

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Departamento de Ingeniería Química



Tesis de

Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Electrosíntesis de polímeros conductores sobre
materiales base hierro. Caracterización y
aplicaciones de las películas formadas.

María Belén González

Bahía Blanca

Argentina

2013

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Departamento de Ingeniería Química



Tesis de

Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Electrosíntesis de polímeros conductores sobre
materiales base hierro. Caracterización y
aplicaciones de las películas formadas.

María Belén González

Bahía Blanca

Argentina

2013

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos necesarios para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para alcanzar otro título en esta Universidad u en otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química, en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), durante el período comprendido entre Septiembre del 2009 y Diciembre 2013, bajo la dirección la Dra. Silvana Beatriz Saidman y la codirección de la Dra. María Elena Vela, perteneciente al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas y Aplicadas (INIFTA), dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

María Belén González



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente Tesis ha sido aprobada el/..../..... , mereciendo la calificación de(.....).

Agradecimientos

A mi codirectora la Dra. María Elena Vela y en especial a mi directora la Dra. Silvana B. Saidman por haberme dirigido en este trabajo de Tesis con absoluta dedicación.

A la Universidad Nacional del Sur (UNS), al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme brindado la posibilidad de realizar el presente trabajo a través de su apoyo institucional y económico.

A la Dra. Lorena I. Brugnoli y al Departamento de Geología, por el equipamiento y los conocimientos brindados para el desarrollo de este trabajo de Tesis.

A todos mis compañeros del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), en especial a Ivana y a Daniel, por la buena predisposición y por el apoyo profesional que me han brindado.

A mi familia, a mis amigas y a Nicolás, por el afecto y el sostén que me dieron en este camino.

19 de Noviembre de 2013

Departamento de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

A mi familia y a mi amiga Julieta,
por el apoyo incondicional.

Y a Nicolás,
mi fiel compañero desde el día que comencé la Tesis.

Resumen

En este trabajo de Tesis se estudió la electrosíntesis de películas de polipirrol (PPy) a partir de diferentes soluciones electrolíticas empleando como sustrato acero inoxidable 316 L (SS 316 L). Las películas obtenidas se caracterizaron mediante técnicas electroquímicas, de superficie y además se analizaron las soluciones electrolíticas, haciéndose hincapié en el estudio de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos.

La electrosíntesis de PPy a partir de soluciones neutras o alcalinas de salicilato (Sa) conduce a la formación de microtubos rectangulares huecos de PPy sobre acero inoxidable 316 L. Estas estructuras se obtuvieron empleando una concentración de Sa mayor a 0,1 M, mientras que para concentraciones más bajas la estructura es globular, típica del PPy. Se propuso que cristales de ácido salicílico precipitan sobre la superficie del electrodo como consecuencia de la disminución del pH en la interfase durante la electropolimerización y estos cristales actúan como molde para la deposición del polímero.

El alta área superficial y el alto contenido de Sa en los microtubos rectangulares huecos permitió la inmovilización efectiva de especies de Ag. Se propuso que el alto contenido de Sa en la matriz polimérica contribuye a concentrar Ag^+ en la superficie del electrodo. Posteriormente, la oxidación de segmentos no oxidados del polímero permite que tenga lugar la reducción de los cationes metálicos. Las películas de PPy modificadas con especies de plata inhibieron satisfactoriamente el crecimiento de la bacteria Gram positiva *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*).

Tanto la película con morfología microtubular como la película con morfología globular permanecieron estables y protegieron al sustrato en una solución de cloruro a potencial de circuito abierto (PCA) durante un extenso período de tiempo. Sin embargo, frente a condiciones experimentales más drásticas, los resultados indicaron que sólo la película con morfología globular protege de manera efectiva al acero inoxidable 316 L. Entonces se propuso la formación de una bicapa constituida por una película interna con morfología globular y una película externa con morfología microtubular la cual incrementó el grado de protección anticorrosiva del acero.

Otra vía por la que se pudo obtener un recubrimiento para el acero inoxidable 316 L con morfología microtubular y buenas propiedades anticorrosivas, fue la formación de una bicapa con una película interna de PPy electrosintetizada en presencia de MoO_4^{2-} y NO_3^- a partir de soluciones neutras y alcalinas, ya que estos aniones son efectivos inhibidores de la corrosión del acero. Las bicapas presentaron excelentes capacidades protectoras frente a la corrosión y los mejores resultados se obtuvieron cuando la película interna fue electrosintetizada a partir de una solución alcalina. Esto se explica considerando la presencia de ambos dopantes inhibidores de la corrosión en la película interna y la mayor estabilidad del óxido para estos valores de pH.

Abstract

The electrosynthesis of polypyrrole (PPy) films from different electrolytes onto stainless steel 316 L (SS 316 L) was studied in this work. The obtained films were characterized by electrochemical techniques, the electrolyte solutions and the surfaces were analyzed, with an emphasis on the anticorrosive properties.

The electrosynthesis of PPy from near neutral or alkaline solutions containing salicylate (Sa) leads to the formation of hollow rectangular microtubes. Higher concentrations than 0.1 M of Sa are indispensable for their synthesis, whereas for lower Sa concentrations the morphology of the electrodeposited polymer is the typical globular structure of PPy. It was proposed that the initial crystallization of salicylic acid (HSa) on the electrode surface as a consequence of the local pH decrease in the interface during the electropolymerization, constitutes the building block for the formation of PPy rectangular microtubes.

The high content of Sa in the hollow rectangular-sectioned microtubes of PPy and the high specific area of the coatings allowed Ag^+ species to be concentrated in the polymer surface. Then, these cations could be reduced while nonoxidized segments in the polymer are oxidized. The modified electrode presents antibacterial activity against Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus*.

Open circuit potential measurements in chloride solution showed that the PPy films with granular morphology as well as the PPy coating with hollow rectangular microtubes remained stable and protective for a long period of time. However, under more drastic experimental conditions the PPy film with granular morphology had better protective properties than the film constituted by the microtubes. In

order to improve the corrosion protection imparted by the PPy coating formed by the microtubes a system of two layers was electrodeposited, the first one consisted of polypyrrole with a granular morphology and the second one, on the top, was constituted by the microtubes. This bilayered system improved the protection performance of the coating with microtubes morphology.

Another way to obtain a coating constituted by the hollow rectangular-sectioned microtubes but with better anticorrosive properties, was the synthesis of a bilayer system by depositing a PPy underlayer electropolymerized from near neutral or alkaline solutions containing molybdate and nitrate and a PPy film formed by the microtubes as a top layer. Both, molybdate and nitrate are effective corrosion inhibitors of the stainless steel. The bilayer coatings presented excellent protective behaviour and the coating with the inner layer formed in alkaline solution reduced the corrosion of the substrate more effectively than that formed in neutral solution, which is related to the more protective nature of the oxide formed at high pH values.

Este presente trabajo de Tesis Doctoral dio lugar a las siguientes publicaciones:

- ◇ Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention. M. B. González, S. B. Saidman. *Corrosion Science* (ISSN: 0010-938X. Elsevier). 53 (2011) 276–282.
- ◇ Electrosynthesis of hollow polypyrrole microtubes with rectangular cross-section. M. B. González, S. B. Saidman. *Electrochemistry Communications* (ISSN: 1388-2481. Elsevier). 13 (2011) 513–516.
- ◇ Study of the electrosynthesis of hollow rectangular microtubes of polypyrrole. M. B. González, O. V. Quinzan, M. E. Vela, A. A. Rubert, G. Benítez, S. B. Saidman. *Synthetic Metals* (ISSN: 0379-6779. Elsevier), 162 (2012). 1133-1139.
- ◇ Corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerized onto steel in the presence of salicylate. M. B. González, S. B. Saidman. *Progress in Organics Coatings* (ISSN: 0300-9440. Elsevier). 75 (2012) 178–183.
- ◇ Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesized in salicylate solutions. M. B. González, L. I. Brugnoli, M. E. Vela, S. B. Saidman. *Electrochimica Acta* (ISSN: 0013-4686. Elsevier). 102 (2013) 66-71.
- ◇ Electrodeposition of bilayered polypyrrole (PPy) on 316 L stainless steel for corrosion prevention. M. B. González, S. B. Saidman. *En redacción*.

INDICE

Introducción y objetivos	i
Capítulo I: Polímeros conductores-Introducción.	
1.1 Generalidades	1
1.2 Conductividad y mecanismo de conducción	3
1.3 Síntesis de los polímeros conductores	6
1.3.1 Síntesis química	6
1.3.2 Síntesis electroquímica	7
1.4 Propiedades de los polímeros conductores	8
1.4.1 Propiedades eléctricas: conductividad	8
1.4.2 Propiedades redox	9
1.4.3 Propiedades mecánicas	10
1.4.4 Propiedades electrocrómicas	11
1.5 Morfologías de los PCs	12
1.6 Aplicaciones	14
1.6.1 Celdas de combustible	14
1.6.2 Baterías recargables	14
1.6.3 Ventanas inteligentes	15
1.6.4 Músculos artificiales	15
1.6.5 Biosensores	16
1.6.6 Liberación controlada de fármacos	16
1.6.7 Recubrimientos para la protección anticorrosiva	17
1.7 Polipirrol	19
1.7.1 Mecanismo de electropolimerización	20
1.7.2 Otros mecanismos	27
1.7.3 Factores que influyen en la electropolimerización de Py	28
1.7.3.1 Naturaleza del electrodo	28
1.7.3.2 Naturaleza de electrolito	28
1.7.3.3 Solvente	29
1.7.3.4 Temperatura	30
1.7.3.5 pH	30
1.7.4 Modificación de películas de PPy con partículas metálicas	31
1.7.5 Protección de la corrosión mediante películas de PPy	33
1.7.5.1 Proceso de corrosión	33

1.7.5.2 Protección del acero inoxidable mediante películas de PPy	35
---	----

Capítulo II: Procedimiento experimental.

2.1 Introducción	39
2.2 Preparación de los electrodos	39
2.3 Celda electroquímica	40
2.4 Soluciones electrolíticas	42
2.5 Destilación de pirrol	43
2.6 Técnicas experimentales empleadas	43
2.6.1 Técnicas empleadas para la electropolimerización	44
2.6.1.1 Voltametría cíclica	44
2.6.1.2 Cronoamperometría	44
2.6.1.3 Cronopotenciometría	45
2.6.2 Técnicas electroquímicas empleadas en estudios de corrosión	45
2.6.2.1 Polarización potenciodinámica	45
2.6.2.2 Potencial de circuito abierto (PCA)	45
2.6.2.3 Polarización potencioestática	46
2.6.2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica	46
2.6.3 Equipamiento y condiciones de trabajo	47
2.6.4 Técnicas de análisis de superficie	48
2.6.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
2.6.4.2 Espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X (EDX)	49
2.6.4.3 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	50
2.6.4.4 Difracción de rayos X (XRD)	51
2.6.4.5 Espectroscopia infrarroja (IR)	51
2.6.4.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	52
2.6.5 Equipamiento y condiciones de trabajo	52

2.6.6 Técnicas empleadas para el análisis de soluciones electrolíticas	53
2.6.6.1 Espectroscopia UV-Visible	53
2.6.7 Equipamiento y condiciones de trabajo	54
2.6.8 Estudio de la actividad bactericida	55

**Capítulo III: Electrosíntesis de microtubos rectangulares huecos
de polipirrol**

3.1 Introducción	56
3.2 Resultados	57
3.2.1 Electropolimerización de PPy en presencia de salicilato	57
3.2.2 Influencia de las condiciones de electrosíntesis	65
3.3 Análisis de los depósitos mediante diferentes técnicas	69
3.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR) y espectrofotometría Ultravioleta (UV)	69
3.3.2 Voltametría cíclica	73
3.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	74
3.3.4 Difracción de rayos X	75
3.3.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	76
3.4 Discusión	79
3.5 Resumen	83

**Capítulo IV: Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol
electrosintetizadas en soluciones de salicilato**

4.1 Introducción	85
4.2 Resultados	87
4.3 Resumen	104

Capítulo V: Corrosión del acero inoxidable 316 L recubierto por películas de polipirrol electrosintetizadas en presencia de salicilato

5.1	Introducción	106
5.2	Resultados	107
5.2.1	Electropolimerización de películas simples de PPy	107
5.2.2	Bicapas de PPy	117

Capítulo VI: Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato

6.1	Introducción	124
6.2	Resultados	125
6.2.1	Electrosíntesis de polipirrol	125
6.2.1.1	Polimerización potenciodinámica	125
6.2.1.2	Polimerización potencioestática	128
6.3	Caracterización de las películas formadas	130
6.4	Comportamiento redox	133
6.5	Propiedades anticorrosivas	135
6.6	Resumen	145

Capítulo VII: Corrosión del acero inoxidable 316 L recubierto por bicapas de polipirrol electrosintetizadas en presencia de diferentes aniones

7.1	Introducción	146
7.2	Resultados	147
7.3	Resumen	163

Capítulo VIII: Conclusiones y perspectivas

Referencias	170
--------------------	------------

Introducción

Los polímeros conductores (PCs), también conocidos como metales sintéticos, tienen la capacidad de conducir la corriente eléctrica, característica que atrae la atención de numerosos científicos debido a sus potenciales aplicaciones en diversos campos como la biomedicina¹, la nanotecnología², la protección anticorrosivo³, el desarrollo de sensores⁴, entre otros.

En la actualidad numerosos trabajos de investigación tienen como objetivo estudiar la síntesis de micro y nanoestructuras de polímeros conductores. Este estudio es de interés tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista aplicado, ya que estas estructuras pueden ser empleadas en el desarrollo de dispositivos para la liberación de drogas⁵, de recubrimientos inteligentes⁶, inmovilización, etc. El método más utilizado para sintetizar los PCs con morfologías controladas es la polimerización química y en menor proporción polimerización electroquímica. El polipirrol (PPy) y la polianilina (PANI) son los PCs más investigados. El PPy ofrece muchas ventajas como matriz polimérica dada su síntesis relativamente simple, su estabilidad y su buena biocompatibilidad.

Por otra parte, especies de Ag incorporadas en diferentes matrices han sido utilizadas en campos tales como la electrocatálisis, electroanálisis y en dispositivos para usos médicos. En particular, debido a la formación del complejo entre Ag^+ y el anión salicilato (Sa), la incorporación estaría favorecida cuando la película de PPy está dopada con el anión. La combinación de especies de Ag con los PCs puede constituir un efectivo biomaterial con propiedades bactericidas apto para una gran variedad de aplicaciones⁷.

Una de las aplicaciones más importantes de los PCs es la protección de estructuras metálicas contra la corrosión. Estos pueden disminuir la corrosión de un material por formación de una película aislante entre el sustrato y el medio agresivo, y por lo tanto es importante que el PC posea una buena adherencia. Considerando que el acero inoxidable (SS) es uno de los materiales que se utiliza en biomedicina, es de interés fundamental que esté efectivamente protegido contra la corrosión, ya que la presencia de iones provenientes de la disolución del sustrato metálico en el organismo tiene consecuencias severas para la salud⁸⁻¹⁰.

Los primeros en reportar trabajos donde se utilizaron a los PCs como recubrimientos anticorrosivos fueron Mengoli *et al.*¹¹ y DeBerry¹² quienes observaron la protección efectiva del acero inoxidable y del hierro empleando películas de PANI. El mecanismo de protección mediante PCs es complejo y continúa en estudio, aunque se ha aceptado que no solo actúan como una barrera física sino que también pueden estabilizar desacelerar la disolución del metal estabilizando el potencial en la región pasiva¹³.

Una de las maneras de mejorar la protección anticorrosiva aportada por las películas es la incorporación de dopantes inhibidores de la corrosión en la matriz polimérica. Dentro de los aniones inhibidores de la corrosión, se encuentra el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ el cual es un buen electrolito para la electrosíntesis de polímeros conductores y se ha demostrado que aporta buena protección anticorrosiva en diferentes sustratos¹⁴⁻¹⁷. El molibdato también fue utilizado como inhibidor de la corrosión del hierro y aceros inoxidables en un amplio intervalo de temperaturas y pH^{18,19}. La presencia de este anión condiciona las características de la capa pasiva y la

iniciación de la corrosión por picado del acero inoxidable 316 L. Por otro lado, también el NO_3^- tiene efecto sobre la inhibición de la corrosión por picado del acero en presencia de iones cloruro²⁰.

En este trabajo de Tesis Doctoral se investiga la electroformación de películas de PPy sobre acero inoxidable 316 L en presencia de diferentes aniones dopantes. Uno de los objetivos es evaluar las propiedades anticorrosivas de las películas obtenidas en presencia de diferentes aniones dopantes. Otro objetivo es estudiar la morfología de los recubrimientos sintetizados y sus posibles aplicaciones.

Esta Tesis Doctoral tiene por objetivos:

- Estudiar la electrosíntesis de películas de PPy en presencia de diferentes aniones como $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, NO_3^- y MoO_4^{2-} sobre acero inoxidable 316 L hallando las condiciones experimentales adecuadas que permitan obtener recubrimientos adherentes y estables.
- Analizar el efecto de las distintas variables sobre la electrodeposición como la concentración del electrolito, concentración del monómero, pH, tipo de polarización electródica, etc.
- Caracterizar las películas formadas mediante técnicas electroquímicas y de análisis superficial. Proponer un mecanismo que explique la formación de las películas poliméricas.
- Inmovilizar especies de Ag sobre la superficie de las películas de PPy y estudiar la acción bactericida de los recubrimientos.
- Evaluar las propiedades anticorrosivas de las películas de PPy formadas mediante análisis superficial y técnicas electroquímicas como medidas del potencial de circuito abierto (PCA), medidas potenciodinámicas, potencioestáticas y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en soluciones de cloruro.
- Desarrollar un recubrimiento capaz de inmovilizar reactivos en su superficie y a demás que proteja efectivamente al acero inoxidable frente a la corrosión.

SÍMBOLOS

C: capacitancia [$\mu\text{F cm}^{-2}$].

E: potencial [V].

i: densidad de corriente [$\mu\text{A cm}^{-2}$ o mA cm^{-2}].

I: intensidad de corriente [μA o mA o A].

R_{ct} : resistencia a la transferencia de carga [$\Omega \text{ cm}^2$].

R_s : resistencia de la solución [$\Omega \text{ cm}^2$].

t: tiempo [s o min o h].

v: velocidad de barrido [mV s^{-1} o V s^{-1}].

Z' : parte real de la impedancia [$\Omega \text{ cm}^2$].

Z'' : parte imaginaria de la impedancia [$\Omega \text{ cm}^2$].

ABREVIATURAS

Ag/AgCl: electrodo de plata/cloruro de plata

AFM: microscopía por fuerzas atómicas

CE: contraelectrodo.

CPE: elemento de fase constante.

CV: carbono vítreo.

EDX: energía dispersiva de rayos X.

EIS: espectroscopía de impedancia electroquímica.

ER: electrodo de referencia.

ET: electrodo de trabajo.

PCA: potencial de circuito abierto.

PCs: polímeros conductores.

PPy: polipirrol.

Sa: salicilato

SEM: microscopía electrónica de barrido.

VC: voltametría cíclica.



Capítulo I

Polímeros

Conductores-

Introducción



Capítulo I

Polímeros Conductores-Introducción

1.1 Generalidades

En las últimas tres décadas el crecimiento del interés por los polímeros conductores (PCs) ha sido notable. En 1977 los científicos americanos Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y el científico japonés Shirakawa Hideki descubrieron que si dopaban poliacetileno (PA) con yodo la conductividad del polímero aumentaba en 10^9 veces. Por este trabajo en el año 2000, estos investigadores recibieron el Premio Nobel de Química^{21,22}. En consecuencia, y a partir de ese momento, los PCs han llamado la atención de muchos investigadores y algunos de los más estudiados son: polipirrol (PPy), polianilina (PANI), politiofeno (PTh) y poliacetileno (PA) cuyas estructuras se muestran en la Fig. 1.1.

