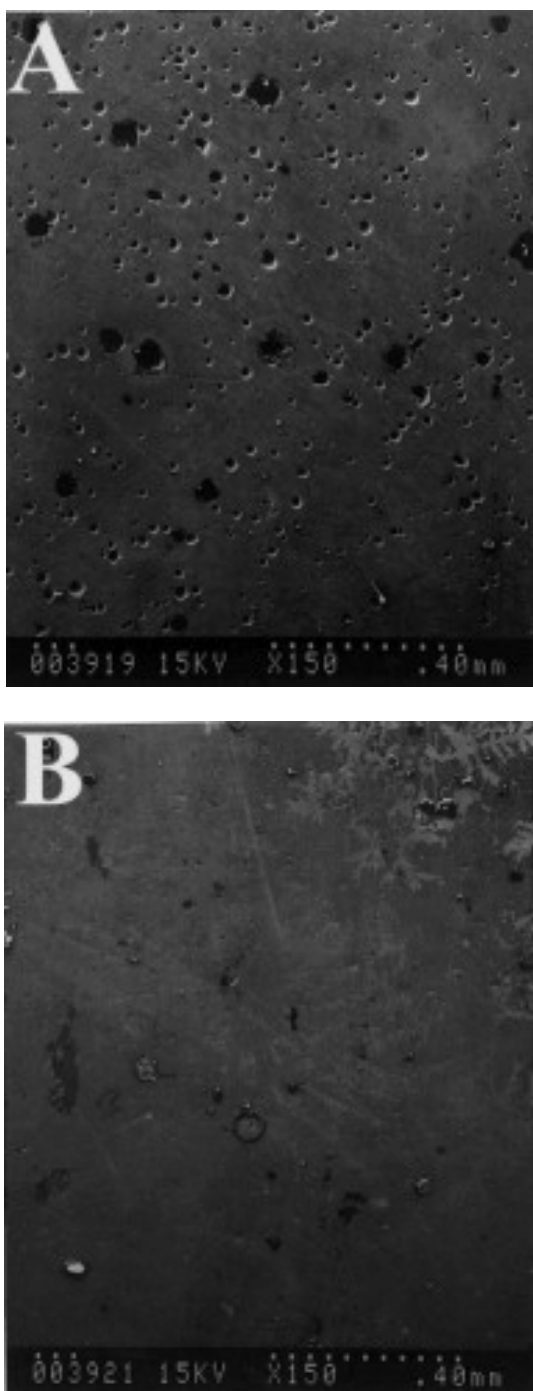


Figura 5. Microfotografías de los electrodos de acero 304, después de realizarse el estudio potenciodinámico en una solución de HCl/NaCl. (A) acero 304 sin modificar y (B) modificado con PFD.

el acero está cubierto con PFD no se observa este patrón de corrosión y la película misma de PFD no se rompe ni fragmenta a los niveles de potencial y corriente estudiados.

### Conclusiones

Se comprobó la posibilidad de realizar la polimerización de películas de poli(o-fenilendiamina) sobre electrodos de acero inoxidable. Aunque el proceso de polimerización ocurre a velocidades mucho menores que las reportadas cuando la polimerización se realiza sobre Pt, Au o carbón (11-23), se lograron obtener películas delgadas y adherentes que actúan como inhibidor de corrosión. La acción protectora de la PFD se manifiesta por un desplazamiento positivo del potencial de corrosión 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 y apoyo recibido para la realización del presente trabajo bajo el proyecto C-854-97-08-B.

### Referencias Bibliográficas

1. WEI Y., WANG J., JIA X., YEH J.-M., SPILLANE P. *Polymer* 36(23): 4535-4537, 1995.
2. CAMALET J.L., LACROIX J.C., AEIYACH S., LACAZE P.C. *J Electroanal Chem* 445:117-124, 1998.
3. SAZOU D., GEORGOLIOS C. *J Electroanal Chem* 429:81-93, 1997.
4. SANTOS J.R., MATTOSO L.H.C., MOTHEO A.J. *Electrochim Acta* 43:309-313, 1998.
5. WESSLING B., POSDORFER J. *Electrochim Acta* 44:2139-2147, 1999.
6. SU W., IROH J.O. *Electrochim Acta* 44:2173-2184, 1999.
7. MALIK A.M., GALKOWSKI M.T., BALA H. *Electrochim Acta* 44:2157-2163, 1999.

8. MENEGUZZI A., FERREIRA C.A., PAHM M.C., DELAMAR M., LACAZE P.C. *Electrochim Acta* 44: 2149-2156, 1999.
9. SATHIYANARAYANAN S., BALAKRISHNAN K. *Electrochim Acta* 39:831-837, 1994.
10. MAZUR M., KRYSINSKI P., JACKOWSKA K. *Thin Solid Films* 330:167-172, 1998.
11. TANG H., KITANI A., MAYTANI S., MUNEMURA H., SHIOTANI M. *Electrochim Acta* 40: 849-855,1995.
12. GOYETTE M., LERCLERC M. *J Electroanal Chem* 382 : 171-177,1995.
13. MARTINUSZ K., CZIRÓK E., INZELT G. *J Electroanal Chem* 379: 437-444, 1994.
14. LIN X., ZHANG H. *Electrochim Acta* 41: 2019-2024,1996.
15. CHIBA K., OHSAKA T., OHNUKI Y., OYAMA N. *J Electroanal Chem* 219: 117-124,1987.
16. WU L.L., LUO J., LIN Z.H. *J Electroanal Chem* 440: 173-182,1997.
17. WU L.L., LUO J., LIN Z.H. *J Electroanal Chem* 417: 53-60, 1996.
18. OGURA K., KOKURA M., YANO J., SHIIGI H. *Electrochim Acta* 40: 2707-2714, 1995.
19. YANO J. *J Polymer Science A* 33: 2435-2441, 1995.
20. MARTINUSZ K., INZELT G., HORÁNYI G. *J Electroanal Chem* 395: 293-297, 1995.
21. KOMURA T., YAMAGUTI T., TAKAHASI K. *Electrochim Acta* 41:2865-2870, 1996.
22. LOBO M.J., MIRANDA A.J., LÓPEZ-FONSECA J.M., TUÑÓN P. *Anal Chim Acta* 325: 33, 1996.
23. PREMKUMAR J., REMARAJ R. *J Applied Electrochem* 69:763-766, 1997.
24. D'ELIA L.F. Estudio de la electropolimerización de la o-fenilendiamina sobre electrodos de acero (Tesis de Licenciatura), Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela), 1999.
25. PIAO T., PARK S-M. *J Electrochem Soc* 144(10):3371-3377, 1997.
26. ATRENS A., BAROUX B., MANTEL M. *J Electrochem Soc* 144(11):3697-3704, 1997.
27. EVANS U.R. *An introduction to metallic corrosion*, 3rd Ed. Eduard Arnold, NY (USA), 1982.
28. GILEADI, E. *Electrode Kinetics for Chemist, Chemical Engineers and Materials Scientist*, VCH Publisher Inc., New York (USA) 1993.
29. HERRASTI P., OCÓN P. Películas de polipirrol y polipirrol/carboximetil-celulosa, para la protección de acero inoxidable. *XIV Congreso de la SIBAE*, Oaxaca (México), Sup. 070, 2000.