

Estudio del efecto anticorrosivo de recubrimientos alquídicos de polianilina y polipirrol con micropartículas de óxido de aluminio en aceros al carbono

Flores Castro del Ángel César Alexis¹, Romero Hernández Adrián¹, Machorro Contreras Jesús Manuel¹, Arce Estrada Elsa Miriam¹, Manríquez Ramírez María Elena²

¹Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, UPALM s/n Edificio 7, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.

²Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Investigación de Físico-Química, UPALM, Edificio Z5, 2do piso, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: cesar_castro_dela@outlook.com

Recibido:
28/febrero/2020

Aceptado:
11/diciembre/2020

Palabras clave:
Polianilina,
polipirrol,
corrosión

Keywords:
Polyaniline,
polypyrrole,
corrosion

RESUMEN

La polianilina y el polipirrol fueron sintetizados químicamente con micropartículas de aluminio metálico y aplicados sobre un sustrato de acero AISI 1018 como recubrimiento con una base de pintura alquídica. Se caracterizaron con las técnicas de Difracción de Rayos X para identificar la estructura de los polímeros, Espectroscopia FTIR para la identificación de sus picos característicos, Microscopía Electrónica de Barrido para el análisis morfológico de las partículas y/o aglomerados y Análisis Termogravimétrico para identificar la descomposición de los polímeros respecto al incremento de temperatura. Para llevar a cabo el estudio del efecto anticorrosivo se emplearon las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Extrapolación de Tafel en NaCl 3.5% y HCl 0.1 M. Se concluye que la combinación de los polímeros con las partículas de menor tamaño ofrece un mejor comportamiento frente a la corrosión.

ABSTRACT

The polyaniline and polypyrrole were chemically synthesized with metallic aluminum microparticles and applied on an AISI 1018 steel substrate as a coating with an alkyd paint like base. They were characterized with the techniques of X-ray diffraction to identify the structure of polymers, FTIR spectroscopy for the identification of its characteristic peaks, Scanning Electron Microscopy for morphological analysis of particles and/or agglomerates and Thermogravimetric Analysis to identify the decomposition of the polymers with respect to the temperature increase. To carry out the study of the anticorrosive effect, the techniques of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Extrapolation of Tafel in 3.5% NaCl and 0.1 M HCl were used. It is concluded that the combination of polymers with smaller particles offers a better performance against to corrosion.

Introducción

La corrosión es un problema que causa pérdidas económicas elevadas y daños a las sociedades industrializadas y que además representa una grave amenaza para el medio ambiente y la salud. A pesar de que con los años se han desarrollado estrategias para la protección de los metales frente a la corrosión, no se ha logrado reducir las pérdidas económicas, de recursos hídricos, contaminación ecológica e incluso de la pérdida de vidas humanas. La elección del método de protección depende del tipo de ambiente en el que se encuentre en servicio y del metal que se esté utilizando, siendo la aplicación de recubrimientos protectores uno de los métodos más utilizados hoy en día (Hosseini et al., 2017).

El acero al carbono es un material ampliamente utilizado en la industria petroquímica, transporte, construcción, metal – mecánica y energía (Fernández, 1984), a pesar de su baja resistencia a la corrosión, por lo que se han propuesto diversos métodos para reducir su velocidad de corrosión con el uso de recubrimientos que contienen cromo, el cual se deposita generalmente por vía electroquímica utilizando baños que contienen cromo trivalente o hexavalente. Sin embargo, el Cr (VI) es altamente peligroso para el medio ambiente y para la salud (Hammache y Saidani, 2003). Las estrictas regulaciones que se aplican hoy en día para la preservación de la salud humana y el medio ambiente han motivado el desarrollo de recubrimientos orgánicos.