Los PCs junto a los polímeros redox constituyen el grupo denominado polímeros electroquímicamente activos. Estos polímeros están formados por una unidad que se repite, denominada monómero y cuyos elementos principales son el carbono y el hidrógeno. Su propiedad principal está relacionada con la capacidad que tienen de permitir la conducción electrónica. El transporte de electrones dentro de la matriz tiene lugar mediante una reacción de intercambio entre sitios redox (polímeros redox) o mediante el movimiento de electrones deslocalizados a lo largo del sistema de la cadena polimérica (PCs).

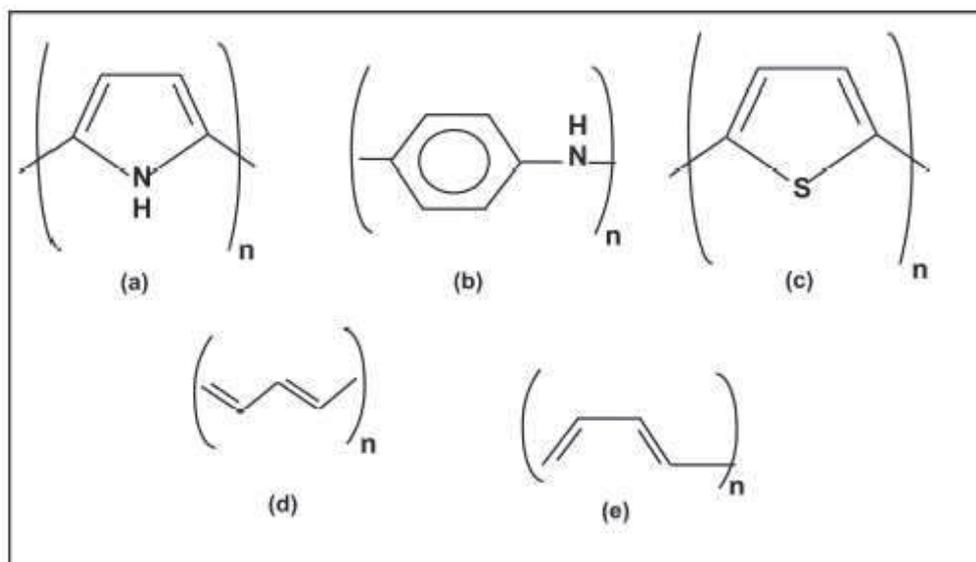


Figura 1.1. Estructura de algunos PCs: a) PPy, b) PANI, c) PTh, d) PA trans y e) PA cis.

Los polímeros redox se caracterizan por tener sitios redox en una matriz electroinactiva y el transporte de carga ocurre por "hopping", un mecanismo que involucra saltos de electrones de un sitio redox a otro. Los PCs presentan una distribución alternada de enlaces carbono-carbono simples y dobles, lo que se conoce como cadenas conjugadas. Estas cadenas poseen electrones π deslocalizados que se mueven libremente, y son los responsables de la conductividad eléctrica²³.

Las propiedades conductoras de estos materiales han generado numerosas aplicaciones en diferentes campos tecnológicos. Se han utilizado por ejemplo para la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs)²⁴, de biosensores²⁵, se los utiliza también en dispositivos liberadores de fármacos²⁶, ventanas inteligentes,

músculos artificiales²⁷ y se han empleado para la formación de películas protectoras de metales frente a la corrosión²⁸.

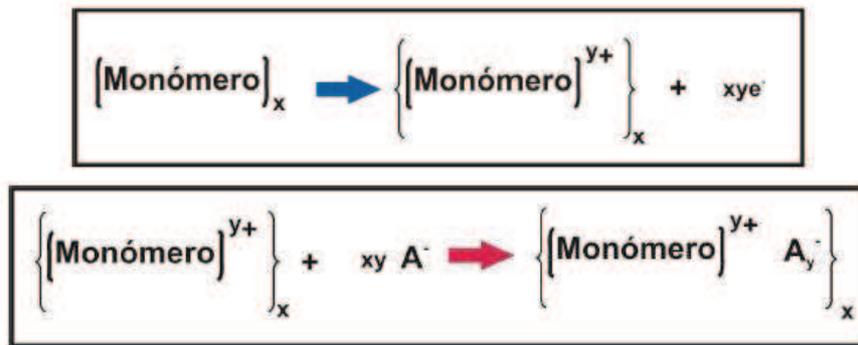
Existen dos formas de sintetizar los polímeros conductores, mediante polimerización química y a través de una polimerización electroquímica. Desde el punto de vista de las aplicaciones, la polimerización electroquímica es conveniente cuando se desean sintetizar películas delgadas, en cambio la polimerización química se prefiere cuando se requiere una producción a mayor escala.

1.2 Conductividad y mecanismo de conducción

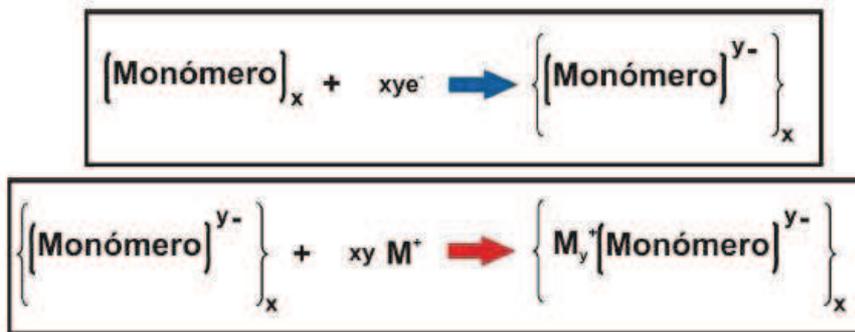
- **Proceso de Dopado**

Para explicar el mecanismo de conducción de los PCs es necesario definir el término dopado. Se denomina dopado al proceso que involucra la incorporación de especies en la matriz polimérica debido a la oxidación o reducción de los PCs.

Los PCs pueden ser dopados mediante dos procesos: dopado tipo-p y dopado tipo-n. En la reacción de dopado tipo p (Esquema 1.1) se remueven electrones de la cadena polimérica conjugada y se incorpora un anión (contraión negativo) para mantener la neutralidad. Por el contrario, en la reacción de dopado tipo n (Esquema 1.2) son los electrones los que ingresan a la cadena polimérica conjugada y luego se produce la incorporación de un catión (contraión positivo) para mantener la neutralidad²⁹.



Esquema 1.1. Dopado tipo p.



Esquema 1.2. Dopado tipo n.

Desde el punto de vista de la Teoría de Bandas, las propiedades eléctricas de un sólido están determinadas por la diferencia de energía entre las diferentes bandas de energía³⁰. La banda de valencia (BV) es el nivel de energía más alto, mientras que la banda de conducción (BC) es el nivel de energía más bajo. Entre BV y BC se encuentra la banda prohibida o "band gap" y de su amplitud dependen las características conductoras intrínsecas del sólido. Cuanto menor sea el tamaño de la banda prohibida, mejores serán las propiedades conductoras de un material.

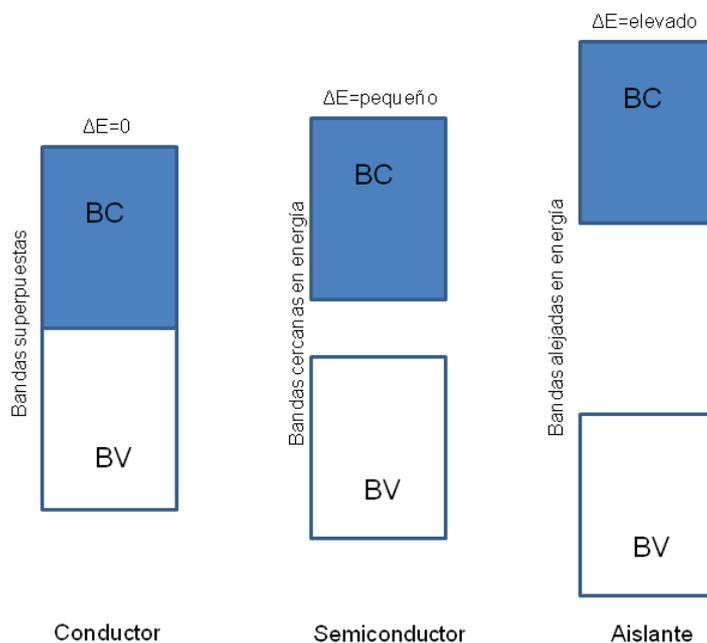


Figura 1.2. Bandas de energía de un sólido

Específicamente en los polímeros conductores, cuando se lleva a cabo un proceso de dopado tipo p y se elimina un electrón de la cadena polimérica, el último orbital de la banda de valencia (HOMO) aumenta en energía y el orbital de conducción de menor energía (LUMO) se estabiliza. Esto ocasiona la aparición de portadores de carga denominados polarones (cationes radicales) que dan lugar a dos estados electrónicos vacíos ubicados simétricamente en la banda prohibida²⁹. Si se continúa con el proceso de dopado se generan bipolarones, que son los responsables de bandas bipolarónicas en la banda prohibida. La presencia de estas transiciones permite a los electrones abandonar la banda de valencia y quedar libres en la cadena.

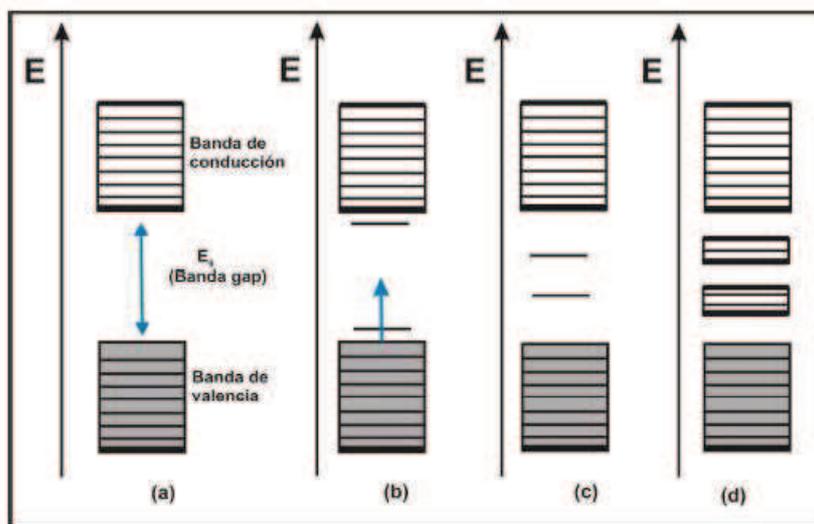


Figura 1.3. Representación de las bandas de un polímero conductor: (a) un polímero neutro aislante, (b) un polímero con un polarón, (c) un polímero con bipolarón y (d) un polímero con bandas bipolarónicas.

1.3 Síntesis de los polímeros conductores

Como se mencionó anteriormente, los PCs pueden ser sintetizados por vía química o por vía electroquímica. Actualmente no existe un acuerdo sobre cuáles son las etapas del mecanismo de polimerización. Sin embargo, el método más utilizado es la oxidación del monómero que produce un catión radical el cual se acopla con otro para formar un dicatión, y de esta manera continuar con las reacciones hasta formar el polímero³⁰.

1.3.1 Síntesis química

La síntesis química ocurre a través de la reacción entre el monómero y un agente oxidante relativamente fuerte como por ejemplo persulfato de amonio³¹, aniones permanganato o dicromato, iones férricos³² o peróxido de hidrógeno³³. Una vez oxidadas, las unidades de monómero se recombinan unas con otras

formando el polímero³⁴ y el resultado final es un precipitado sólido. Esta síntesis habitualmente se realiza en solución, aunque también puede ser realizada directamente sobre una superficie mediante un método denominado polimerización en fase vapor³⁵. La velocidad de polimerización puede ser controlada a través de la modificación de principalmente tres variables de reacción: la concentración del agente oxidante, su naturaleza y la temperatura de reacción. Se han sintetizado hidroesponjas de PPy mediante polimerización química, para ser utilizadas en el campo de la biomedicina³⁶.

La mayoría de los PCs que fueron sintetizados con morfologías especiales en presencia de los denominados "moldes" fueron sintetizados a través de la vía química³⁷.

1.3.2 Síntesis electroquímica

La polimerización electroquímica ocurre cuando un potencial anódico o una densidad de corriente adecuados se aplican a un sustrato que se encuentra inmerso en una solución que contiene el monómero. La polimerización electroquímica es la alternativa más sencilla cuando se desea obtener películas sobre la superficie de un metal³. Este método de síntesis permite obtener PCs dopados con el anión seleccionado. Además, el espesor de las películas se puede controlar variando el tiempo y se pueden generar bicapas o multicapas de PCs sobre la superficie de un electrodo con el fin de obtener un material funcionalizado³⁸. En el próximo Capítulo se describirán las tres técnicas electroquímicas que habitualmente se utilizan para la polimerización.

En la Tabla 1.1 se presentan las ventajas y las desventajas de la síntesis química y la síntesis electroquímica¹.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de la polimerización química y electroquímica

Polimerización	Ventajas	Desventajas
Química	<ul style="list-style-type: none"> • Permite obtener grandes cantidades de producto. • Se puede realizar la modificación de la cadena de los PCs covalentemente. 	<ul style="list-style-type: none"> • No se pueden obtener películas delgadas. • La síntesis sobre superficies está limitada.
Electroquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Permite la síntesis de películas delgadas. • Síntesis relativamente simple. • El dopado se realiza simultáneamente. 	<ul style="list-style-type: none"> • La remoción del PC de la superficie del electrodo es difícil. • La modificación covalente de la cadena de los PCs es difícil.

1.4 Propiedades de los polímeros conductores

1.4.1 Propiedades eléctricas: conductividad.

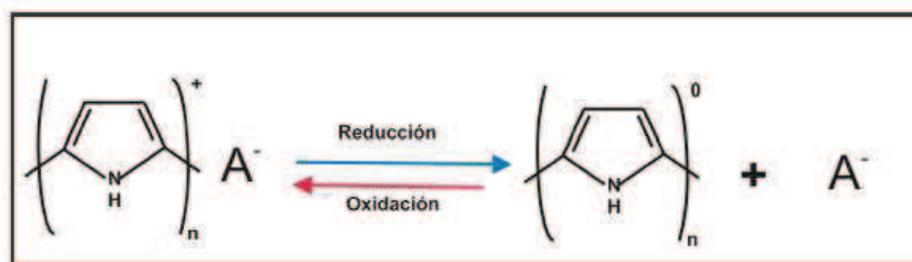
La conductividad de los PCs es un tema complejo, además de la conductividad electrónica, también poseen conductividad iónica. Las variables experimentales y en particular la naturaleza del solvente, la naturaleza del contraión y el monómero utilizado durante la síntesis tienen influencia sobre las propiedades conductoras de los PCs resultantes.

Una de las variables más estudiadas relacionada con la conductividad es la naturaleza de los contraiones y el efecto relacionado con el carácter nucleofílico del contraión^{39,40}. También se ha estudiado que los grupos funcionales adicionados al monómero provocan un efecto estérico que disminuye la conductividad del polímero conductor.

Otra variable que tiene una influencia directa sobre la conductividad del polímero es su grado de sobreoxidación. Dependiendo del potencial al cual la oxidación del monómero se lleve a cabo, el PC se puede encontrar sobreoxidado. Estudios previos han demostrado que cuando el PC es sometido a un potencial mayor al potencial de oxidación se sobreoxida y, en consecuencia, su conductividad es mucho menor debido a la degeneración que sufren las especies conjugadas de la cadena polimérica⁴¹.

1.4.2 Propiedades redox.

Otra de las propiedades importantes de los polímeros conductores es la habilidad que poseen de pasar de su estado conductor (oxidado) a su estado neutro (reducido). Este proceso es reversible e implica transporte de masa y de carga a través de la película. El proceso de reducción implica el egreso de los aniones de la película. Cuando se produce la reoxidación los aniones son incorporados nuevamente a la matriz, pero a menor velocidad debido a que el polímero es menos conductor cuando está reducido. Las variables que tienen influencia sobre esta propiedad son: la naturaleza del anión incorporado durante la electrosíntesis y el sistema solvente-electrolito usado.



Esquema 1.3. Proceso redox del polipirrol

En el Esquema 1.3 se muestra la reacción de oxido-reducción del PPy donde A representa el anión.

Cuando el polímero se reduce, los aniones egresan de la matriz polimérica. Sin embargo si el anión es voluminoso, su liberación ocurre a una velocidad muy baja o directamente queda retenido. En consecuencia, los cationes provenientes del electrolito ingresan en la matriz para compensar la carga. En esta situación la masa del polímero aumenta. Dentro de los aniones voluminosos que actúan como dopantes se encuentran aquellos que contienen el grupo sulfonato como por ejemplo: polivinilsulfonato o dodecilbencensulfonato⁴² y cuando se reduce un polímero dopado con alguno de ellos, no se produce la liberación de los mismos⁴³.

1.4.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales deben ser tenidas en cuenta al momento diseñar un dispositivo con aplicaciones tecnológicas. En algunas situaciones, por ejemplo, los PCs son sometidos a una fuerza de estiramiento cuando se encuentran sobre una superficie que se dilata debido a cambios de la temperatura. El parámetro comúnmente reportado es el modulo de Young (E), la resistencia a la tracción (σ) y la dureza. Las variables que tienen influencia sobre las propiedades mecánicas de los PCs son la naturaleza de los contraiones

incorporados, la temperatura y la técnica de electropolimerización utilizada. Con respecto a la naturaleza del contraión empleado se ha encontrado que el ácido p-toluensulfónico (pTS^-) produce películas flexibles, mientras que el uso de contraiones como BF_4^- , AsF_6^- , ClO_4^- , HSO_4^- , $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ y CF_3COO^- produce películas de PPy frágiles⁴⁰.

Por otro lado, se ha estudiado que las propiedades mecánicas del PPy mejoran cuando la temperatura de electropolimerización disminuye⁴⁴. El solvente utilizado también afecta el comportamiento mecánico de los polímeros conductores. Se ha demostrado que la incorporación de pequeñas cantidades de agua, mejora las propiedades mecánicas de PPy/ pTS^- ⁴⁵ porque le proporciona plasticidad al polímero.

1.4.4 Propiedades electrocrómicas.

Muchos polímeros conductores presentan estados redox a los que les corresponden diferentes espectros electrónicos de absorción. Cuando la transformación redox genera nuevas o diferentes bandas en la región visible, el material es denominado entonces electrocrómico. Los cambios de color ocurren desde un estado transparente, donde el polímero absorbe en la región ultravioleta, a un estado coloreado, o también puede suceder un cambio de color desde un estado coloreado a otro. En muchos casos pueden tener lugar más de dos transformaciones redox, lo que estaría acompañado de dos cambios de color. Estos cambios se dan generalmente desde el amarillo pálido (estado reducido) al verde o azul (estado oxidado). Esta propiedad que poseen los PCs puede ser usada en dispositivos reflectores o transmisores de luz o para sistemas reductores

de luminosidad y ventanas inteligentes⁴⁶. Para que los polímeros conductores puedan ser útiles tecnológicamente, su respuesta en el tiempo debe ser lo suficientemente rápida (menor a 100 ms) y debe ser altamente reversible, alrededor de 10^5 ciclos de carga y descarga o más⁴⁷.