Dentro de los recubrimientos orgánicos más ampliamente utilizados están los polímeros, los cuales se aplican sobre la superficie metálica para brindar protección de los efectos de la corrosión debido a un efecto barrera. Sin embargo, estos recubrimientos con el paso del tiempo se dañan, permitiendo que las especies agresivas penetren a través del recubrimiento y lleguen a la superficie metálica causando la corrosión (González, 2002; CIDEPINT, 1995). Recientemente, los polímeros conductores (PC) se estudian como una mejor opción para el control de la corrosión de diversos metales (Xu et al., 2015). Estos materiales son polímeros conjugados que presentan actividad electroquímica, son conductores o semiconductores y están parcialmente oxidados (p-dopado) por lo que contiene algún tipo de anión. Este tipo de recubrimiento cuando es aplicado sobre la superficie metálica, le proporciona un efecto barrera y resistencia a los daños mecánicos y químicos, además de ser capaces de reparar las áreas dañadas (Marmisollé y Posadas, 2012; Olajire, 2018).

Dentro de la amplia gama de polímeros conductores, la polianilina y el polipirrol destacan por sus propiedades anticorrosivas en distintos medios, por ejemplo, en

ambiente salino, ambiente en condiciones de servicio de estructuras y componentes metálicos.

Recientemente se ha demostrado que, si se añaden partículas inorgánicas a la matriz del polímero conductor, este obtiene propiedades electroquímicas y físicas inusuales (Ahlatcioğlu et al., 2016). Estos materiales compósitos adquieren el nombre de polímero compuesto y desde su descubrimiento se han utilizado óxidos dopantes como: CeO_2 , CuO , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , entre otros. La alúmina (Al_2O_3) es un compuesto de interés debido a su mayor constante dieléctrica, en comparación con los óxidos citados anteriormente. Añadir partículas de Al_2O_3 a la matriz polimérica crea una fuerte interacción entre el polímero y el material inorgánico, lo que refuerza las propiedades dieléctricas y anticorrosivas (Olajire, 2018).

En este trabajo se sintetizaron por reacción oxidativa los polímeros PANI, PPy, PANI/PPy y sus compósitos formados con micropartículas de Al_2O_3 . Los polímeros y sus compósitos fueron evaluados como recubrimientos del acero 1018 expuesto a una solución de NaCl al 3.5 % mediante las técnicas electroquímicas de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Metodología

Síntesis de los polímeros

El método de síntesis de polianilina y polipirrol utilizado fue el de polimerización oxidativa por mezcla rápida. Para ello se empleó como agente oxidante persulfato de amonio y una solución dopante de ácido clorhídrico. Para la síntesis de los polímeros se estableció la relación monómero/oxidante de 1:1, por lo que se prepararon las soluciones de HCl 1 M + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.05 M (solución oxidante o iniciador), HCl 1 M + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0.05 M (solución dopante) para la síntesis de la polianilina y HCl 1 M + $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 0.05 M (solución dopante), para la síntesis del polipirrol.

Las soluciones oxidante y dopante fueron agitadas por 30 minutos para homogeneizar el monómero y posteriormente se procedió a mezclar las dos soluciones por el método de síntesis rápida, el cual consiste en agregar la totalidad de la solución oxidante a la solución dopante. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación constante por 6 horas en un rango de temperatura entre 0 y 5°C, con la finalidad de asegurar la formación y crecimiento de la cadena polimérica.

Para la síntesis del monómero con partículas de óxido de aluminio, estas se adicionaron junto con la solución dopante al momento de realizar la síntesis rápida.

Purificación, secado y pulverizado

Para el lavado y secado del polímero sintetizado se preparó el sistema de filtración comprendido por un embudo Büchner, un matraz Kitasato, una bomba de vacío y papel filtro Whatman™ 602H de 10 cm de diámetro. El papel filtro fue adherido al embudo mediante el rociado de agua y la succión generada al encender la bomba de vacío. Una vez formado el sistema de filtración, se adicionó la solución sintetizada al embudo y se dejó drenar completamente hasta obtener una torta. Posteriormente se realizaron múltiples lavados con HCl 1 M, agua destilada y alcohol para eliminar los oligómeros que no reaccionaron en la síntesis. La torta obtenida fue depositada en un crisol de porcelana que se colocó dentro de una estufa para su secado a una temperatura de 60°C durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se retiró la muestra y se disminuyó su tamaño de partícula mediante molienda manual con un mortero y pistilo.

Preparación superficial de las placas de acero AISI 1018

Las placas fueron preparadas superficialmente mediante la aplicación del método de Sandblast hasta obtener una limpieza "a metal blanco" (grado 5 correspondiente a la Steel Structures Painting Council), el cual facilita y mejora la adherencia del recubrimiento al sustrato. Para evitar la oxidación de la placa preparada, se realizó un lavado con agua y acetona y se introdujo al desecador.

Preparación y aplicación de los recubrimientos

El recubrimiento se obtuvo mediante el mezclado de 7 g de pintura alquídica, 2 mL de thinner y del 3 al 5% de polímero sintetizado fino. La aplicación se desarrolló colocando el acero al carbono AISI 1018 anteriormente preparado sobre el portaplacas de vidrio designado y el ajuste del espesor de película deseado con el tornillo micrométrico del aplicador de la marca El cometer® 3570. El espesor de los recubrimientos fue de 250 μm . La mezcla preparada se adicionó por el orificio del aplicador, que se deslizó manualmente por el ancho de la placa metálica, procurando mantener una homogeneidad a lo largo de la película. El secado se desarrolló a temperatura ambiente.

Evaluación Electroquímica

Para los estudios electroquímicos se empleó una celda con un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo (muestra de acero con recubrimiento), electrodo de referencia (Electrodo de Calomel Saturado) y contraelectrodo (grafito), los cuales se sumergieron en una solución electrolítica de NaCl al 3.5 %. Para el análisis electroquímico se utilizó un potencióstato/galvanostato

de la marca Autolab modelo PGSTAT302N, con el cual se llevaron a cabo las técnicas mencionadas a continuación.

a) Polarización Potenciodinámica

Mediante el uso de la norma ASTM G5 – 94 (ASTM G59-97, 2014) "Método de prueba de referencia estándar para realizar mediciones de polarización anódica potencioestática y potenciodinámica", se estableció que el rango de potencial empleado sería de -0.25 a 0.25 V con respecto al potencial a circuito abierto (V_{OCP}) y una velocidad de barrido de 0.001 V/s.

b) Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La caracterización electroquímica de los recubrimientos se realizó acorde a la norma ASTM G106 – 89 (ASTM G106-89, 2010) "Práctica estándar para la verificación de algoritmos y equipos para mediciones de impedancia electroquímica", se emplearon los siguientes parámetros: un rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz, una amplitud de 0.01 V_{RMS} y una velocidad de barrido de 10 frecuencias por década.

Resultados y discusión

Polarización Potenciodinámica

En la figura 1 se presenta la variación del E_{corr} del acero desnudo, PANI, PPy, PANI/PPy y de estos polímeros modificados con las micropartículas de Al_2O_3 (A y B). Se observa que el E_{corr} de todos los materiales disminuye con el transcurso del tiempo, pero presentan valores más nobles que el del acero desnudo.

Los materiales modificados con micropartículas de Al_2O_3 de menor tamaño (B) muestran valores más nobles y tienden a ser constantes al incrementarse el tiempo de inmersión. Los valores del E_{corr} para la PANI y PPy modificados con el Al_2O_3 con menor tamaño de partícula (B) son de ≈ -0.73 V para 6 días de inmersión y de ≈ -0.71 V para 7 días, respectivamente, en tanto que para la PANI/PPy modificado con el Al_2O_3 (B) a 34 días de inmersión el valor es de ≈ -0.70 V.

En la figura 2 se presenta la variación del i_{corr} del acero desnudo, PANI, PPy, PANI/PPy y los polímeros modificados con las micropartículas de Al_2O_3 (A y B). Se observa que los valores de la i_{corr} de todos los materiales son menores a los presentados en el acero desnudo. Los polímeros modificados con las partículas de alúmina de ambos tamaños en general no muestran un cambio significativo en el valor de la i_{corr} .