1.5 Morfologías de PCs

Se han realizado grandes esfuerzos para controlar las dimensiones y las morfologías con que se obtienen los PCs. Las micro- y nanoestructuras son consideradas una nueva clase de material con aplicaciones interesantes en el campo de los biosensores, como parte de dispositivos para la liberación controlada de fármacos y útiles para formar películas implementadas para la protección anticorrosiva de metales⁴⁸.

Actualmente el método más utilizado para sintetizar PCs con morfologías controladas es la polimerización química, y en menor proporción la polimerización electroquímica. La morfología de los PCs sintetizados electroquímicamente presenta en su mayoría una estructura aglomerada con forma de coliflor⁴⁹. Sin embargo, bajo determinadas condiciones experimentales se han logrado sintetizar PCs con las más diversas morfologías. Jerome *et al.*⁵⁰ electrosintetizaron PPy sobre carbón vítreo en presencia de perclorato de tetraetilamonio (TEAP) con forma de nanoalambres. Dai *et al.* generaron microburbujas de hidrógeno sobre un electrodo de trabajo utilizando voltametría cíclica, y posteriormente depositaron el PPy sobre ellas⁵¹, obteniendo como resultado una morfología particular apta para el reservorio de reactivos. Estructuras similares de PPy fueron sintetizadas

electroquímicamente por Shi *et al.*⁵² y fueron utilizadas para la inmovilización de glucosa oxidasa con el fin de construir un biosensor para la determinación de glucosa⁵³.

También merecen destacarse las diferentes morfologías que fueron generadas a partir de polimerización química como por ejemplo microtubos, fibras y anillos. Diez *et al.* han estudiado en profundidad la formación de micro y nano estructuras con morfologías especiales de PPy y PANI mediante polimerización química. Se obtuvieron microtubos de PPy con sección rectangular de 50 μm de longitud y 5 μm de diámetro a partir de una solución acuosa que contenía el monómero y ácido β -naftalensulfónico (NSA). Los autores proponen que Py y NSA forman un complejo a bajas temperaturas que precipita con forma de varilla y que actúa como molde para la polimerización⁵⁴. Con el agregado de un surfactante a la solución de polimerización anterior se obtienen morfologías de anillos, platos y marcos⁵⁵. Yan y Han también reportaron la síntesis química de tubos de PPy con sección rectangular pero en este caso obtenidos a través de un método de autoensamblado⁵⁶. Stejskal *et al.* reportaron diferentes estructuras obtenidas mediante la polimerización química de PANI, entre ellas nano y microesferas, nanofibras y nanotubos, entre otras⁵⁷.

1.6 [Aplicaciones](#)

1.6.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de los

reactivos (un combustible y un oxidante) directamente en energía eléctrica y calor. Han recibido mucha atención debido a su densidad energética y sus características ambientales amigables. Sin embargo uno de los mayores impedimentos para hacer de ellas un dispositivo viable es el alto costo de sus componentes. Las placas bipolares son parte de la estructura de las celdas y son las encargadas de conducir la corriente eléctrica y permitir el paso de los combustibles a través sus canales. Actualmente son fabricadas de carbono, pero éste ha demostrado ser un material frágil y permeable a los gases, es por eso que se intenta reemplazarlo por metales. El impedimento que presentan las placas bipolares metálicas es el ataque corrosivo que sufren en ambientes agresivos. Una alternativa frente a este problema es el uso de PCs debido a sus propiedades protectoras frente a la corrosión de metales y sus capacidades conductoras⁵⁸.

1.6.2 Baterías recargables

Entre los distintos tipos de baterías recargables, las de Li/S son una alternativa interesante debido a que su densidad energética es mucho mayor que la de las baterías de Li tradicionales⁵⁹. La utilización de S como material para fabricar el cátodo es ventajoso (disponible en la naturaleza, bajo costo, ambientalmente amigable) y como es un material aislante se combina con un 30-55% de carbono, para formar el electrodo⁶⁰. Recientemente, PCs han sido utilizados como aditivo para mejorar el desempeño del ánodo y del cátodo en las baterías Li-Ion⁶¹.

1.6.3 Ventanas inteligentes

Las ventanas inteligentes pueden cambiar sus propiedades de transmisión de la radiación solar en respuesta a una corriente eléctrica o a través del cambio de las condiciones de su entorno. La utilización de estas ventanas puede dar lugar a una reducción drástica del consumo energético al disminuir las cargas de calefacción y la demanda de iluminación eléctrica⁴⁶. El material que constituye las ventanas inteligentes debe tener propiedades electrocrómicas como los óxidos (In_2O_3 , $\text{SnO}_2\text{:F}$, ZnO:Ga), pero la mayoría de ellos se deterioran cuando son expuestos a rayos UV. Por esta razón algunos PCs han sido implementados como prototipos para la fabricación de ventanas inteligentes. Los PCs deben tener al menos un estado transparente para ser utilizados y algunos ejemplos son PPy, poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y PANI.

1.6.4 Músculos artificiales

El músculo transforma la energía química en energía mecánica y calor. Como se mencionó anteriormente los PCs pueden ser oxidados y reducidos reversiblemente mientras intercambian iones con su entorno. Este movimiento está acompañado por un cambio conformacional a lo largo de la cadena polimérica abriendo y cerrando su estructura. Estos movimientos conformacionales en la cadena polimérica estimulados electroquímicamente constituyen un motor molecular. La oxidación del polímero conductor provoca la expansión y alineación relativa de las cadenas, en cambio a través de la reducción el polímero se contrae y las cadenas se acomodan de manera aleatoria. Por esta razón se estudian los PCs como posibles músculos artificiales⁶².

1.6.5 Biosensores

Un biosensor es un dispositivo que posee un elemento biológico de detección integrado a un transductor. El propósito es generar una señal digital electrónica que sea proporcional a la concentración del analito. Aquellos PCs que se usan en biosensores deben ser compatibles con moléculas biológicas en soluciones acuosas y pH fisiológico, y su función es la de transmitir la carga eléctrica producida por las reacciones bioquímicas a un circuito electrónico²⁵. El material biológico que comúnmente se utiliza para construir biosensores son las enzimas. Las enzimas pueden ser incorporadas como contraión durante la electropolimerización o posteriormente pueden introducirse dentro de la película cargada positivamente, ya que las enzimas a pH fisiológico tienen carga negativa. Los biosensores fabricados a partir de PCs y enzimas pueden ser utilizados en varios campos como por ejemplo en diagnósticos médicos y en el análisis de alimentos con el fin de detectar glucosa, fructosa, colesterol, ácido ascórbico, etc. También pueden ser utilizados como sensores de ADN⁶³. Algunos de los PCs utilizados para fabricar biosensores son por ejemplo: PPy, PEDOT, PTh⁶⁴.

1.6.6 Liberación controlada de fármacos

El sistema ideal para liberación controlada de fármacos es aquel capaz de liberar los compuestos en respuesta a las necesidades del paciente, ya que de esta manera los efectos terapéuticos serán los mejores. La administración óptima de la droga debe realizarse con la concentración precisa y en la ubicación exacta. Frente a estos requerimientos se han desarrollado los implantes, que pueden liberar fármacos durante un periodo de tiempo desde días hasta años²⁶. Como se

mencionó anteriormente la propiedad redox de los PCs está acompañada por la compensación de carga a través del movimiento de un ión dentro o fuera de la película polimérica y esto puede verse como una puerta iónica. Gracias a esta capacidad, los PCs han sido intensamente investigados como parte de dispositivos liberadores de fármacos. El PPy es el PCs más explorado con este propósito, aunque también fueron utilizados PEDOT⁶⁵ y N-metil pirrol⁶⁶. El PPy es adecuado, debido a que es biocompatible^{5,67} y la electropolimerización puede ser llevada a cabo en solución acuosa.

El primer sistema de liberación controlada de droga basado en PCs fue reportado por Zinger y Miller en 1984 cuando aniones de glutamato fueron liberados de una película de PPy durante su reducción⁶⁸. Posteriormente Konturri *et al.* mostraron que aniones como salicilato, naproxeno y pTS⁻ pueden ser liberados de la matriz de PPy aplicando un potencial de reducción⁶⁹. Wadhwa *et al.* demostraron la liberación de dexametasona (antiinflamatorio), incorporada en la matriz de PPy a través de una polarización potencioestática⁷⁰. La liberación controlada de dexametasona también se ha estudiado en PEDOT, en este caso se trata de nanoalambres cargados con el antiinflamatorio y luego recubiertos con el PC^{71,72}.

1.6.7 Recubrimientos para protección anticorrosiva

Los PCs se consideran actualmente como un material capaz de proteger las superficies metálicas frente a la corrosión. Ellos pueden sustituir materiales convencionales como cromatos y fosfatos, debido a que presentan mayor resistencia frente a la corrosión y son amigables desde el punto de vista del medio

ambiente. Si el PC se encuentra en su estado reducido, como se explicó anteriormente, se comporta como un aislante y opera como una barrera física y es importante la capacidad de adherencia que tenga al sustrato. Los primeros en reportar trabajos donde se utilizaron a los PCs como recubrimientos anticorrosivos fueron Mengoli *et al.*¹¹ y DeBerry¹² quienes observaron la protección efectiva del acero inoxidable y del hierro a través de una película de PANI. El mecanismo de protección mediante PCs es complejo y continúa en estudio, aunque se ha aceptado que no solo actúan como una barrera física, sino que también pueden estabilizar el potencial del metal en la región pasiva o desacelerar la disolución del metal, es decir actuar como un inhibidor de la corrosión⁷³.

Los PCs pueden oxidar a metales como el Fe y el Al. De esta manera, si el polímero y el metal están en buen contacto eléctrico (dependiendo de la preparación superficial del metal y el método de electropolimerización) está termodinámicamente favorecido el acoplamiento galvánico. Este tipo de mecanismo de protección anódica se basa en asumir que los PCs como el PPy y PANI en su estado oxidado pueden actuar como oxidantes mejorando las propiedades de la película pasiva de óxido en la interfase óxido/metal⁷⁴ o incluso manteniendo al metal pasivo cuando la película se daña⁷⁵.

Se han depositado y estudiado recubrimientos de PANI sobre hierro y aceros. Los resultados indican que los recubrimientos de PANI sobre acero inoxidable son estables frente a un entorno agresivo (NaCl) y la capa pasiva debajo del PC tiene gran contenido en cromo comparado con los óxidos pasivos

formados anódicamente⁷⁶. También se depositaron películas protectoras de PANI sobre el Al y sus aleaciones⁷⁷.

Por otro lado, se obtuvo una película adherente y homogénea de PPy cuando fue electrosintetizada sobre Cu en presencia de oxalato¹³. Esta película permaneció estable durante varios días en una solución ácida de NaCl. El PPy se ha estudiado intesamente como recubrimiento de otros sustratos como aleaciones de Mg⁷⁸, de Al^{79, 80}, de Zn⁸¹, entre otros.

El agregado de otras especies a los recubrimientos formados por PCs también ha mejorado las propiedades protectoras frente a la corrosión. Con el agregado de alcohol polivinílico (PVA) a las matrices poliméricas de PANI y PPy se mejoró notablemente la protección del acero inoxidable 304⁵⁸. También se electrodepositaron micropartículas de Pt en un recubrimiento de PANI sintetizado electroquímicamente sobre hierro. Este recubrimiento protegió efectivamente al sustrato frente a la corrosión en una solución ácida⁸².

1.7 Polipirrol

El PPy es el producto de la oxidación del pirrol (Py), cuya fórmula química es C_4H_5N . El Py es un compuesto aromático heterocíclico y posee una estructura en forma de anillo que presenta deslocalización electrónica cíclica. El PPy fue sintetizado químicamente por primera vez en 1916 empleando peróxido de hidrógeno como oxidante. Como resultado se obtuvo un polvo oscuro que era insoluble en solventes orgánicos⁸³. Posteriormente Dall'Ollio *et al.* electrosintetizaron una película de PPy sobre un electrodo de platino a partir de

una solución acuosa de Py y ácido sulfúrico⁸⁴. A partir de ahí, una gran variedad de soluciones y sustratos han sido usados para depositar PPy electroquímicamente⁸⁵⁻⁸⁷. Dentro de todos los polímeros conductores el PPy es uno de los que más ha llamado la atención debido a su alta conductividad, su preparación en soluciones acuosas relativamente fácil y su buena estabilidad en el ambiente. Este PC ha sido considerado un material clave para la fabricación de dispositivos electrónicos, baterías recargables, supercapacitores, sensores, y también ha ganado importancia como material capaz de proteger a los metales frente a la corrosión. Además de todas estas aplicaciones el PPy es un polímero conductor biocompatible⁵, lo que tiene como consecuencia su utilización en biomedicina, ya sea como biosensor, como tejido muscular, como dispositivo liberador de droga o como parte de implantes quirúrgicos.

1.7.1 Mecanismo de electropolimerización PPy

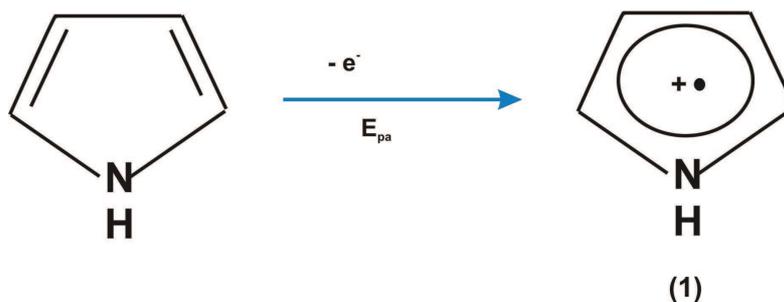
El mecanismo que generalmente se acepta y se utiliza para explicar la electropolimerización del Py es el que propusieron inicialmente Diaz *et al.*⁸⁸, sin embargo en la actualidad existen controversias al respecto.

A continuación se describe etapa por etapa el mecanismo de electropolimerización⁸⁹.

Etapa 1

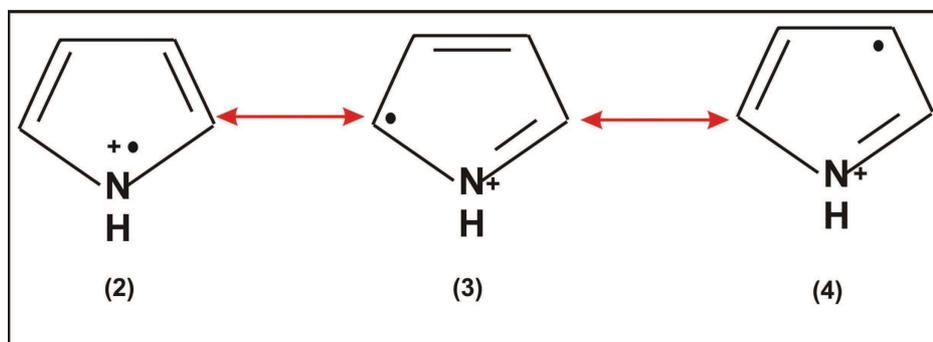
En esta etapa del mecanismo se produce la oxidación del monómero generándose un catión radical (R). Este proceso ocurre en la superficie del electrodo a un potencial E_{pa} . La reacción de oxidación del pirrol en la superficie del

electrodo se considera que es más rápida que la difusión del monómero desde la solución hasta la interfase. En este sentido, el monómero en la interfase predomina en forma de catión radical.



Esquema 1.4. Etapa 1

El catión radical posee distintas formas de resonancia. La forma 3 es la que tiene la densidad más alta de electrones desapareados en la posición α .



Esquema 1.5. Formas de resonancia del catión radical.

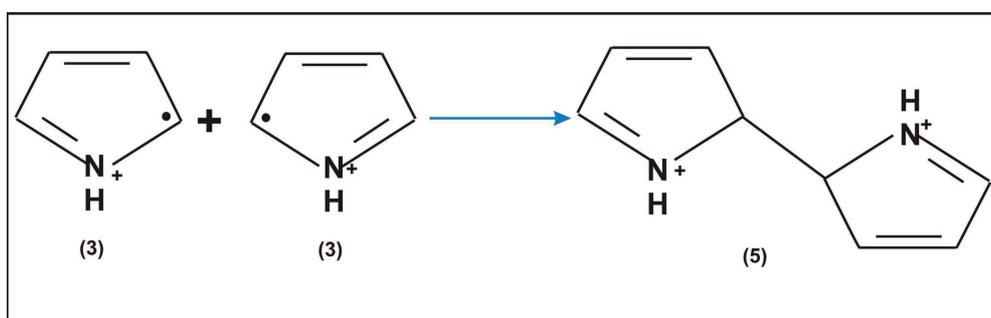
El catión radical monomérico puede experimentar diferentes reacciones dependiendo de su reactividad:

- Cuando R es relativamente estable, puede difundir en la solución y reaccionar para formar productos solubles con bajo peso molecular.

- Cuando R es muy inestable, puede reaccionar rápidamente, cerca del electrodo con el solvente o el anión, también para formar productos con bajo peso molecular.
- Si R se encuentra entre estos dos extremos, puede participar en una reacción de dimerización.

Etapa 2

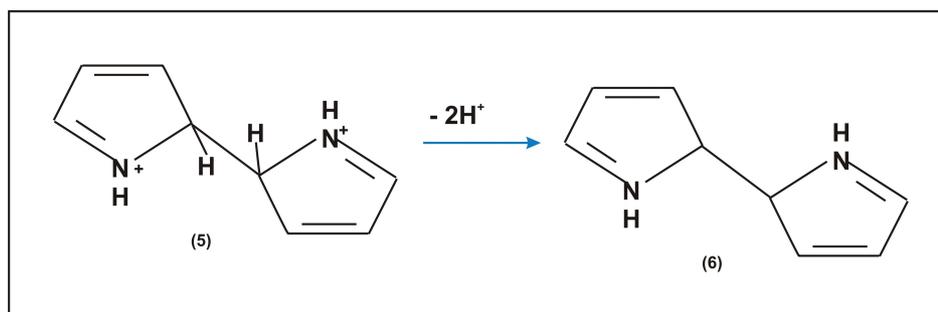
En la segunda etapa dos cationes radicales de la forma resonante 3 se acoplan en la posición α para formar un dicatión.



Esquema 1.6. Etapa 2.

Etapa 3

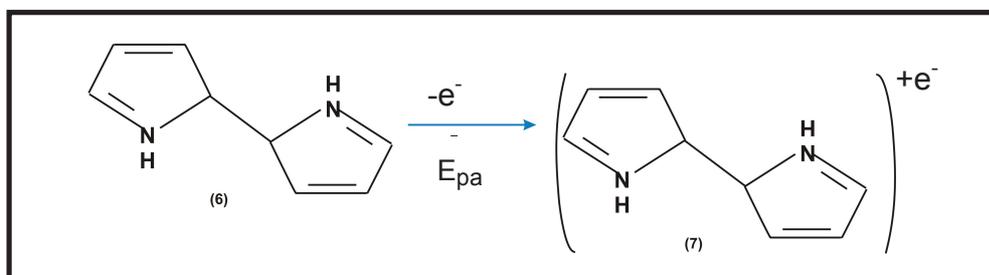
A continuación, se produce el proceso de estabilización, y la estructura (5) pierde dos protones produciéndose el dímero aromático.



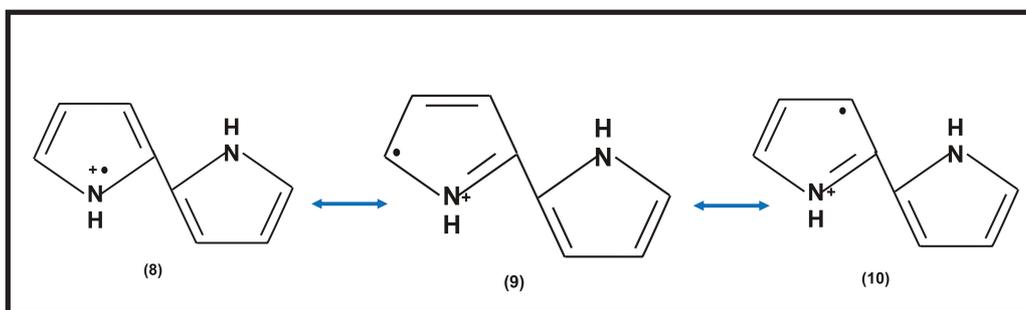
Esquema 1.7. Etapa 3, desprotonación.