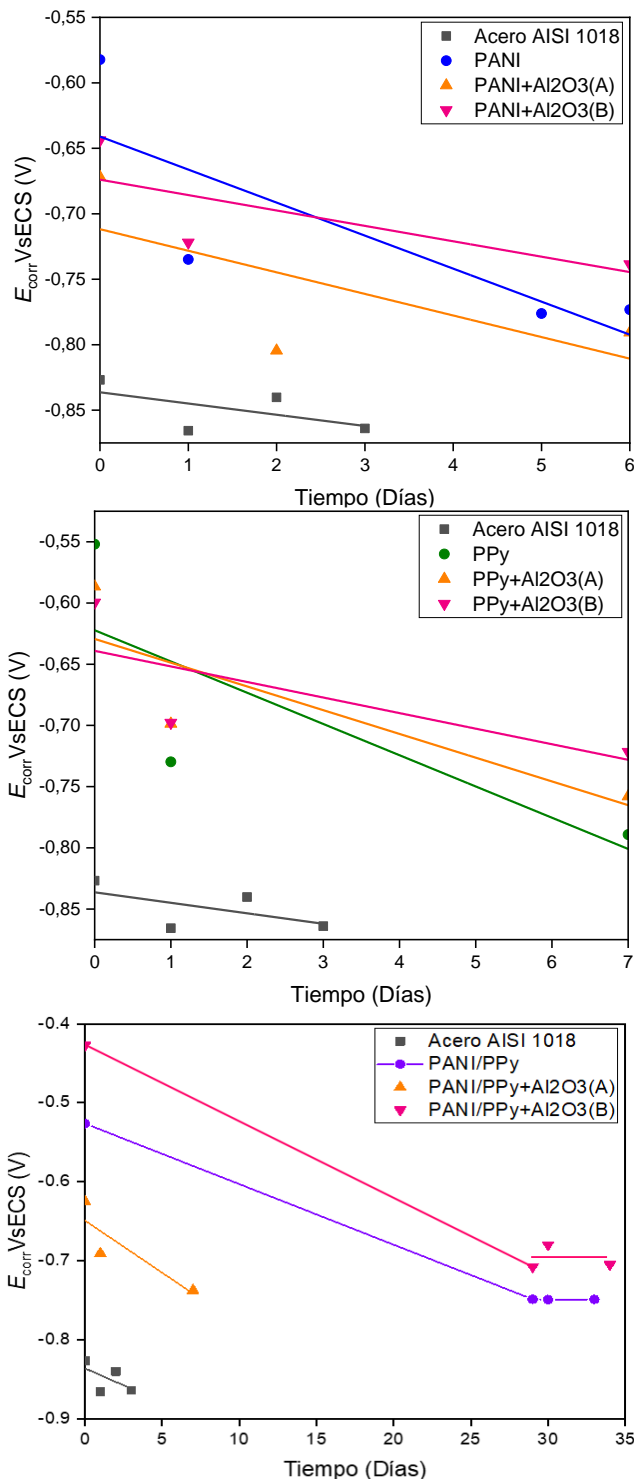


Figura 1. Variación del E_{corr} de la PANI+Al₂O₃, PPy+Al₂O₃ y PANI/PPy+Al₂O₃, respecto al tiempo de inmersión.

Para el sexto día de inmersión la PANI presenta un i_{corr} de 10.9 $\mu\text{A cm}^{-2}$, mientras que la PANI+Al₂O_{3(A)} de 48.9 $\mu\text{A cm}^{-2}$ y la PANI+Al₂O_{3(B)} de 8.41 $\mu\text{A cm}^{-2}$, por lo que el comportamiento anticorrosivo en el medio de NaCl al 3.5 % es:

$$\text{PANI+Al}_2\text{O}_3(\text{B}) < \text{PANI} < \text{PANI+Al}_2\text{O}_3(\text{A}).$$

Para el séptimo día de inmersión el PPy presenta un i_{corr} de 9.55 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Al adicionar micropartículas de alúmina se observa una mejora en dicho parámetro y presenta un i_{corr} de 2.49 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para el PPy+Al₂O_{3(A)} y de 0.6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para el PPy+Al₂O_{3(B)}, por lo que el comportamiento anticorrosivo en el medio de NaCl al 3.5% es:

$$\text{PPy+Al}_2\text{O}_3(\text{B}) < \text{PPy+Al}_2\text{O}_3(\text{A}) < \text{PPy}.$$

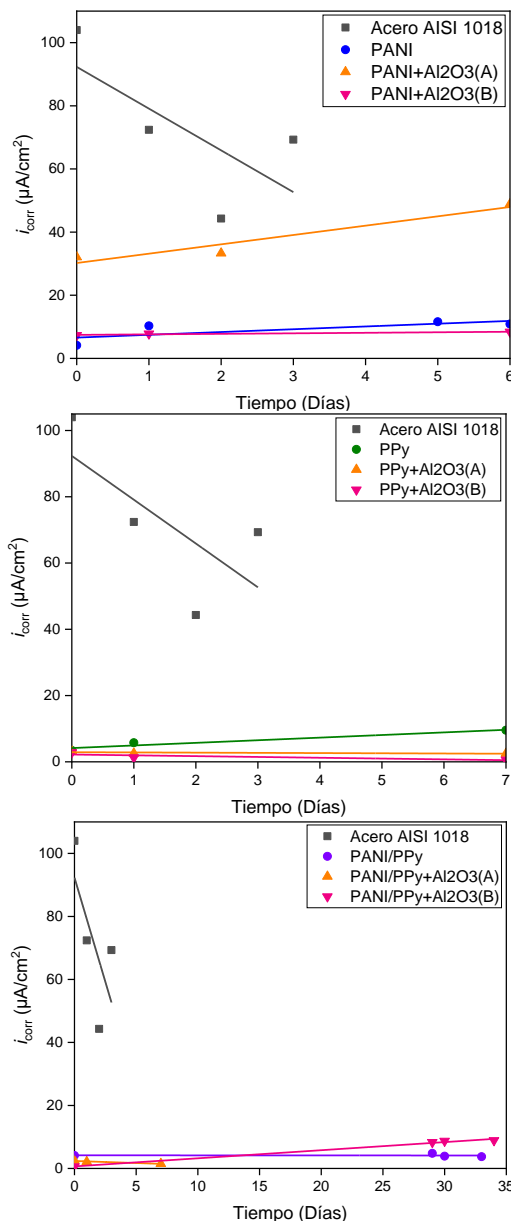


Figura 2. Variación del i_{corr} de la PANI+Al₂O₃, PPy+Al₂O₃ y PANI/PPy+Al₂O₃, respecto al tiempo de inmersión.

El recubrimiento compuesto por PANI/PPy presenta un i_{corr} de 3.73 $\mu\text{A cm}^{-2}$ al día 33. Se observa una ligera mejora al adicionar micropartículas de mayor tamaño

(A) al presentar un i_{corr} de $1.48 \mu A cm^{-2}$ al séptimo día, mientras que al día 34 el PANI/PPy+Al₂O_{3(B)} muestra un i_{corr} de $8.9 \mu A cm^{-2}$. Con ello el orden respecto al comportamiento anticorrosivo en el medio de NaCl al 3.5% es:

$$PANI/PPy+Al_2O_{3(A)} < PANI/PPy < PANI/PPy+Al_2O_{3(B)}$$

De acuerdo con este análisis la PANI+Al₂O_{3(B)}, el PPy+Al₂O_{3(B)} y la PANI/PPy+Al₂O_{3(A)} muestran un mejor comportamiento anticorrosivo que los polímeros sin micropartículas.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En la figura 3 se observan los diagramas de Nyquist de la PANI+Al₂O_{3(B)}, PPy+Al₂O_{3(B)} y PANI/PPy+Al₂O_{3(A)}, combinaciones que mostraron mejores resultados anticorrosivos, en un rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz y una amplitud de ± 10 mV. En ellos se observa la formación de semicírculos deprimidos de diámetro pequeño a altas frecuencias seguido de uno o varios arcos a lo largo de la zona de media - baja frecuencia, los cuales son atribuidos a reacciones en las interfaces metal/recubrimiento/electrolito (Zhang et al., 2013), por lo que el valor de la resistencia de cada uno incluye la resistencia del poro, R_{po} , la resistencia de la capa difusa, R_d , la resistencia a la acumulación, R_a y la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} (Bahrami y Danaee, 2010; Ehsani 2014; Tansuğ et al., 2007).

En algunos casos se muestra una región lineal en la zona de media - baja frecuencia, asociada con la presencia de productos de corrosión en la superficie del recubrimiento, que forman una capa protectora y ralentizan la difusión de especies corrosivas hacia la superficie del sustrato metálico mediante un control difusional (Tansuğ et al., 2007)..

A partir de los diagramas de Bode: Ángulo de fase vs Frecuencia, figura 4, se identifican los procesos electroquímicos presentados en los diagramas de Nyquist. Respecto al valor de dicho parámetro, los polímeros con y sin micropartículas presentan una tendencia a disminuir el ángulo de fase a bajas frecuencias el día cero, pero con el paso del tiempo de inmersión, este parámetro se incrementa lo cual es asociado con la mejora en las propiedades barrera del recubrimiento (Tüken et al., 2004).