Etapa 4

La reacción de electropolimerización continúa sobre la superficie del electrodo con la electrooxidación del dímero (6) y la producción del radical. Ahora el electrón desapareado se acomoda en dos unidades de monómero, y el potencial para la oxidación de esta estructura es menor que el necesario para la oxidación del monómero (Etapa 1). En consecuencia el dímero se oxida más fácilmente al potencial aplicado, el cual corresponde al potencial de oxidación del monómero. Otra consecuencia de esta etapa es que la estructura (7) es menos reactiva que el monómero. A continuación se muestran la electrooxidación del dímero y las formas de resonancia del catión radical dímero, donde la estructura predominante con respecto a las otras es la (9).



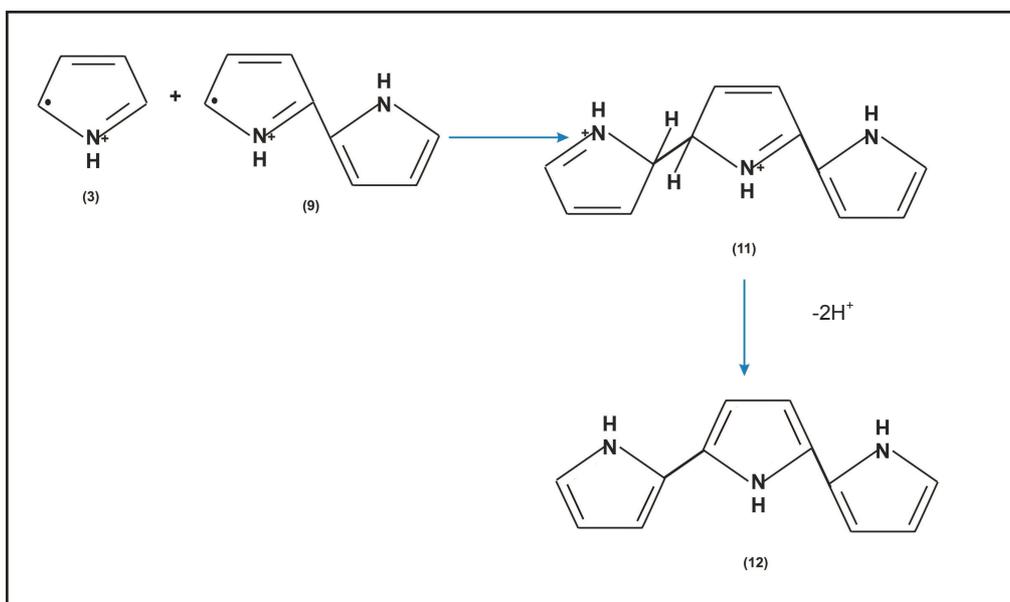
Esquema 1.8. Etapa 4.



Esquema 1.9. Formas de resonancia del catión dímero.

Etapa 5

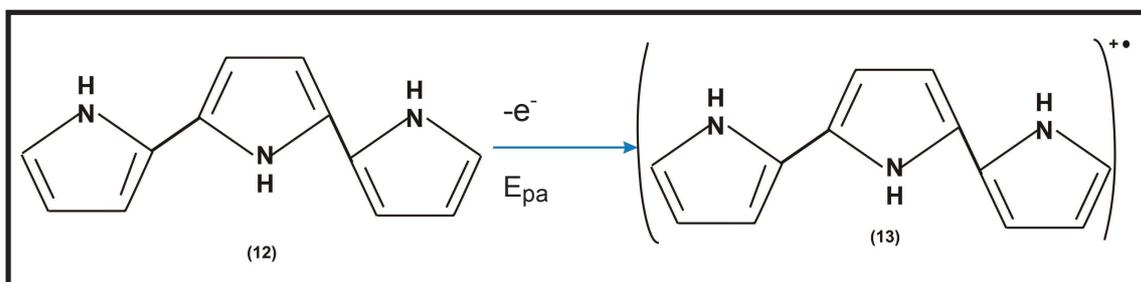
En este paso de la reacción de electropolimerización, el exceso de cationes radicales monoméricos (1) en la superficie del electrodo asegura que el acople predominante sea a través de las posiciones α . La reacción se produce entre la forma (3) y la forma (9) y de esta manera se obtiene el catión trimérico, que al desprotonarse genera el trímero.



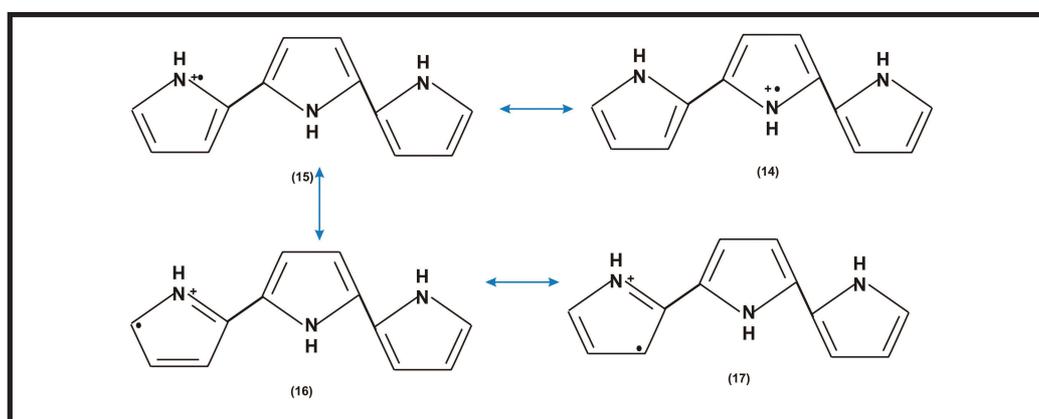
Esquema 1.10. Etapa 5.

Etapa 6

La electro-oxidación del trímero (12) produce un catión radical (13). En principio tanto las posiciones α como las β del trímero pueden participar en las reacciones de acoplamiento, pero debido a que la posición β es estéricamente más inaccesible, el acoplamiento a través de la posición α es la que debería seguir predominando. Sin embargo, tanto la cadena oligomérica como la deslocalización de los electrones desapareados, aumentan progresivamente y el acople a través de las posiciones α no es el único posible. Cuanto más larga sea la cadena, mayor será la cantidad de uniones a través de la posición β . Los acoples a través de la posición β son los responsables de la escasa cristalinidad del PPy.



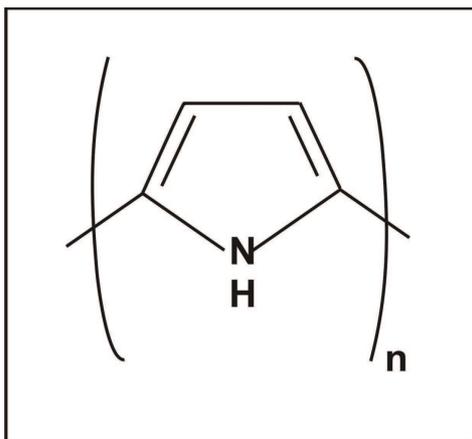
Esquema 1.11. Etapa 6.



Esquema 1.12.

Etapa 7

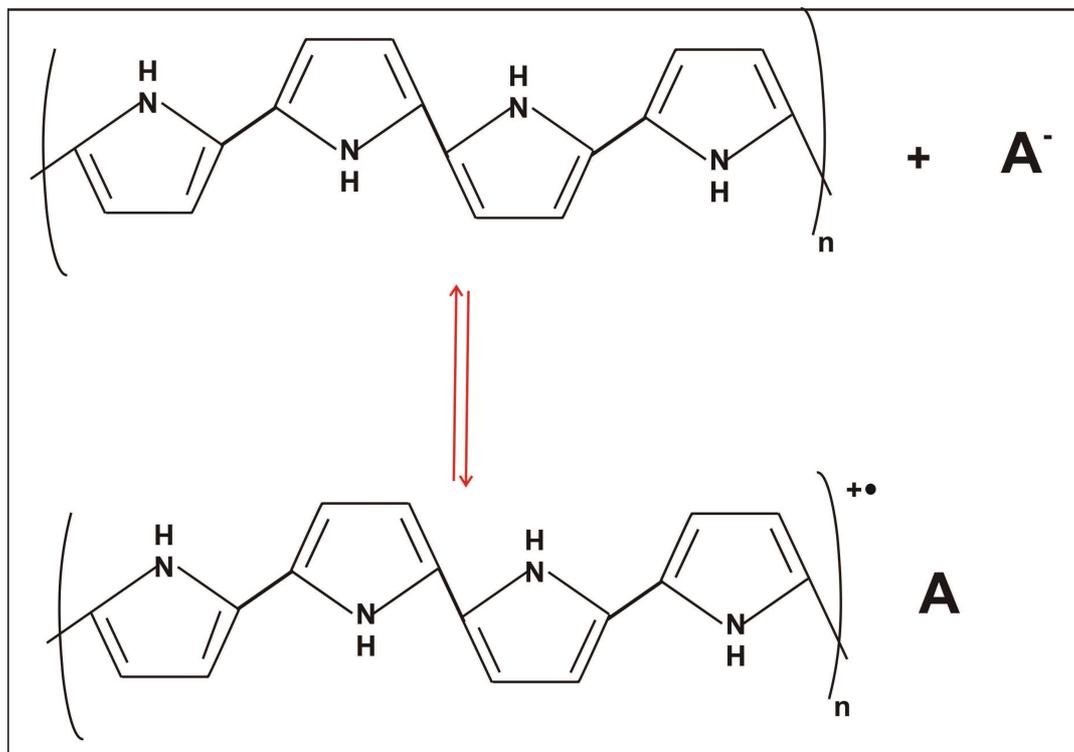
La propagación continúa siguiendo la misma secuencia: oxidación, acoplamiento y desprotonación hasta que el producto final es el polímero:



Esquema 1.13. Estructura del producto final, polipirrol.

Etapa 8

Es importante notar que el polímero al finalizar el proceso se encuentra en estado oxidado. La cadena final de PPy se encuentra dopada debido a la incorporación de aniones con el fin de mantener el balance de cargas. Se estima que una carga positiva se encuentra deslocalizada cada 3 o 4 unidades monoméricas, y por lo tanto el dopante aniónico abarca esta cantidad de unidades aproximadamente. La estructura del polímero dopado se presenta en el esquema 1.14 donde A es el anión del electrolito y n el número de veces que se repiten las 4 unidades monoméricas.



Esquema 1.14. Estructura del polímero dopado, donde A es un anión del electrolito.

1.7.2 Otros mecanismos

A continuación se presentan otros mecanismos propuestos para la electropolimerización de polímeros conductores:

Mecanismo de Kim. La polimerización se inicia mediante la pérdida de dos electrones y un protón de una molécula de Py formando un intermediario activo que dimeriza por medio de una molécula de Py neutra y la pérdida de un segundo protón⁹⁰. La cadena del polímero crece mediante la misma secuencia considerada en el mecanismo de Diaz (pérdida de dos electrones y acoplamiento).

La oxidación del monómero ocurre con mayor facilidad sobre el polímero que sobre el electrodo, como fue descrito por Pletcher⁹¹.

Mecanismo de Pletcher. El radical catión formado mediante la pérdida de un electrón reacciona directamente con una molécula neutra originando un dímero catiónico. Luego este dímero catiónico pierde un segundo electrón y dos protones formando el dímero neutro.

1.7.3 Factores que influyen en la electropolimerización del PPy

A continuación se enumeran las variables experimentales que afectan la electropolimerización del PPy.

1.7.3.1 Naturaleza del electrodo

La electropolimerización del PPy en soluciones acuosas no se llevará a cabo si los sustratos se disuelven simultáneamente con el proceso de electropolimerización. El acero inoxidable y el Al son los metales que habitualmente se utilizan para la electrodeposición de PCs³. Habitualmente el polímero es depositado sobre la superficie de Al luego de la pasivación de su superficie en contacto con soluciones acuosas ácidas. Sin embargo, Lacaze *et al.* obtuvieron películas adherentes de PPy sobre Al y otros materiales activos (Zn, Cu, Ni y Fe) a partir de una solución acuosa o acuosa alcohólica en presencia de iones salicilato sin ningún pretratamiento de la superficie⁹².

1.7.3.2 Naturaleza de electrolito

Un parámetro importante que afecta las características físicas y morfológicas del PPy es la naturaleza y la concentración del electrolito. Las propiedades de carga/descarga de la película, la estructura del polímero y el proceso de electropolimerización dependen del tamaño del anión presente en el electrolito y de su carga. Al momento de elegirlo, se debe tener en cuenta su

concentración y su solubilidad. No se recomienda elegir electrolitos nucleofílicos porque atacan los cationes radicales y no permiten que la reacción de polimerización se lleve a cabo⁹³. La naturaleza del electrolito es una herramienta cuando se desea darle al polímero alguna propiedad en especial.

Si la película es utilizada como protección frente a la corrosión, el anión del electrolito puede ser un inhibidor⁹⁴, o en el caso que forme parte de un dispositivo liberador de fármacos, puede tener efectos terapéuticos²⁶. La concentración del electrolito también es una variable importante, si ésta aumenta, el grado de dopado y la conductividad del polímero también lo hacen²³.

1.7.3.3 Solvente

Otro parámetro que tiene mucha influencia sobre la polimerización del Py es la naturaleza del solvente elegido. Con el fin de producir eficientemente una película de PPy, el solvente debe tener alta conductividad iónica, lo cual minimiza las repulsiones coulombicas durante las etapas de acoplamiento²³. También se espera que la nucleofilicidad del solvente sea baja, que solubilice de manera efectiva al monómero y que no sufra descomposición a los potenciales donde la polimerización se lleva a cabo⁹⁵.

Se han preparado películas de PPy utilizando soluciones acuosas, solventes orgánicos y líquidos iónicos^{96,97}. Los solventes acuosos generalmente requieren altas concentraciones de un electrolito soporte para alcanzar la conductividad deseada y pueden ser empleados cuando el potencial de oxidación de los monómeros es baja, como por ejemplo el Py. El solvente orgánico frecuentemente utilizado para electropolimerizar PCs es el acetonitrilo. Sin

embargo no es el mejor solvente para preparar PPy debido a su baja basicidad ya que dificulta la desprotonación durante la polimerización²³. Zhou y Heinze estudiaron el efecto de agregar agua al acetonitrilo y lograron las mejores condiciones de electropolimerización de PPy con 1% de agua⁹⁸.

1.7.3.4 Temperatura

El mecanismo de electropolimerización del PPy es un proceso en etapas donde la temperatura tiene una influencia directa en la energía de activación de cada etapa. Si la temperatura es baja la velocidad con que se acoplan los radicales y su posterior desprotonación disminuye⁴⁰.

También se demostró que la temperatura tiene influencia sobre la conductividad, las propiedades redox y las características mecánicas de la película²³. En general la conductividad aumenta cuando la temperatura de polimerización disminuye. Esto se explica considerando que el número de defectos estructurales en la matriz polimérica disminuye y por lo tanto la conductividad de la película aumenta. Las películas preparadas a menores temperaturas son homogéneas y menos rugosas en comparación con aquellas preparadas a temperaturas más altas. Este efecto se explica considerando que a altas temperaturas se producen reacciones secundarias (por ejemplo ataque nucleofílico) que provocan mayores defectos estructurales²⁷.

1.7.3.5 pH

Aunque el potencial de oxidación es prácticamente independiente del pH, éste influye tanto en la reactividad como en la estabilidad de las películas de PPy sintetizadas⁹⁹. La electrosíntesis a valores de pH bajos se encuentra favorecida.

Sin embargo un valor de pH muy bajo es responsable de una conductividad baja debido a que el ácido cataliza la formación de trímeros no conjugados, los cuales pueden reaccionar para formar un PPy parcialmente conjugado, incorporarse en la matriz del polímero o incluso difundir en la solución¹⁰⁰.

Se han reportado varios estudios que demuestran que las películas de PPy electrosintetizadas en soluciones ácidas pierden la actividad electroquímica al ser cicladas en medio alcalino como consecuencia de una pérdida irreversible de la conjugación^{101,102}. Por el contrario, se ha informado que las películas de PPy electrosintetizadas en soluciones alcalinas pueden ser cicladas en medio ácido o básico sin perder la actividad electroquímica¹⁰³. Se propone que el pH del medio donde se realiza la electropolimerización afecta directamente la organización de la cadena polimérica. La electrosíntesis en soluciones alcalinas genera polímeros con una estructura cerrada¹⁰⁴, resultado que se prefiere para la mayoría de las aplicaciones de los polímeros conductores.

1.7.4 Modificación de películas de PPy con partículas metálicas

A continuación se describen algunos métodos que han sido propuestos para la modificación de las películas de PPy con metales con la finalidad de alterar o generar nuevas propiedades.

Método 1. En este caso las partículas metálicas son depositadas sobre la matriz de PPy. En primera instancia se obtiene electroquímicamente el polímero y en una etapa posterior se realiza la electrodeposición de las partículas metálicas a partir de una solución que contiene sus iones. La electrodeposición del metal a través de este método permite obtener gran cantidad del mismo sobre la superficie del

polímero, mientras que la cantidad dentro de la matriz es casi nula. Algunos ejemplos de los materiales obtenidos con este método son: PPy/Pd¹⁰⁵, PPy/Pt¹⁰⁶, PPy/Pt+Pb¹⁰⁷, aleaciones de Pt/PPy¹⁰⁸.

Método 2. En este método la incorporación de partículas coloidales de metal se realiza en el curso de la electropolimerización de la película de PPy. Previamente una dispersión de nanopartículas debe ser preparada químicamente. A esta solución se le incorpora el monómero y las partículas metálicas son electrodepositadas simultáneamente con el polímero. Un ejemplo de este método es: PPy/Pt¹⁰⁹.

Método 3. En este caso las partículas metálicas coloidales se incorporan como contraiones durante la electropolimerización del PPy, y en una etapa posterior se realiza la reducción electroquímica del anión para obtener el metal. Usando este método fueron preparados los siguientes recubrimientos¹¹⁰⁻¹¹³: PPy/Pt, PPy/Cu, PPy/PtClO₄⁻², PPy/[Fe(CN)₆]³⁻ y PPy/[Fe(CN)₆]⁴⁻.

Método 4. En este método la inmovilización de partículas metálicas sobre la matriz polimérica se realiza en una etapa posterior a la electropolimerización. Una vez formado el PPy se pone en contacto con la solución que contiene los iones metálicos (potencial de circuito abierto) y luego de transcurrido un tiempo las especies metálicas se encuentran inmovilizadas sobre la superficie del PPy. La explicación de la modificación de la superficie polimérica a través de este método está dada por la capacidad que tiene el dopante para formar complejos con los iones metálicos¹¹⁴ y también la posibilidad de que segmentos no oxidados del polímero reduzcan a los cationes de la solución¹¹⁵. En algunos casos, el PPy es

previamente acondicionado en una solución alcalina para la desprotonación del polímero y luego se pone en contacto con una solución ácida que contiene los iones a inmovilizar. De esta manera en una solución ácida el polímero es fácilmente oxidado mientras que el ión metálico se reduce y queda inmovilizado en la película polimérica¹¹⁶.

1.7.5 Protección contra la corrosión mediante películas de PPy

1.7.5.1 Proceso de corrosión

La corrosión es el deterioro de los materiales debido al cambio de sus propiedades por interacción química o electroquímica con el ambiente. Las consecuencias de la corrosión son numerosas y variadas, no sólo se trata de una pérdida de masa de metal, también pone en riesgo la operación segura y confiable de equipamientos e infraestructuras.

La corrosión es un proceso natural por el cual los metales involucrados tienden a volver a su estado de menor energía. Para los metales, tanto el agua como el oxígeno disuelto en un medio acuoso son sustancias que provocan su corrosión. Ciertas regiones de la superficie metálica (bordes de grano, zonas con inclusiones u otros defectos superficiales) presentan en general mayor tendencia a actuar como zonas anódicas, es decir, en ellas comienza a oxidarse el material formándose iones solubles (Me^{n+}). La reacción que representa la disolución anódica en un proceso de corrosión está dada por:



y las reacciones catódicas complementarias en medio ácido son generalmente la reducción de H^+ y la reducción O_2 , si la solución no se encuentra desairada.



La circulación de corriente eléctrica se establece desde las zonas anódicas hacia las zonas catódicas, a través del metal, y de iones a través de la solución.

Los iones cloruro tienen la capacidad de romper (en ciertas condiciones de concentración y temperatura) la película pasiva de óxido que se forma sobre algunas superficies metálicas, formando cloruros del metal (normalmente de hierro y de cromo en el caso de los aceros inoxidables) y creando zonas metálicas activas para la corrosión por picado. El metal base tiende a recuperar la capa pasiva de óxido pero cuando la velocidad de ataque de los iones cloruro es mayor, la corrosión por picado se transforma en un hecho. Es un proceso autocatalítico en el que, generalmente, la superficie atacada es pequeña, pero la profundidad del ataque es suficientemente grande como para perforar el material.

El proceso de corrosión puede ser minimizado reduciendo la corriente de corrosión, limitando la velocidad de la reacción anódica y/o de la catódica y/o disminuyendo la velocidad de transferencia de la carga iónica. Una de las estrategias para controlar la dinámica del proceso corrosivo es por ejemplo la protección catódica, ya sea empleando un ánodo de sacrificio o aplicando una corriente externa. La utilización de ánodos de sacrificio se explica mediante la corrosión galvánica, donde un metal más activo se corroe (ánodo de sacrificio) protegiendo al más noble. Por otro lado la aplicación de una corriente externa genera el flujo de corriente necesario para proteger al metal de interés, que en este caso está conectado como cátodo.

Dentro de las estrategias utilizadas para prevenir la corrosión también se encuentra la protección anódica, que consiste básicamente en polarizar al metal de interés de manera tal que se forme una película superficial capaz de protegerlo en el ambiente corrosivo.

Otra manera de reducir la velocidad de corrosión es mediante el uso de inhibidores, siendo los más usados los inhibidores anódicos. Son generalmente moléculas orgánicas que se adsorben en la superficie del metal impidiendo su oxidación⁷³.

Como se describió anteriormente, entre las estrategias para el control de la corrosión el uso de recubrimientos formados por PCs es la más novedosa, estos no solo constituyen una barrera física sino que también pueden estabilizar el potencial del metal en la región pasiva o desacelerar la disolución del metal, es decir actuar como un inhibidor de la corrosión⁹³. Se han planteado numerosos mecanismos para explicar la protección anticorrosiva otorgada por los PCs, siendo PANI y PPy los más utilizados¹¹⁷.

1.7.5.2 Protección del acero inoxidable mediante películas de PPy

El acero inoxidable (SS) es utilizado con frecuencia no sólo en el ámbito de la construcción, sino también en la biomedicina. Algunos implantes médicos están sometidos a grandes esfuerzos mecánicos y deben tener la capacidad de deformarse plásticamente, como es el caso del acero inoxidable y aleaciones de Ti que se utilizan en placas óseas, stents y tornillos. El acero austenítico con cromo, molibdeno y níquel alcanza sus características de inoxidable a través de la formación de una delgada y adherente película de óxido enriquecida en

molibdeno. El Mo es típicamente adicionado en el acero inoxidable para incrementar la resistencia frente a la corrosión, particularmente en ambientes que contengan cloruro. Merello *et al.*¹¹⁸ demostró que la presencia de Mo en el SS en una cantidad superior al 1 % en peso provoca un aumento considerable de la resistencia del material frente a la corrosión. A diferencia de otros aceros inoxidables, el acero inoxidable 316 L no es ferromagnético lo que permite que los pacientes con implantes puedan ser examinados mediante resonancia magnética¹¹⁹. El bajo contenido de carbono de los aceros inoxidables permite que la resistencia frente a la corrosión sea satisfactoria en estructuras soldadas, debido a que la precipitación de carburos es minimizada y de esta manera se disminuye la corrosión intergranular¹²⁰. Sin embargo, los defectos superficiales como fisuras o picaduras provocan un aumento de la velocidad de corrosión localizada, producto de la repasivación incompleta de la superficie debido a la falta de oxígeno.

La corrosión de materiales metálicos en implantes puede afectar el tejido corporal, cambiar el pH y liberar iones metálicos al entorno. Shin *et al.*¹²¹ demostraron mediante experimentos in vivo la influencia de las propiedades de la película pasiva de óxido sobre la resistencia frente a la corrosión localizada en stents de acero inoxidable.

Se han desarrollado grandes esfuerzos para generar métodos que permitan la modificación de la superficie de acero inoxidable 316 L con el fin de aumentar su resistencia frente a la corrosión por picado y de esta manera mejorar su biocompatibilidad.

Como se mencionó anteriormente, una de las maneras de disminuir la velocidad de corrosión de los metales es generando interfases sobre la superficie de los sustratos. El PPy es una alternativa atractiva para proteger al acero inoxidable debido a las ventajas ya enumeradas (biocompatibilidad, síntesis relativamente simple, etc).

Se han propuesto dos mecanismos para la protección del acero inoxidable mediante un recubrimiento de PPy, uno es el efecto que brinda como barrera física y el otro es su protección anódica. El PPy protege al sustrato actuando como una barrera física evitando la penetración de oxidantes y aniones agresivos hacia el sustrato. Este efecto es similar al de las pinturas. Con respecto a la protección anódica, los polímeros conductores actúan como un oxidante del sustrato, llevándolo a su estado pasivo. En una solución con pH neutro, el potencial de corrosión del sustrato sin recubrir se ubica en la región activa donde la velocidad de corrosión del SS es relativamente alta.

Se han sintetizado películas de PPy sobre acero inoxidable 316 L a partir de una solución acuosa de ácido sulfúrico¹¹² y NaBF₄ en acetonitrilo¹¹³. La capacidad de los polímeros conductores de proteger aceros inoxidables fue estudiada en numerosos trabajos. Se electrosintetizaron películas de PPy sobre acero inoxidable a partir de dos soluciones diferentes: LiClO₄ en acetonitrilo y ácido oxálico en agua. Los resultados indican que ambas películas protegen anódicamente al sustrato, sin embargo la película obtenida a partir de acetonitrilo es menos porosa¹¹⁴. Una estrategia implementada para promover la adherencia de las películas de PPy electrodepositadas sobre acero inoxidable 316 L es la

formación de una monocapa autoensamblada de ácido carboxílico sobre la superficie del electrodo antes de la electropolimerización¹¹⁵. También se informó la electropolimerización de monómeros con grupos funcionales específicos con la finalidad de optimizar las propiedades de los recubrimientos para aplicaciones biológicas¹¹⁶.

Una de las maneras de mejorar la capacidad protectora de las películas es la incorporación de dopantes inhibidores de la corrosión en la matriz polimérica. Dentro de los aniones inhibidores de la corrosión, se encuentra el salicilato (Sa) el cual es un buen electrolito para la electrosíntesis de polímeros conductores y se ha demostrado que posee buena capacidad protectora para diferentes sustratos¹¹⁷⁻¹²⁰.

Recientemente se han electropolimerizado bicapas de PPy/estroncio hidroxiapatita sobre acero inoxidable 316 L a partir de una solución de salicilato de sodio y se demostró la efectiva protección aportada a la capa pasiva en solución de Ringer de la capa pasiva de óxido debajo de la bicapa. Se propuso que la capa porosa superior de hidroxiapatita puede ser utilizada con fines biomédicos¹²¹.

También se ha estudiado al PPy como recubrimiento de placas bipolares de acero inoxidable que formar parte de las celdas de combustible. Las experiencias realizadas en soluciones ácidas y a 60°C demostraron que la presencia de los recubrimientos mejora notablemente el comportamiento de las placas frente a la corrosión^{41,112}.



Capítulo II

Procedimiento Experimental



Capítulo II

Procedimiento experimental

2.1 Introducción

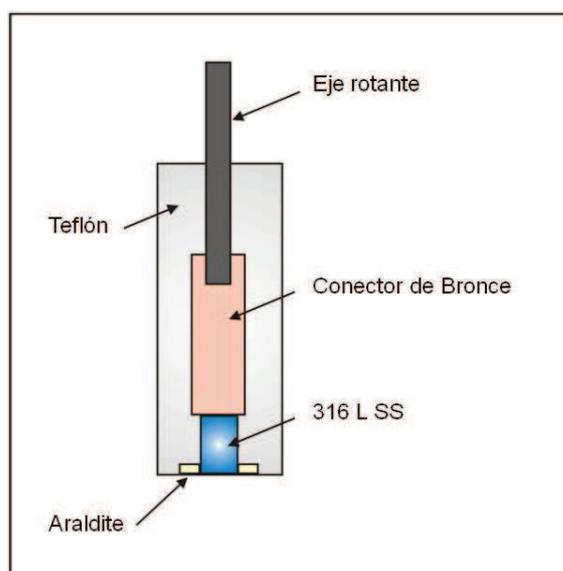
En este capítulo se detallan los materiales utilizados y las principales técnicas empleadas a lo largo de este trabajo de Tesis. Además se describen las condiciones experimentales tanto para la electrodeposición de películas de PPy sobre acero inoxidable 316 L como para la caracterización de las mismas.

2.2 Preparación de los electrodos

Para el desarrollo de todas las experiencias se utilizó como material de electrodo de trabajo acero inoxidable 316 L cuya composición química se detalla en la Tabla 2.1. Las geometrías de los electrodos fueron dos: en forma de disco y en forma de placa. En el caso de los discos, el sustrato fue montado en un soporte de teflón con un conector externo de bronce (Fig. 2.1). El área circular expuesta fue de $0,07 \text{ cm}^2$. En el caso de las placas, el sustrato fue sujetado con un cocodrilo montado en un conector de bronce. El área expuesta fue de $0,25 \text{ cm}^2$, delimitada mediante un esmalte aislante. El pulido de todos los electrodos se realizó con papel esmeril desde grado 600 hasta grado 1200, seguido de un enjuague con acetona y luego con agua destilada.

Tabla 2.1. Composición elemental del sustrato empleado.

Acero Inoxidable 316 L							
	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C	Fe
Composición en peso (%)	17,47	10,32	1,88	1,90	0,39	0,025	resto

**Figura 2.1.** Esquema del montaje de los electrodos de disco.

2.3 Celda electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica Metrohm de 250 cm³ de capacidad (Fig. 2.2). Como contraelectrodo se empleó una lámina de Pt con un área aproximada de 0,6 cm². Todos los potenciales se midieron utilizando un electrodo de referencia Ag/AgCl (3M). Este electrodo de referencia tiene un potencial de 0,207 V vs. ENH a 25°C.



Figura 2.2. Fotografía de la celda Metrohm.

Antes de cada experiencia, las soluciones utilizadas fueron desoxigenadas a través de un burbujeo de N_2 durante aproximadamente 20 min. Durante la experiencia se mantuvo una atmósfera de dicho gas por encima de la solución para evitar el ingreso de aire a la celda.

2.4 Soluciones electrolíticas

Todas las soluciones acuosas fueron preparadas a partir de reactivos de grado analítico y agua tridestilada, tanto aquellas empleadas para la electropolimerización de las películas como las utilizadas para evaluar su capacidad protectora. En la Tabla 2.2 se presentan los reactivos químicos

empleados durante el trabajo de Tesis. El pH de las soluciones se determinó con un Termo-pHmetro digital Altronix modelo TPX-II.

Tabla 2.2. Reactivos químicos empleados.

Nombre	Fórmula	Proveedor	Pureza
Pirrol	C ₄ H ₅ N	Aldrich	98-99%
Molibdato de sodio dihidratado	Na ₂ MoO ₄ ·H ₂ O	J.T Baker	100,0%
Nitrato de sodio	NaNO ₃	Biopack	99,0%
Salicilato de sodio	C ₇ H ₅ NaO ₃	Sigma	99,5%
Cloruro de sodio	NaCl	J.T. Baker	99,3%
Cloruro de calcio	CaCl ₂	Biopack	99,5%
Cloruro de potasio	KCl	Sigma-Aldrich	99,3%
Etanol	C ₂ H ₆ O	Anhedra	99,0%
Nitrato de plata	AgNO ₃	Sigma-Aldrich	99,0%
Ácido Clorhídrico	HCl	Biopack	38,0%
Hidróxido de sodio	NaOH	J.T.Baker	98,3 %

2.5 Destilación del pirrol

El Py se destiló en condiciones de presión reducida. En la Fig. 2.3 se muestra una fotografía del sistema de destilación empleado. En las condiciones de vacío utilizadas se destiló el monómero aproximadamente a una temperatura entre

60 - 70 °C. El sistema consistió en un tren de destilación simple conectado a una trampa y a una bomba de vacío. El producto destilado se recogió en un balón a la salida del tren de destilación.



Figura 2.3. Fotografía del sistema de destilación de Py empleado.

2.6 Técnicas experimentales empleadas

A continuación se detallarán las técnicas electroquímicas empleadas tanto para la formación de las películas como para la caracterización de las mismas.

2.6.1 Técnicas empleadas para la electropolimerización

2.6.1.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica consiste en variar en el tiempo el potencial del electrodo de trabajo (ET) entre dos límites, uno superior y otro inferior. Simultáneamente se registra la corriente que circula a través de este electrodo.

Normalmente, esta variación del potencial con el tiempo es lineal y se consigue introduciendo una señal triangular cuya pendiente en valor absoluto es la velocidad de barrido. Para que la polimerización se lleve a cabo mediante esta técnica, debe superarse el potencial de oxidación del monómero. Esta técnica también suele ser utilizada para estudiar la influencia de la naturaleza del ión dopante y la capacidad del polímero para almacenar carga. También puede efectuarse un barrido de potencial lineal en una única dirección denominado polarización lineal¹²⁹.

2.6.1.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría consiste en la aplicación de un escalón de potencial constante al electrodo y se registra la corriente en función del tiempo. La variación inicial de la corriente en función del tiempo está asociada a los fenómenos que ocurren en la doble capa eléctrica. Cuando se pone en contacto el electrodo con el electrolito se forma una región de "interfase" en la que las fuerzas que experimentan las partículas son anisotrópicas. Esto produce un reordenamiento de las cargas en ambas fases generándose un exceso de carga del lado del metal, que es contrareestado por una carga igual pero de signo opuesto, en el lado electrolito. Cuando se aplica un potencial adecuado para que tenga lugar la oxidación del monómero, luego de la carga de la doble capa se inicia el proceso de electropolimerización y se registra un valor de densidad de corriente anódica a medida que el tiempo transcurre, mientras que el electrodo se recubre con la película polimérica¹²⁹.

2.6.1.3 Cronopotenciometría

Es una técnica en la cual se aplica un escalón de corriente y se registra el cambio de potencial en función del tiempo¹²⁹. La respuesta de potencial en función del tiempo permite monitorear el proceso de electropolimerización y aporta información sobre otros procesos que puedan ocurrir en la superficie metálica como la disolución del sustrato, formación de películas pasivas, etc.

2.6.2 Técnicas electroquímicas empleadas en estudios de corrosión

2.6.2.1 Polarización potenciodinámica

Esta técnica consiste en variar en el tiempo el potencial del electrodo de trabajo (ET) a una velocidad de barrido determinada mientras que se registra la corriente. El barrido de potenciales en este trabajo de Tesis se realizó en dirección anódica con la finalidad de determinar la susceptibilidad del acero inoxidable 316 L al proceso de corrosión localizada en un ambiente conteniendo iones agresivos. El proceso de corrosión localizada origina un incremento considerable de la corriente a partir de un determinado potencial (potencial de picado) y se verifica mediante la observación de un bucle de histéresis cuando se invierte el sentido del barrido.

2.6.2.2 Potencial de circuito abierto (PCA)

Las experiencias bajo condiciones de PCA, también denominado potencial de corrosión, corresponden al registro del potencial del electrodo de trabajo (ET) cuando no circula corriente por el sistema ($i=0$). Generalmente se registra el PCA en función del tiempo. La variación del PCA en función del tiempo proporciona información tanto sobre la estabilidad de un sistema como así también sobre los diferentes estados que puede presentar el material (activo, pasivo, transpasivo)

cuando se lo sumerge a una solución que contiene iones agresivos, como por ejemplo una solución de cloruro.

En el trabajo con polímeros conductores, las medidas del PCA se emplean para evaluar el grado de protección que el recubrimiento le brinda al sustrato. Por ejemplo cuando el recubrimiento no es lo suficientemente protector, inevitablemente se alcanza el potencial de picado del sustrato metálico.

2.6.2.3 Polarización potencioestática

Esta técnica consiste en aplicar un potencial constante al ET y registrar la corriente en función del tiempo. En este trabajo de Tesis se hizo uso de la polarización potencioestática con la finalidad de evaluar el comportamiento del sistema metal/polímero a un potencial superior a del potencial de picado del sustrato sin recubrir en una solución de cloruro y de esta manera comprobar la capacidad protectora del recubrimiento.

2.6.2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Es una técnica utilizada para estudiar diferentes procesos electroquímicos, como el proceso de corrosión, que ocurren en la superficie de un electrodo. Se basa en la aplicación de una pequeña señal sinusoidal de potencial (E) con frecuencia variable y se registra la respuesta del sistema como una señal de corriente alterna (I).

El término de impedancia (Z) es equivalente a la resistencia eléctrica (R) utilizada en circuitos de corriente directa.

$$E=IZ$$

(2.1)

En la ecuación 2.1 Z representa la impedancia del circuito con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia eléctrica (R), la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que es aplicada.

Los resultados EIS pueden ser reportados mediante dos diagramas: diagrama de Bode y diagrama de Nyquist. En el primero se grafica el módulo de la impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase (φ) en función de la frecuencia y en el segundo gráfico tiene una componente imaginaria de la impedancia (Z'') en función de la componente real (Z')¹³⁰.

Mediante la combinación en serie y/o en paralelo de elementos de un circuito eléctrico como por ejemplo resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), es posible construir un circuito eléctrico equivalente que resulta apropiado para el sistema en estudio y de esta manera represente su comportamiento. El número de circuitos equivalentes que pueden describir el comportamiento de una celda de corrosión es infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: que tenga sentido físico.

2.6.3 Equipamiento y condiciones de trabajo

Las experiencias electroquímicas desarrolladas en este trabajo de Tesis fueron llevadas a cabo mediante la utilización de los Potenciotasto-Galvanostato Autolab/PGSTAT128N (Fig. 2.4 A) y PAR (Princeton Applied Research) modelo 273 A (Fig 2.4 B). Además también se utilizó el Voltalab 40 Potentiostat PGZ301 (Fig. 2.4 C) para realizar todos los estudios de impedancia electroquímica. Las

medidas EIS se realizaron en condiciones de PCA y aplicando un potencial constante, el cual se indicará en cada caso. El intervalo de frecuencias utilizado fue desde 10000 Hz hasta 0,1 Hz, con una amplitud de onda aplicada de 10 mV y un número máximo de 10 ciclos por década.