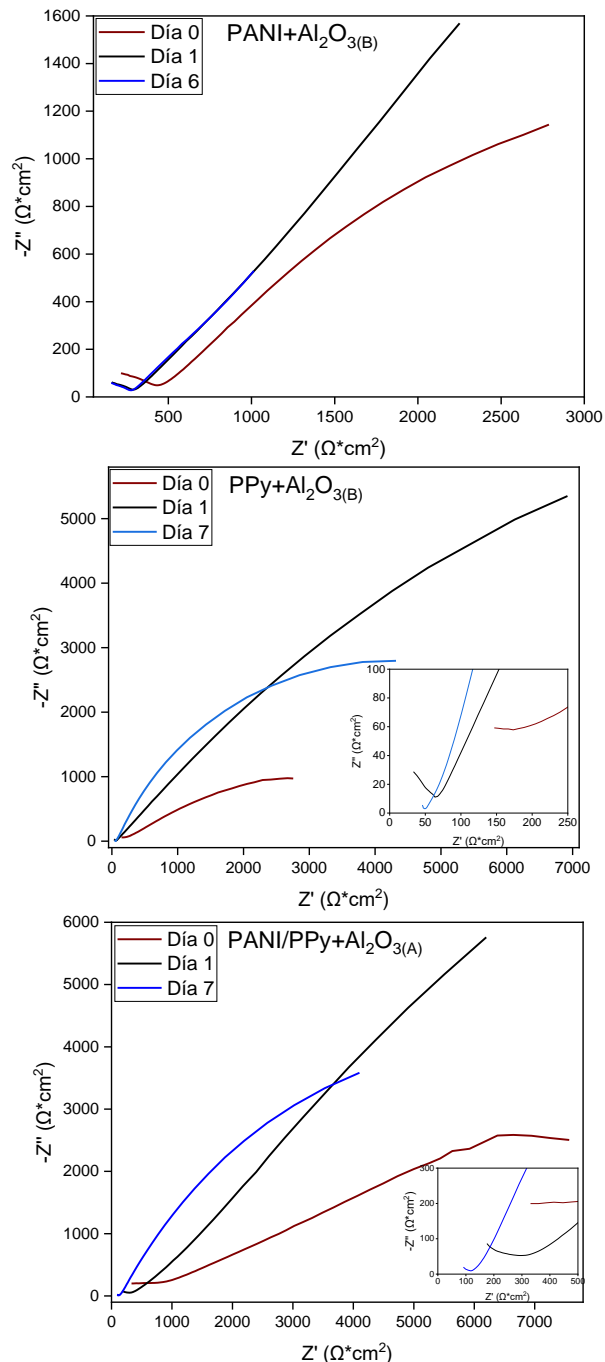


Figura 3. Diagrama de Nyquist de la PANI+Al₂O_{3(B)}, PPy+Al₂O_{3(B)} y PANI/PPy+Al₂O_{3(A)}, en un rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz.

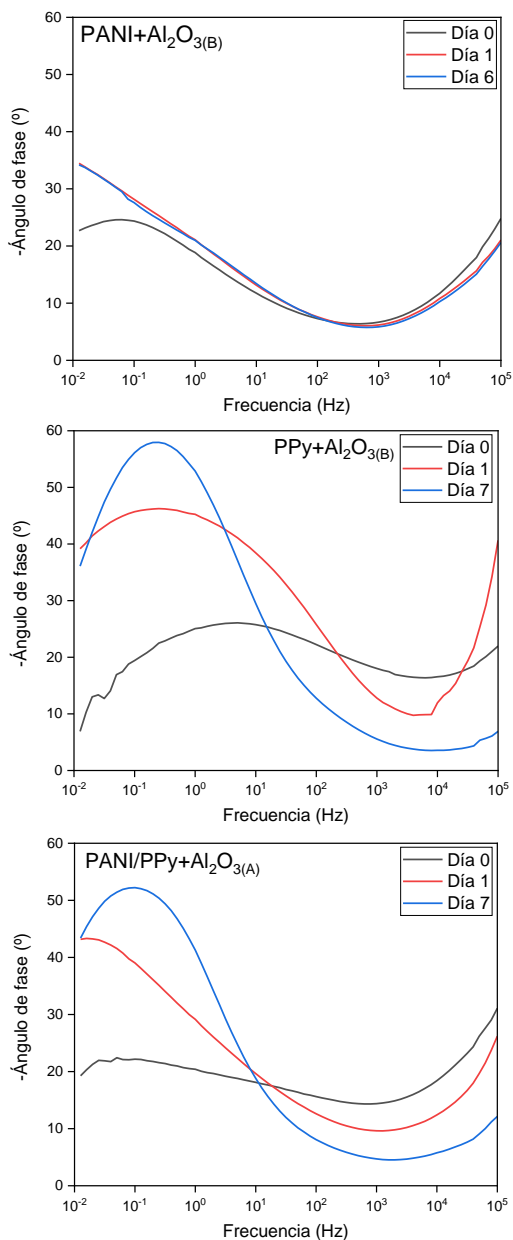


Figura 4. Variación del ángulo de fase de la PANI+Al₂O₃(B), PPy+Al₂O₃(B) y PANI/PPy+Al₂O₃(A), en un rango de frecuencia de 10⁵ a 10⁻² Hz.

En los diagramas de Bode se pueden determinar los valores del módulo de impedancia y establecer la mayor resistencia al proceso de corrosión. Un mayor valor del módulo de impedancia en el rango de baja frecuencia ($|Z|_{0.01\text{Hz}}$) se utiliza para estimar las mejores propiedades protectoras de los recubrimientos orgánicos¹⁸. Con la finalidad de identificar que material presenta mejor comportamiento anticorrosivo en la solución de NaCl al 3.5 %, se evaluaron los parámetros de $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ y v_{corr} al día 7 de exposición, que se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Evaluación del $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ y v_{corr} de la PANI, PPy y PANI/PPy con y sin micropartículas de Al₂O₃ en NaCl al 3.5 % y al séptimo día de inmersión.