Figura 2.4. Fotografías del equipamiento electroquímico utilizado: (A) Potenciostato-Galvanostato Autolab/PSTAT128N, (B) Potenciostato-Galvanostato PAR modelo 273 A y (C) Voltalab 40 Potentiostat PGZ30.

2.6.4 Técnicas empleadas para el análisis superficial

Luego que un material es sintetizado, deben caracterizarse sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas. Algunas de las técnicas que habitualmente se utilizan para caracterizar los PCs se describen brevemente a continuación:

2.6.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica esencial para el estudio de la morfología de las superficies de los PCs. La técnica se basa en el bombardeo de la muestra con un haz de electrones. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la

muestra, generando una variedad de señales que brindan información de la superficie¹³¹. Las señales de electrones secundarios brindan información de la morfología superficial y la señal de los electrones retrodifundidos genera el contraste topográfico. Las señales se amplifican y se genera la imagen.

Las imágenes en los microscopios modernos son registradas digitalmente, esto significa que la intensidad de señal de los electrones para cada pixel se digitaliza y se guarda en la computadora como un archivo digital para cada escaneo de la superficie. La ventaja de los sistemas digitales es la posibilidad de promediar la información de múltiples escaneos.

2.6.4.2 Espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X (EDX)

Esta técnica es un complemento del SEM porque permite realizar un microanálisis en un punto de la superficie del material que previamente fue monitoreado con un microscopio. El material es bombardeado con un haz de electrones, provocando la excitación de átomos del material. Cuando un electrón del material es excitado salta de un nivel de energía a otro emitiendo una radiación que es característica del átomo¹³¹. La señal es detectada y codificada para formar el espectro de la superficie. Esta técnica no sólo permite el análisis cualitativo de la superficie sino también un análisis cuantitativo de los elementos presentes.

2.6.4.3 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas es una técnica que se usa principalmente para la caracterización morfológica de materiales a nivel nanoscópico debido a que permite resolución a nivel atómico¹³².

El principio básico que fundamenta esta microscopía es la interacción entre puntas sensoras y superficies a muy cortas distancias. Se realiza el barrido de la muestra con una punta midiendo en cada punto la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. La punta se ubica en el extremo de un cantiléver y las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver. La imagen de la superficie es generada a través de la señal de un láser que monitorea continuamente la deflexión del cantiléver, esta señal es transferida a una PC y mediante un programa apropiado se crea la imagen de la superficie. De acuerdo a la naturaleza de la interacción entre la punta y la muestra la microscopía AFM permite trabajar en las modalidades de contacto, no contacto o contacto intermitente (Tapping-modeTM).

Otra herramienta del AFM es la opción de trabajar en una celda de líquido. Esta celda es un pequeño dispositivo con un alambre en forma de gancho que sujeta al cantiléver y posee un recipiente de unos pocos microlitros donde se coloca la muestra y se la cubre de líquido. La celda de líquido minimiza las fuerzas superficiales en muestras muy blandas, permite estudiar muestras biológicas in situ y a demás permite observar reacciones electroquímicas en tiempo real.

2.6.4.4 Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica de caracterización consiste en irradiar la superficie del material en estudio con un haz de rayos X. Cuando el haz incide sobre una agrupación de átomos las ondas se dispersan luego de interaccionar con ellos, es decir se produce una difracción de rayos X. El poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo tanto, la

posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente¹³¹. Por lo tanto no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo espectro de difracción, si se tiene en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados. Esto quiere decir que el espectro de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar los componentes cristalinos de una mezcla.

2.6.4.5 Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces aplicadas a problemas de caracterización estructural y opera en la región infrarroja del espectro electromagnético¹³¹. Un espectro IR se obtiene cuando la radiación incide a través de una muestra y se determina que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración que tiene relación con cambios en el estado vibracional, rotacional y de estiramiento de las moléculas. El espectro IR de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula. Así, entre otras aplicaciones esta técnica se puede usar para la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

2.6.4.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Esta es una técnica que permite el análisis químico de una superficie, además suele complementarse con AFM y con microscopía de efecto túnel (STM). En primera instancia se irradia la superficie con rayos X, la radiación incidente es de gran energía y permite una profundidad de análisis del orden de los nanómetros (1-10nm) posibilitando la ionización de un electrón interno de un átomo. Midiendo la energía cinética del electrón y la energía de la radiación incidente se puede medir la energía de ligadura (energía de enlace) que es propia de cada átomo. La técnica XPS no solo permite cuantificar la relación atómica de los elementos que forman parte de la superficie (mediante las intensidades de los picos) sino que brinda información sobre los estados de oxidación de los compuestos¹³³.

2.6.5 Equipamiento y condiciones de trabajo

Para estudiar la morfología de los depósitos y observar la presencia de productos de corrosión o picaduras sobre la superficie del electrodo de trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM modelo ISI DS 130 con un analizador cuantitativo de energía dispersiva de rayos X modelo EDAX 9600. Cabe señalar que las muestras antes de ser analizadas se metalizaron con oro. Excepcionalmente para los ensayos presentados en el Capítulo III se empleó un SEM modelo Quanta 200 FEI con EDS. También se utilizó un microscopio de fuerzas atómicas en modo contacto en aire operado a través de una unidad de control Nanoscope IIIa de Veeco Instruments (Santa Barbara, CA, USA). Se utilizaron puntas comerciales de SiN con fuerzas en el intervalo de 50-220 nN.

El análisis químico superficial se llevó a cabo también empleando espectroscopia de fotoelectrones por rayos X usando una fuente de Mg K α (1253,6 eV) XR50 Specs GmbH y un analizador de energía hemisférico PHOIBOS 100 Specs GmbH. La calibración de la escala de energía se realizó con dos puntos utilizando oro evaporado (EB Au 4f7/2 = 84,00 eV) y cobre (EB de Cu 2p3/2 = 933,67 eV) como patrones de referencia.

Otra técnica que se utilizó para conocer la composición superficial, fue la difracción por rayos X utilizando un difractómetro Rigaku modelo D max III C, con una radiación de CuK y un monocromador de grafito.

En este trabajo de Tesis las películas electropolimerizadas se estudiaron mediante IR empleando el espectroscopio FTIR Nicolet modelo Nexos 470. Los espectros se obtuvieron utilizando pastillas de KBr en el intervalo de frecuencias entre 4000 y 400 cm⁻¹.

2.6.6 Técnicas empleadas para análisis de las soluciones electrolíticas

2.6.6.1 Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible por una muestra que causa la excitación electrónica. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopia UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones

vibracionales y electrónicas. La espectroscopia UV-Vis además de ser una herramienta para caracterizar los grupos funcionales que están presentes en una solución, es útil para cuantificar la concentración del analito mediante la aplicación de la ley de Lambert-Beer.

2.6.7 Equipamiento y condiciones de trabajo

Se realizó el análisis de diferentes soluciones a través de espectroscopia UV-visible en el intervalo de longitudes de onda de 190-900 nm utilizando un equipo GBC-Cintra 20.

Para detectar la presencia de iones disueltos en solución provenientes de la disolución del sustrato, se utilizó un espectroscopio de emisión atómica ICP-AES Shimadzu 9000.

La adherencia de los recubrimientos electrosintetizados sobre el sustrato de acero inoxidable fue evaluada empleando una cinta Scotch® Magic™ Tape 810 (3M). El procedimiento consistió en presionar un trozo de cinta sobre el recubrimiento limpio y seco, y posteriormente se la quitó, determinándose el grado de remoción.

2.6.8 Estudio de la actividad bactericida

La actividad antibacteriana frente a la bacteria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* fue evaluada a través de la técnica de Kirby-Bauer modificada¹³⁴. El método fue previamente estandarizado ajustando el inóculo y el volumen de la capa de agar. Se utilizó un cultivo de *S. aureus* ATCC 25923 almacenado a -70°C en caldo Tripticasa Soja (TSB, Biokar, BK 046HA, Biokar

Diagnostics, Beauvais, France) suplementado con glicerol (Biopack, Argentina) al 20% (v/v). Una fracción del cultivo se realizó en TSB durante 24 h a 37°C.

Para los ensayos, una suspensión de 10^7 células/mL se preparó en buffer de fosfato salino y un mililitro de la misma se mezcló con 25 mL de agar Tripticasa Soja (BK, Biokar Diagnostics, Beauvais, France) fundido y enfriado a 43°C y posteriormente colocado en cajas de Petri.

Los electrodos recubiertos fueron insertados en el agar con las bacterias e incubados a 37°C durante 24 h. Transcurrido ese plazo, fueron removidos del agar y colocados en uno nuevo preparado como se describió en el párrafo anterior. Con el fin de determinar la actividad antibacteriana del recubrimiento, este procedimiento fue repetido una vez al día durante cinco días consecutivos.

Los datos se expresan como el diámetro de la zona de inhibición (sin desarrollo microbiano) en mm. Los ensayos se realizaron por triplicado¹³⁵, y se hicieron controles con electrodos recubiertos con la película de PPy sin modificar.



Capítulo III

Electrosíntesis de microtubos rectangulares huecos de polipirrol



Capítulo III

Electrosíntesis de microtubos rectangulares huecos de polipirrol

3.1 Introducción

La formación de polímeros conductores con morfologías novedosas constituye una importante área de investigación en términos tanto del conocimiento teórico como de las múltiples aplicaciones de estos materiales. Una gran variedad de micro y nanoestructuras como fibras, tubos, cilindros, etc. pueden ser sintetizadas tanto química como electroquímicamente a partir de sus respectivos monómeros^{23,136-137}. Estas estructuras son consideradas una nueva clase de materiales para numerosos campos de aplicación como sensores, dispositivos para la liberación controlada de fármacos y películas conductoras^{26,138}.

Las estructuras formadas por microtubos rectangulares constituyen un tipo de morfología muy interesante y tienen potenciales aplicaciones en electrónica, óptica, catálisis y almacenamiento de energía¹³⁹. Estas estructuras rectangulares sólo fueron sintetizadas por vía química.

En este Capítulo se presentan estudios sobre la electrosíntesis de microtubos rectangulares huecos de PPy sobre acero inoxidable 316 L a partir de soluciones de Sa. Se analizó la influencia de varios parámetros sobre la

morfología del depósito como el pH de la solución de electropolimerización, la concentración de Sa y de Py, el tiempo de electropolimerización, las condiciones hidrodinámicas de la solución electrolítica y la naturaleza del sustrato. La caracterización de las películas se realizó mediante técnicas electroquímicas, SEM/ EDX, AFM, UV, FTIR, XPS y XRD.

3.2 Resultados

3.2.1 Electropolimerización de PPy en presencia de salicilato

Se realizó la electropolimerización de manera potencioestática a 0,80 V utilizando soluciones conteniendo 0,25 M de Py y tres concentraciones diferentes de Sa: 0,1 M, 0,2 M y 0,5 M, todas de pH 7. En la Fig. 3.1 se muestran los transitorios de corriente. Analizando la curva que corresponde a 0,1 M de Sa se observa que la corriente aumenta continuamente (Fig. 3.1 a). En cambio el comportamiento para los transitorios que corresponden a las concentraciones 0,2 y 0,5 M Sa se observa que luego de la carga de la doble capa, la corriente comienza a crecer con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo y luego de transcurridos aproximadamente 20 s de electropolimerización comienza a decrecer hasta que nuevamente aumenta más lentamente (Fig. 3.1 b–c).

En la Fig. 3.2 se muestra la micrografía de la película obtenida a 0,80 V durante 600 s en la solución con menor concentración de Sa. La morfología es globular, típica del PPy.

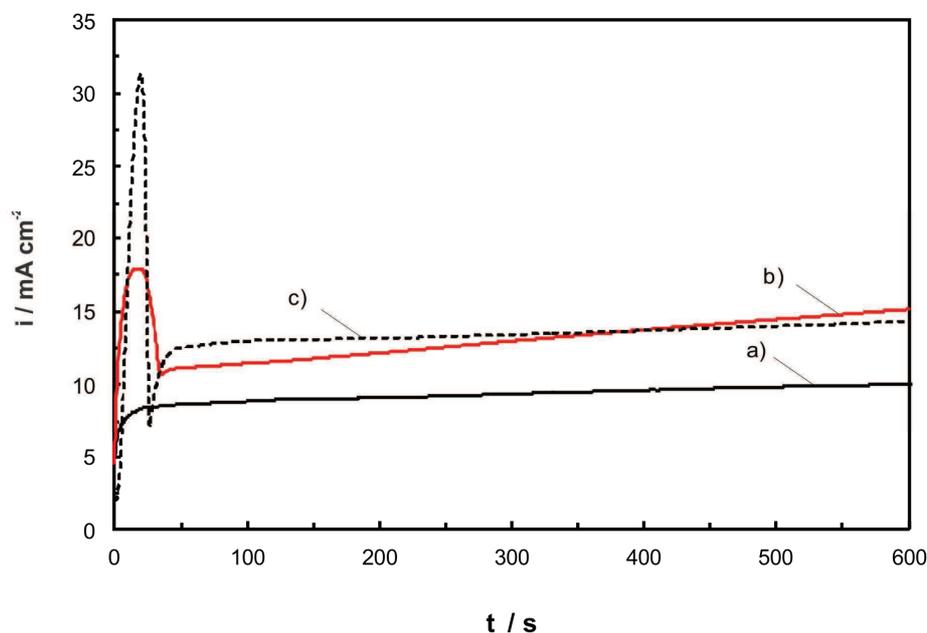


Figura 3.1. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 0,80 V durante 600 s en soluciones de Sa conteniendo 0,25 M de Py. Las concentraciones de Sa fueron: (a) 0,1 M, (b) 0,2 M y (c) 0,5 M.

Sin embargo la morfología de la película obtenida a partir de la solución neutra que contiene 0,25 M Py y 0,5 M Sa es diferente a la anterior y se presenta en la Fig. 3.3. Se pueden distinguir diferentes regiones formadas por conjuntos de microtubos con la misma orientación (Fig. 3.3 a). La mayoría de las estructuras tienen una sección transversal rectangular cuya longitud de lado varía entre 1 y 5 μm (Fig. 3.3 b-c). En la Fig. 3.3 c se puede observar que los microtubos tienen el interior hueco y que su superficie interna es lisa, mientras que la externa es rugosa y está cubierta por la estructura globular típica de PPy. Al realizar un corte longitudinal de la película, una vista lateral de los microtubos los muestra alineados y con una longitud de aproximadamente 60 μm (Fig. 3.3 d). Se ha

reportado la formación de estas estructuras rectangulares pero a través de la oxidación química del Py¹³⁹.

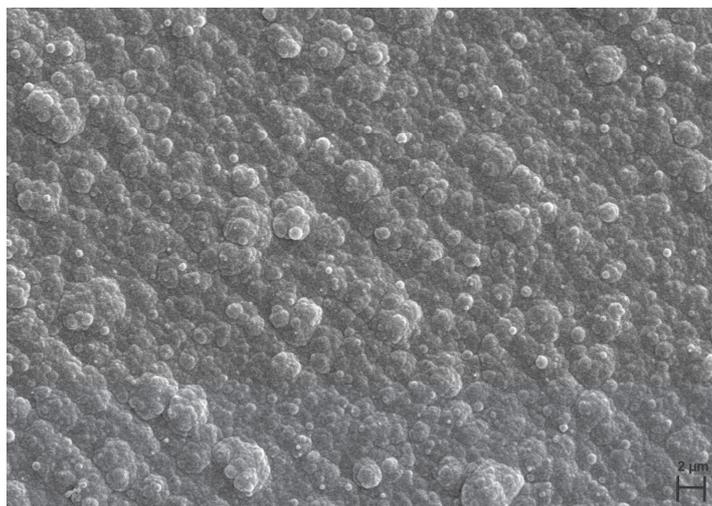


Figura 3.2. Imagen SEM de un electrodo de 316 L SS recubierto con PPy. La película se formó potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,1 M Sa + 0,25 M Py de pH 7.

Continuando con el análisis de los depósitos, en la Fig. 3.4 se presentan las estructuras obtenidas a tiempos cortos de electropolimerización a partir de una solución 0,25 M Py y 0,5 M Sa a un potencial constante de 0,80 V. Luego de 30 s se observan sobre la superficie del electrodo dos morfologías diferentes (Fig. 3.4a). El PPy aparece compuesto por pequeños granos distribuidos homogéneamente en toda la superficie del sustrato. Entre los granos se observan varias estructuras que pueden ser vistas como microtubos incipientes. Cuando se incrementa el tiempo de polarización a 60 s, se forma una gran cantidad de microtubos de diferentes tamaños (Fig. 3.4 b). Para un tiempo de deposición de

120 s los microtubos logran cubrir toda la superficie (Fig. 3.4 c). La morfología del depósito para 300 s de polarización (Fig. 3.4 d) es similar a la obtenida para 600 s. A partir de estas figuras se puede estimar que el espesor de la pared del tubo es de 0,1 μm y que la longitud de los microtubos crece manteniendo el espesor de la pared.

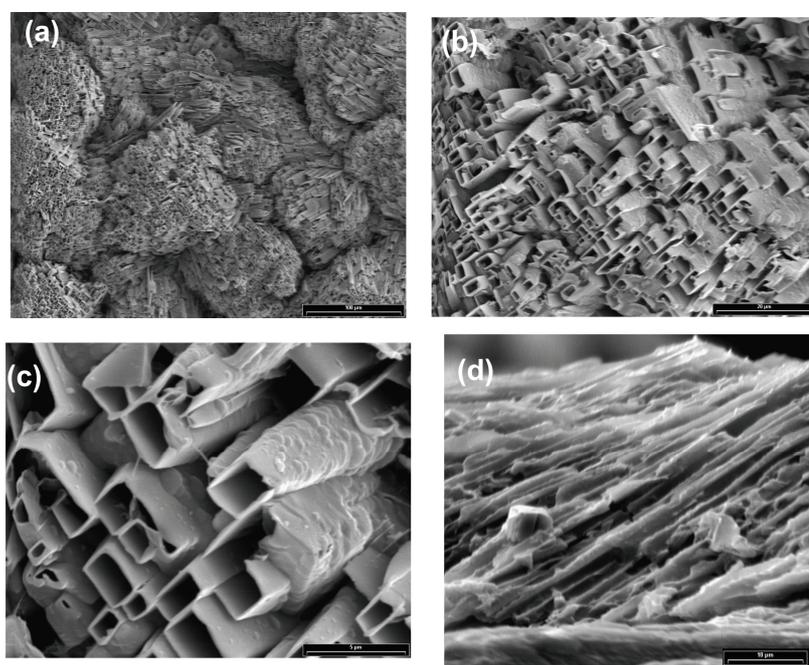


Figura 3.3. (a) Imagen SEM de un electrodo de 316 L SS recubierto con PPy. La película se formó potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py de pH 7; (b) y (c) imágenes amplificadas de (a); (d) vista lateral del depósito.

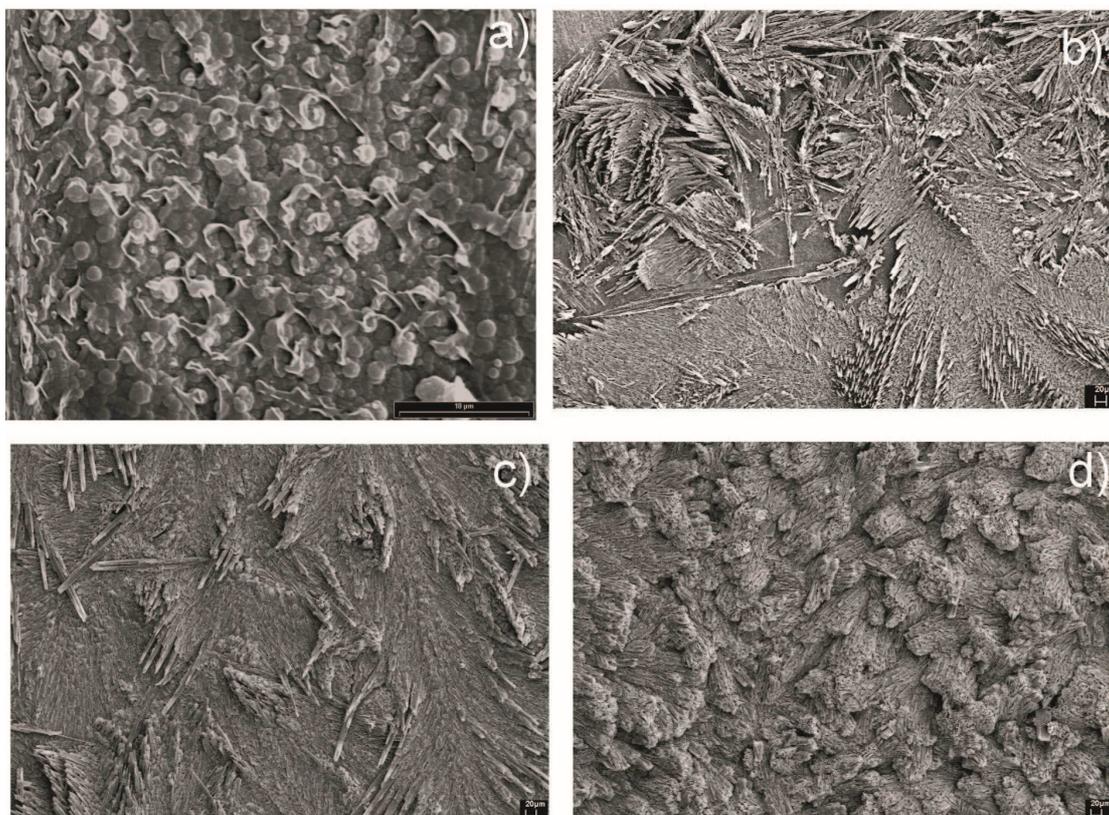


Figura 3.4. Imágenes SEM de un electrodo de 316 L SS recubierto con una película de PPy. La película se formó potencioestáticamente a 0,80 V a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py de pH 7. Los tiempos de polarización fueron: (a) 30, (b) 60, (c) 120 y (d) 300 s.

Los primeros estadios de la formación y el crecimiento de los microtubos pueden ser monitoreados a través de AFM ex situ. La imagen correspondiente a la muestra preparada durante 20 s de polarización a 0,80 V revela que la superficie del acero inoxidable está cubierta por la morfología granular típica del PPy (Fig. 3.5) y en algunas regiones de la muestra se observa la coexistencia de la estructura granular con las primeras “paredes” de los microtubos rectangulares. Como no se distinguen las líneas de pulido sobre el acero, la formación de los

primeros núcleos de los microtubos no puede atribuirse a defectos del sustrato ni a características morfológicas específicas del PPy. El polímero cubre tanto el piso de los tubos como el exterior de las paredes. La rugosidad de la película puede ser caracterizada mediante su rms (desviación estándar de las alturas) y está en el orden de 250 nm para un tamaño de imagen de 10 μm . Un valor similar se obtuvo para un depósito de PPy electrosintetizado sobre aluminio a partir de soluciones alcalinas en presencia de un surfactante aniónico¹⁴⁰.

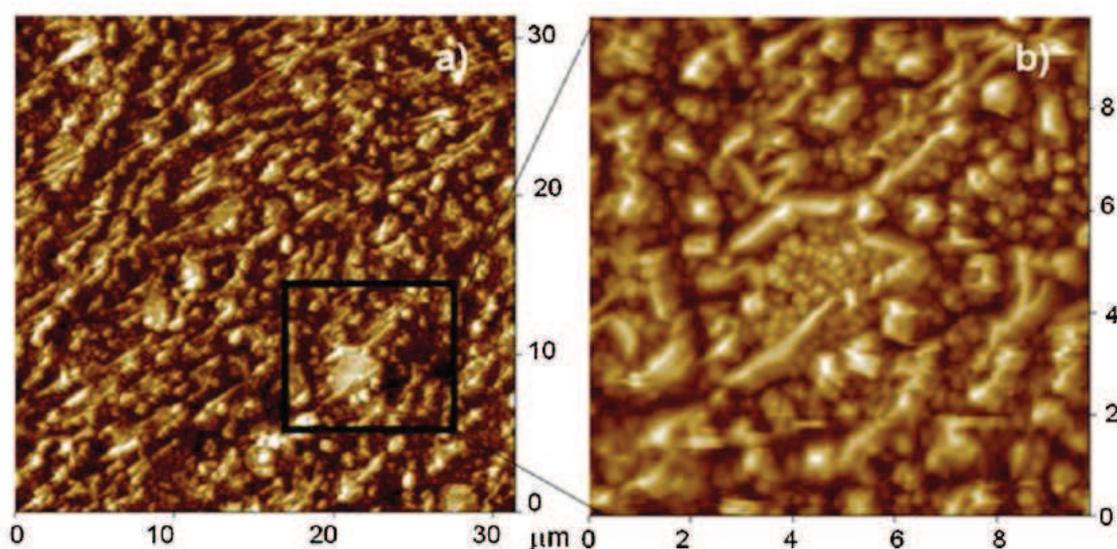


Figura 3.5. Imágenes AFM de un electrodo de 316 L SS recubierto con una película de PPy. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 20 s a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py de pH 7. (a) Estructuras con forma rectangular que coexisten con la estructura tipo coliflor típica del PPy. (b) Detalle del microtubo incipiente.

La aparición de estas estructuras rectangulares siempre está acompañada de un descenso en la respuesta de corriente lo que sugiere que no son

conductoras (Fig. 3.1 c). A medida que la electropolimerización transcurre, aumenta la cantidad de microtubos y la altura de los mismos. La corriente aumenta luego del máximo debido al incremento del área de los depósitos.

El análisis de la sección transversal de la pared de los microtubos permitió medir sus alturas (Fig. 3.6). Se midieron valores de 400–500 nm para un tiempo de electropolimerización de 20 s.

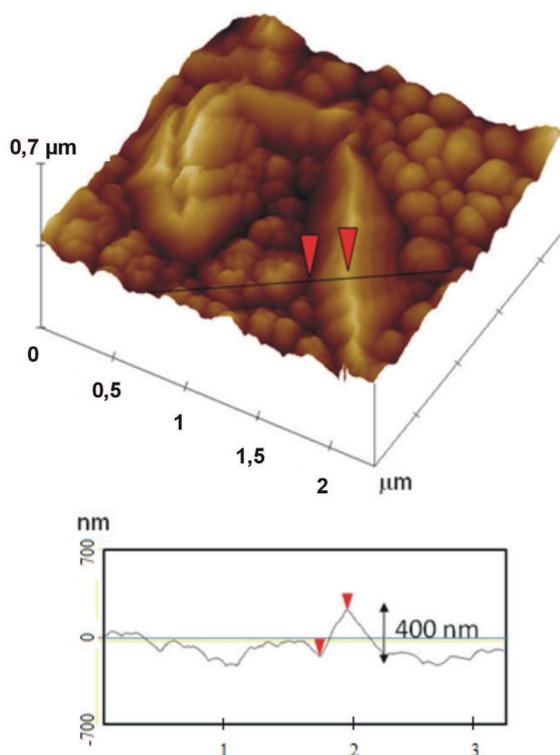


Figura 3.6. Imágenes AFM $2,2 \mu\text{m} \times 2,2 \mu\text{m}$ de un electrodo de 316 L SS recubierto por una película de PPy. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 20 s a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py de pH 7. La sección transversal muestra la altura de los microtubos.

Se realizó un análisis SEM/ EDX de una película sintetizada a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,25 M de Py y 0,5 M de Sa a pH 7, para ampliar la información acerca de la composición de los microtubos. La Fig. 3.7 muestra que la superficie interna es más lisa que la externa, debido a la morfología globular típica del PPy que recubre a los microtubos. El análisis EDX se realizó en los puntos 1 y 2 sobre la superficie interna y externa del microtubo, respectivamente. Al comparar el porcentaje de N en ambos puntos, se encontró que es mayor en la superficie externa con un valor de 5,1 %, mientras que para la superficie interna se obtuvo un valor de 0,4 %. El resultado sugiere que la pared de los microtubos está formada por dos películas, la interior compuesta principalmente por ácido salicílico (HSa) y la externa está constituida por PPy. No se detectó señal de Fe, lo que indica que la película cubre completamente el sustrato

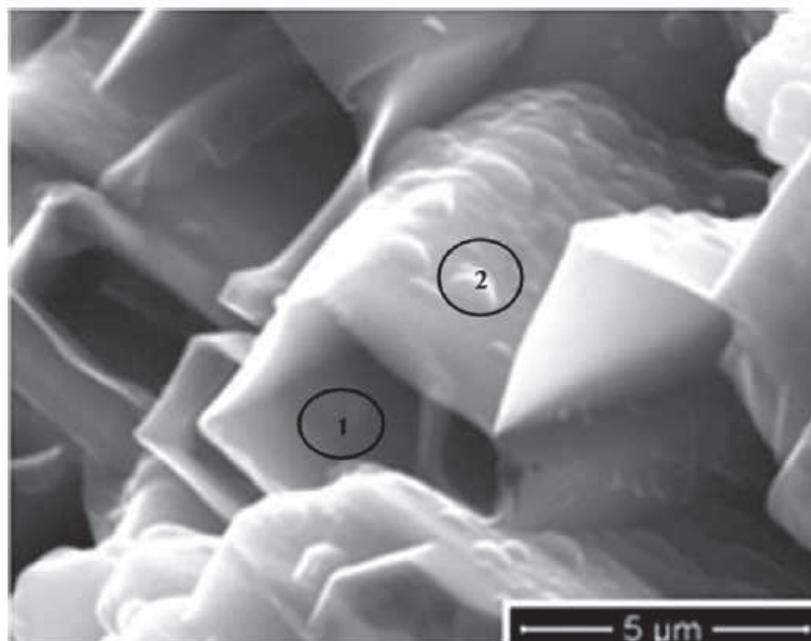


Figura 3.7. Imagen SEM de un electrodo de 316 L SS recubierto por una película de PPy. La película fue formada potenciales a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py de pH 7.

3.2.2 Influencia de las condiciones de electrosíntesis

En la Fig. 3.8 a y b se muestran los transitorios de corriente obtenidos para electrodos de 316 L SS en soluciones 0,5 M Sa y 0,25 M Py a pH 12, a dos potenciales de electropolimerización diferentes. Cuando se aplicó un potencial de 0,80 V la corriente disminuye continuamente. Luego de 600 s de polarización no se observó ningún depósito sobre la superficie del electrodo (Fig. 3.8 a). Para que la electrosíntesis tenga lugar en la solución alcalina se tuvo que aplicar un potencial superior a 1,3 V y la película formada estuvo constituida por los

microtubos (Fig. 3.8 b). Estos resultados indican que el proceso de electropolimerización depende del pH de la solución.

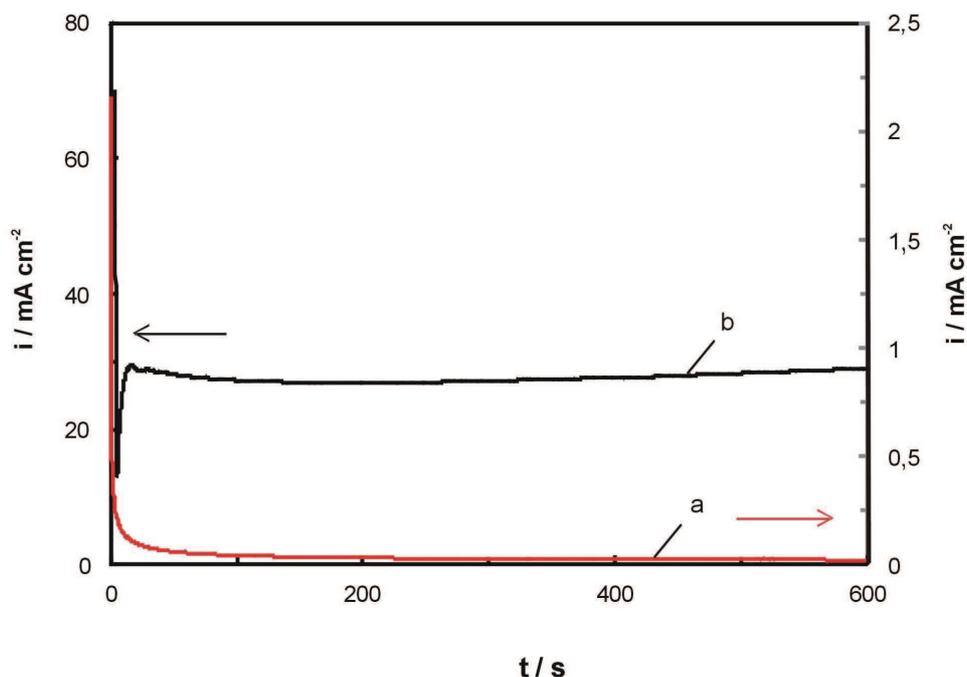


Figura 3.8. Curvas cronoamperométricas obtenidas a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py de pH 12 durante 600 s. Los potenciales de electropolimerización fueron: a) 0,8 V y b) 1,3 V.

En la Fig. 3.9 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica obtenidas a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py a dos pH diferentes. En el voltamperograma obtenido a pH 8, la corriente comienza a aumentar a un potencial aproximadamente de 0,75 V, indicando el comienzo del proceso de oxidación del Py. En cambio, en la curva registrada con la solución a pH 12 se observa el desarrollo de un pico anódico provocado por la oxidación de Sa, el que aparece también en ausencia de monómero y su carga se incrementa al aumentar

la concentración de Sa. En consecuencia en medio alcalino existe una competencia entre la oxidación del Sa¹⁴¹ y la deposición del PPy.

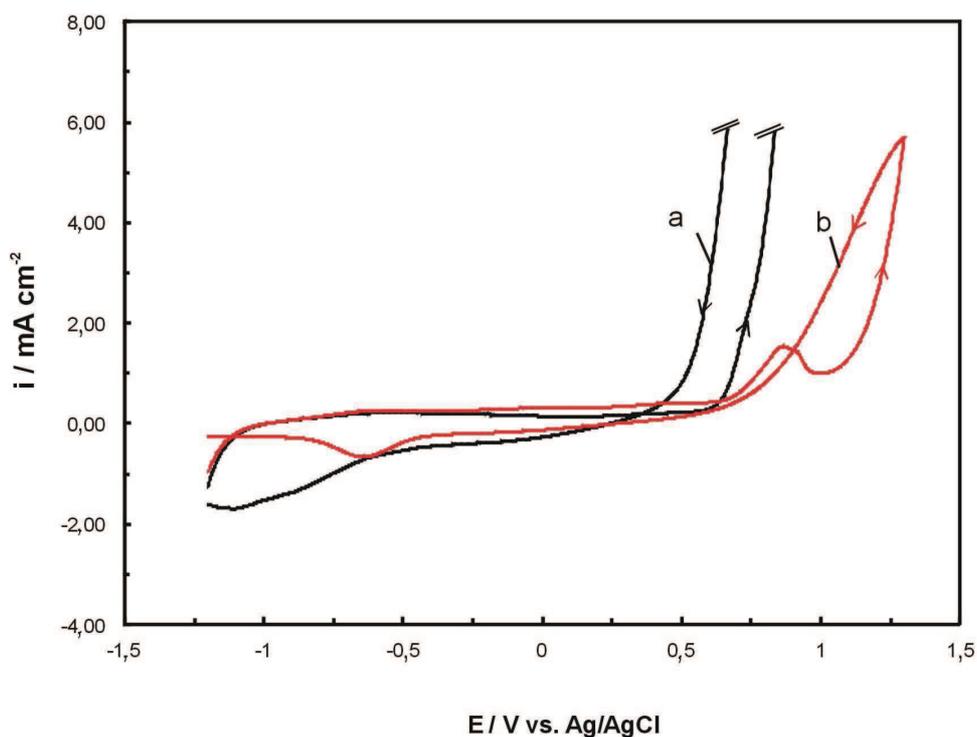


Figura 3.9. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ con un electrodo 316 L SS a partir de una solución $0,5 \text{ M Sa}$ y $0,25 \text{ M Py}$ a) de pH 7 y b) de pH 12. En el gráfico se muestra el ciclo número 1.

Por otro lado se estudió la morfología de la película formada a partir de una solución $0,5 \text{ M Sa}$ y $0,05 \text{ M de Py}$. Para que la carga de electropolimerización de las películas fuese la misma, la polarización a $0,80 \text{ V}$ se realizó durante 3600 s . La micrografía muestra que la superficie está cubierta por tubos similares a los descritos anteriormente aunque con más variedad de formas y tamaños (Fig.

3.10). Sus longitudes promedio son mayores en comparación con las obtenidas para 0,25 M Py (Fig. 3.3 a), algunos miden hasta 500 μm .

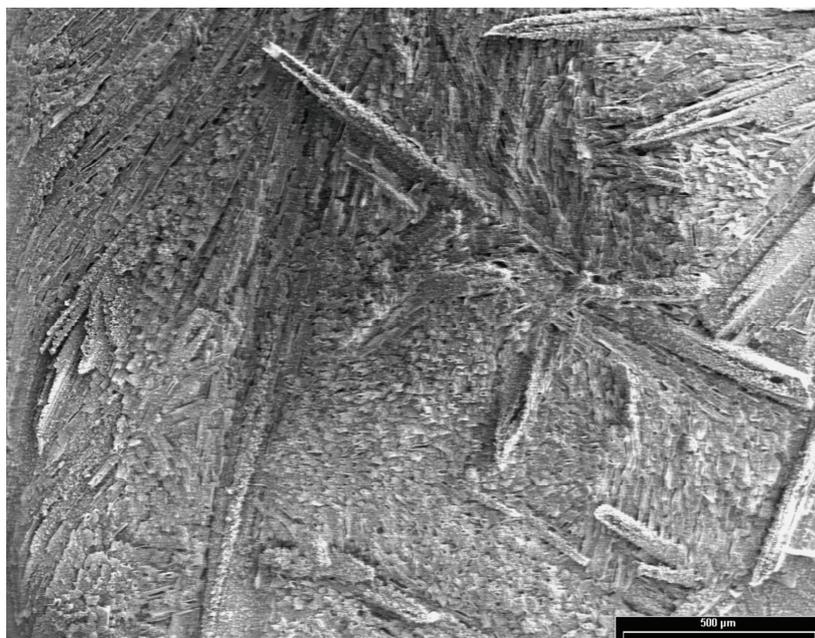


Figura 3.10. Imágenes SEM de un electrodo 316 L SS, recubierto con una película de PPy. La película fue formada potenciales a 0,80 V durante 3600 s a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,05 M Py de pH 7.

Por otra parte se estudió el efecto de la naturaleza química del sustrato sobre la formación de los microtubos rectangulares. Se comprobó que el polímero también estuvo constituido por microtubos cuando el sustrato utilizado fue carbón vítreo y las condiciones de electropolimerización fueron las mismas que para el acero.