Material	$ Z _{0.01\text{Hz}}$ [$\Omega \text{ cm}^2$]	v_{corr} [mm/año]
PANI	1694	0.1480
PANI+Al ₂ O ₃ (B)	2678	0.0999
PPy	1307	0.1109
PPy+Al ₂ O ₃ (B)	5144	0.0069
PANI/PPy	2033	0.0484
PANI/PPy+Al ₂ O ₃ (A)	5446	0.0172

Conclusiones

Se logró sintetizar la PANI, PPy, PANI/PPy y los polímeros compuestos con micropartículas de Al₂O₃ por reacción oxidativa empleando como dopante al HCl y como oxidante al APS.

Los recubrimientos poliméricos compuestos (Al₂O₃) ofrecen una mayor protección contra la corrosión y por un tiempo más prolongado que el acero sin recubrimiento, con pintura alquídica y con polímeros sin modificar.

El incremento en la resistencia a la corrosión con los polímeros compuestos es debido al efecto sinérgico entre el efecto barrera que limita la difusión de los iones agresivos a la interfase metal/recubrimiento, a las propiedades redox de los polímeros y al bloqueo de los poros por la presencia del Al₂O₃.

Referencias

- ASTM G59-97 (2014). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. *Annual book of ASTM Standards*.
- ASTM G106-89 (2010). Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements. *Annual book of ASTM Standards*.
- Ahlatcioğlu Özerol E., Çelik Bozdoğan A., Filiz Şenkal B., Okutan M. (2014). The effect on the impedance characteristics of the metal oxides (Al₂O₃ and ZnO) doping into polyaniline. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 56, 357–361.
- Bahrami Panah N., Danaee I. (2010). Study of the anticorrosive properties of polypyrrole/polyaniline bilayer via electrochemical techniques. *Prog. Org. Coatings* 68, 214–218.

- Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, (1995). CIDEPINT - Anales 1995, 181 - 251, Argentina.
- Ehsani A., Mahjani, M.G., Nasser M., Jafarian M. (2014). Influence of electrosynthesis conditions and Al_2O_3 nanoparticles on corrosion protection effect of polypyrrole films. *Anti-Corrosion Methods Mater.* 61, 146-152.
- Fernández J.A. (1984). Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión.
- González S., Souto R.M. (2002). Capítulo 4 Investigación del comportamiento anticorrosivo de sustratos metálicos protegidos con recubrimientos orgánicos por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica. *Materials y Procesos Electrónicos*, 85-130.
- Hammache H., Makhloufi L., Saidani B. (2003). Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process. *Corros. Sci.* 45, 2031-2042.
- Hosseini M., Fotouhi L., Ehsani A., Naseri M. (2017). Enhancement of corrosion resistance of polypyrrole using metal oxide nanoparticles: Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study. *J. Colloid Interface Sci.* 505, 213-219.
- Marmisollé W.A., Inés Florit M., Posadas D., (2012). Electrochemically induced ageing of polyaniline. An electrochemical impedance spectroscopy study. *J. Electroanal. Chem.* 673, 65-71.
- Olajire A.A. (2018). Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. *Journal of Molecular Liquids* vol. 269, 572-606.
- Tansuğ G., Tüken T., Özyilmaz A.T., Erbil M., Yazici B. (2007). Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3.5% NaCl. *Curr. Appl. Phys.* 7, 440-445.
- Tüken T., Arslan G., Yazici B., Erbil M. (2004). The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating. *Corros. Sci.* 46, 2743-2754.
- Xu J., Zhang Y., Zhang D., Tang Y., Cang H. (2015). Electrosynthesis of PAni/PPy coatings doped by phosphotungstate on mild steel and their corrosion resistances. *Prog. Org. Coatings*.
- Yang C., Liu P. (2010). Polypyrrole/conductive mica composites: Preparation, characterization, and application in supercapacitor. *Synth. Met.* 160, 768-773.
- Zhang Y. *et al.* (2014). A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel. *Prog. Org. Coatings* 111, 240-247.
- Zhang Y., Shao Y., Zhang T., Meng G., Wang F., (2013). High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys. *Prog. Org. Coatings* 76, 804-811.