La formación de los microtubos rectangulares también depende de las condiciones hidrodinámicas de la solución de electropolimerización. Cuando el electrodo fue rotado a 500 rpm se observaron dos morfologías bien diferenciadas

sobre la superficie. La electrosíntesis se llevo a cabo a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py de pH7 a 0,80 V durante 600 s. En los bordes del electrodo prevalecían los microtubos, mientras que en el centro la estructura era la morfología globular típica del PPy. Al aumentar la velocidad de rotación del electrodo a 1000 rpm el polímero se electrodepositó con morfología globular.

3.3 Análisis de los depósitos mediante diferentes técnicas

3.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR) y espectrofotometría ultravioleta (UV)

Con la finalidad de detectar la presencia de H₂Sa en el depósito, el electrodo recubierto con una película electrosintetizada a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py de pH 7 a 0,80 V durante 600 s fue sumergido en etanol durante 14 días. La Fig. 3.11 muestra que la morfología de la película no se modificó durante este procedimiento. Por otro lado, mediante un análisis de espectroscopia UV se confirmó la presencia de H₂Sa/Sa en la fase etanólica. Se puede concluir entonces que el H₂Sa se disuelve en EtOH mientras que los microtubos permanecen intactos sobre la superficie del electrodo.

La película de polímero electrosintetizada bajo las mismas condiciones descritas anteriormente y sin sumergir en EtOH, se removió de la superficie del electrodo con cuidado y se analizó a través de IR. En la Fig. 3.12 se presentan los espectros obtenidos antes y después de la inmersión en EtOH y en la Tabla 3.1 se asignan las bandas de absorción. Antes de la inmersión en EtOH la intensidad y posición de las bandas son totalmente coincidentes con las del H₂Sa puro¹⁴². Así, el

espectro está dominado por las bandas de absorción intensas del HSA que cristaliza en el interior de las paredes de los microtubos.

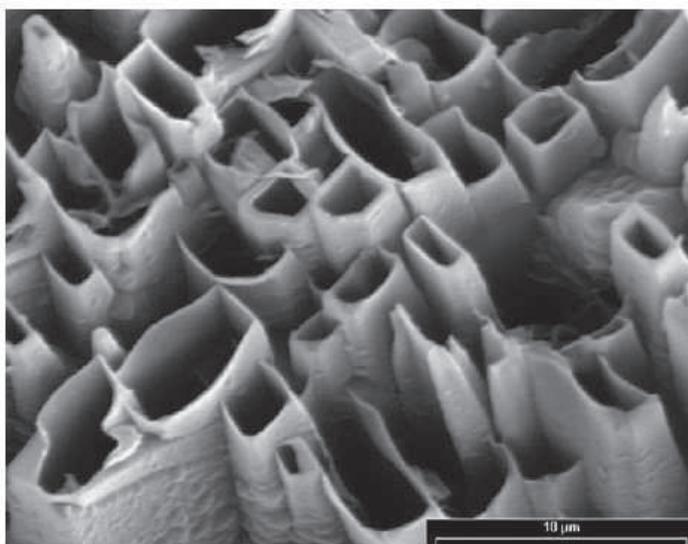


Figura 3.11. Imagen SEM de un electrodo de 316 L SS recubierto con una película de PPy luego de estar sumergido durante 14 días en EtOH. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py de pH 7.

En los cristales puros de HSA las moléculas están dispuestas como dímeros a través de dos puentes hidrógeno entre el grupo C=O de una molécula y el grupo C-OH de otra molécula de ácido¹⁴³. Este arreglo molecular se mantiene dentro de las paredes cristalinas de los microtubos.

La película polimérica se removió del electrodo y fue sumergida en EtOH durante 10 días a 35°C. Luego de la extracción se filtró el sólido oscuro, se enjuagó, se secó y se analizó mediante IR. El espectro (Fig. 3.12 b) del sólido muestra las bandas vibracionales características del estado oxidado del PPy a

1692 cm^{-1} y 912 cm^{-1} . Existe un desplazamiento importante de estas bandas en comparación con las correspondientes a las películas de PPy electrodepositadas en medio ácido¹⁰⁵ indicando cambios en la disposición espacial de las cadenas de PPy en las paredes externas de los microtubos. Este efecto puede ser inducido por la presencia del dopante Sa que es de gran tamaño. Las bandas más intensas del Sa se observan y se asignan en el espectro de las películas de PPy dopadas con el anión (Tabla 3.1)¹⁴⁴. Se comparan los espectros IR antes y después de la inmersión en EtOH y se observa que la señal de HSa desaparece. Por otra parte no se obtiene la señal de la estructura C=O, lo que indica que el polímero no está sobreoxidado¹⁴⁵.

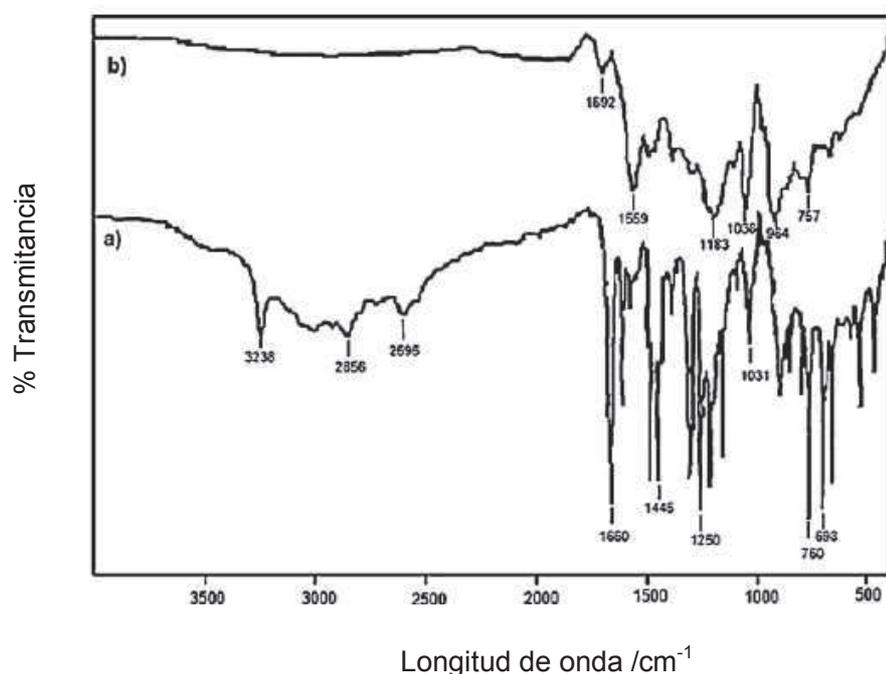


Figura 3.12. Espectro IR (KBr) de las películas de PPy. (a) Microtubos rectangulares de PPy-HSa y (b) microtubos rectangulares de PPy-HSa luego de la extracción de PPy-HSa con EtOH.

Capítulo III: "Electrosíntesis de microtubos rectangulares huecos de polipirrol"

Tabla 3.1. Bandas IR seleccionadas de una película de PPy, ácido salicílico y salicilato puros.

HSa	PPy-HSa	PPy dopado con Sa	PPy dopado con Cl ¹⁰⁴	Sa ¹⁴²	Asignaciones ^a
3228s ^b	3238s				$\nu(\text{OH})$
3058s	3062m				$\nu(\text{CC})$
3007s	3006m				$\nu_{\text{as}}(\text{OH})_{\text{COOH}}$
2858s	2856m				$\nu_{\text{s}}(\text{OH})_{\text{COOH}}$
		1692m	1634s		$\nu(\text{CC})$
1658vs	1660vs				$\nu(\text{CO})$
		1559s		1582s	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
		-----	1540w		$\nu(\text{CN})$
		1481m		1485s	$\nu(\text{CC})$
		1453m	1460w		$\nu(\text{CC})$
1444s	1445s				$\nu(\text{CC})$
		1382w		1377s	$\nu(\text{COO})$
1325m	1324m				$\nu(\text{C}(\text{OH}))$
1295s	1295s				$\nu(\text{CC})$
		1281w		1298s	$\nu(\text{CC})$
1249s	1250s				$\nu(\text{C}-\text{OH}) + \nu(\text{C}-$ $\text{COOH})$
		1183s	1123s		$\nu(\text{CC})$
1030m	1031m				$\delta(\text{CH})$
		1038s	1020m		$\delta(\text{CH})$
		964w	903w	958s	$\delta(\text{CH})$
		912s			$\delta(\text{CCC})$
760s	760s	757w		743s	$\gamma(\text{CH})$
698s	698s				$\delta(\text{CCC})$
			595vs, br		PPy chain

av: stretching; us: symmetric stretching; vas: asymmetric stretching.

b br: broad, m: medium, s: strong; sh: shoulder, vw: very weak, w: weak.

Nuevamente, luego de la inmersión en EtOH, se detectó la presencia de HSA en la fase etanólica mediante el análisis por espectroscopia UV. La relación de masas entre el HSA obtenido después de evaporar el EtOH y el polímero dopado con Sa fue aproximadamente 1,5:1.

3.3.2 Voltametría cíclica

En la Fig. 3.13 se muestra la voltametría cíclica correspondiente al electrodo recubierto por una película electrosintetizada a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py de pH 7 a 0,80 V durante 600 s, antes y después de la inmersión en EtOH. Antes de la inmersión los picos característicos del PPy en el voltamperograma están poco definidos, se encuentran superpuestos a una resistencia óhmica y se observa una importante separación entre ellos. En cambio, luego de que el electrodo recubierto fue sumergido en EtOH durante 3 días a temperatura ambiente, se registran los picos característicos del PPy bien definidos y presentan mayores corrientes redox. Esto se puede explicar considerando que la disolución de HSA deja expuesta una mayor superficie de polímero y desaparece la resistencia óhmica que ocasiona el HSA por ser no conductor. La posición del pico catódico a potenciales negativos, puede estar asociado con el transporte de cationes para compensar la liberación incompleta del anión salicilato^{146,148}. La carga redox corresponde sólo al 5 % de la carga empleada para la electropolimerización. Este valor bajo puede ser explicado considerando que la extracción del ácido no fue completa. Por otro lado, el área bajo los picos de

oxidación y reducción son similares, lo que indica que la eficiencia coulombica sobre un ciclo de carga–descarga es aproximadamente del 100 %.

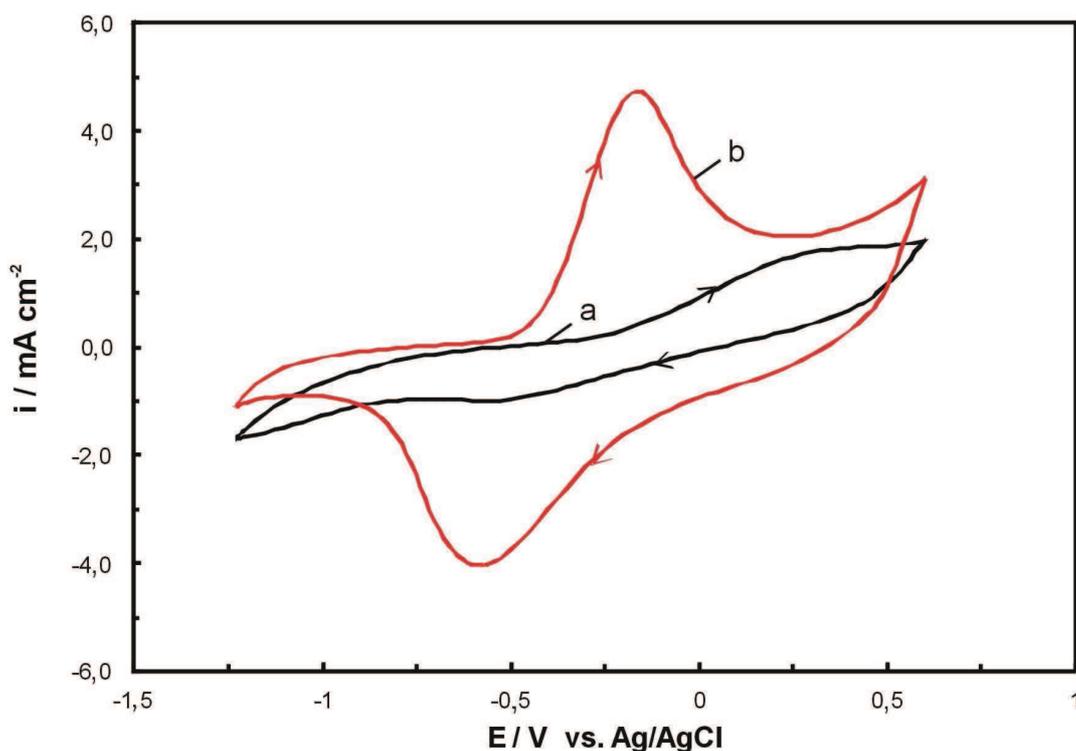


Figura 3.13. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de 316 L SS recubierto con una película de PPy en una solución 0,5 M de Sa a una velocidad de barrido de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ a) antes y b) después de ser sumergida en EtOH durante 3 días. El polímero fue sintetizado en la misma solución con 0,25 M Py a 0,80 V durante 120 s. En el gráfico se muestra ciclo número 10.

3.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Los datos correspondientes a EIS fueron registrados en una solución 0,5 M Sa a 0,0 V antes y después de sumergir al electrodo recubierto en EtOH. El diagrama de Nyquist antes de la inmersión muestra en la región de bajas

frecuencias una línea recta con una pendiente de 45° , comportamiento característico de la impedancia de Warburg de longitud semi infinita. La respuesta del electrodo luego de 12 h de inmersión en EtOH es una línea recta a 80° en todo el intervalo de frecuencia estudiado y corresponde a la impedancia de Warburg de longitud finita. Si se extiende el tiempo de inmersión la respuesta en la impedancia no se ve afectada.

Una transición desde el comportamiento de la impedancia de Warburg semi infinita al comportamiento de la impedancia de Warburg finita puede explicarse considerando que el proceso difusional a través del recubrimiento de PPy sustituye a la difusión de iones en la solución¹⁴⁹. Este resultado estaría relacionado al hecho de que luego de la extracción de HSA con EtOH, las especies iónicas pueden difundir a través del interior de los microtubos.

3.3.4 Difracción de rayos X

La película electrosintetizada sobre acero inoxidable 316 L a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py de pH 7 a 0,8 V durante 600 s fue analizada mediante XRD. En la Fig. 3.14 se observan los picos de difracción asociados con el HSA ($\theta = 11,1, 17,4$ y $28,2$)¹⁵⁰. El espectro de rayos X también presenta una banda ancha de baja intensidad a $2\theta = 25^\circ$ indicando que el polímero es amorfo, tal como se encontró para los microtubos sintetizados químicamente⁵⁶.

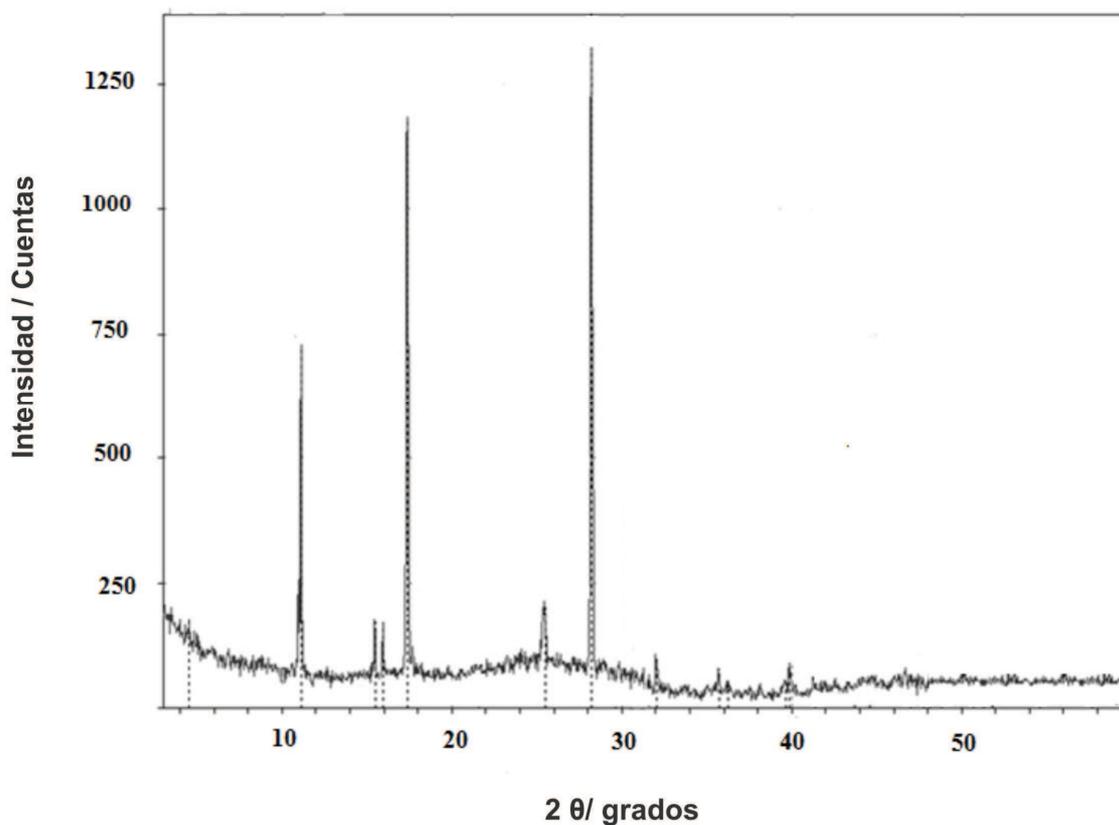


Figura 3.14. Espectro de difracción de rayos X de la película de PPy electrosintetizada a 0,80 V durante 600 s a partir de en una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py de pH 7.

3.3.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La técnica XPS se utilizó para analizar la composición química elemental de la superficie de la película. La región de C 1s puede ajustarse a través de 5 componentes (Fig. 3.15a). En la Tabla 3.2 se muestra la composición porcentual y las energías de ligadura correspondientes a cinco grupos funcionales del carbono en dos muestras preparadas en una solución 0,25 M Py y 0,5 M Sa a un potencial de 0,80 V durante 300 (M1) y 600 s (M2). De acuerdo a la literatura^{14,151}, los

diferentes carbonos y sus energías de ligadura son: 284,4 eV, los carbonos beta de las cadenas de pirrol y los carbonos aromáticos de Sa/HSa (salicilato y ácido salicílico) y C alifático; 285,06 eV, el carbono alfa de las cadenas de pirrol; 286,46 eV, especies C-X donde X puede ser el oxígeno de la función alcohólica de Sa/HSa o N de C=N y C-N⁺; 288,45 eV, el carboxilato de Sa/HSa; y a 291,16 eV una señal débil debido a la transición π - π^* de la estructura aromática¹⁵¹. La deconvolución de la región N 1s (Fig. 3.15 b) arroja cuatro tipos de N con las siguientes energías de ligadura: 397,96 eV, N desprotonado de Py; 399,99 eV, el N normal del Py; 401,21 y 401,42 eV, correspondientes al estado oxidado del polímero (Tabla 3.3).

Las contribuciones relativas de Sa y PPy a la composición total de la superficie de la película pueden ser obtenidas a partir de los resultados presentados en la Tabla 3.4. A partir de los valores obtenidos de carboxilato con respecto al N se puede concluir que la capa superficial tiene un importante porcentaje de Sa/HSa. La relación de masas entre Sa/HSa y el polímero es de 1,8 y 1,4 para M1 y M2 respectivamente; valores que son cercanos a los presentados anteriormente en este Capítulo para las muestras sumergidas en EtOH. Las relaciones C-N/N y O-C=O/C-O son próximas a las esperadas para PPy y HSa, respectivamente. La relación entre el área del pico correspondiente al nitrógeno cargado positivamente respecto al N 1s total permite calcular un grado de oxidación del polímero de 0,19 y 0,23 para M1 y M2 respectivamente.

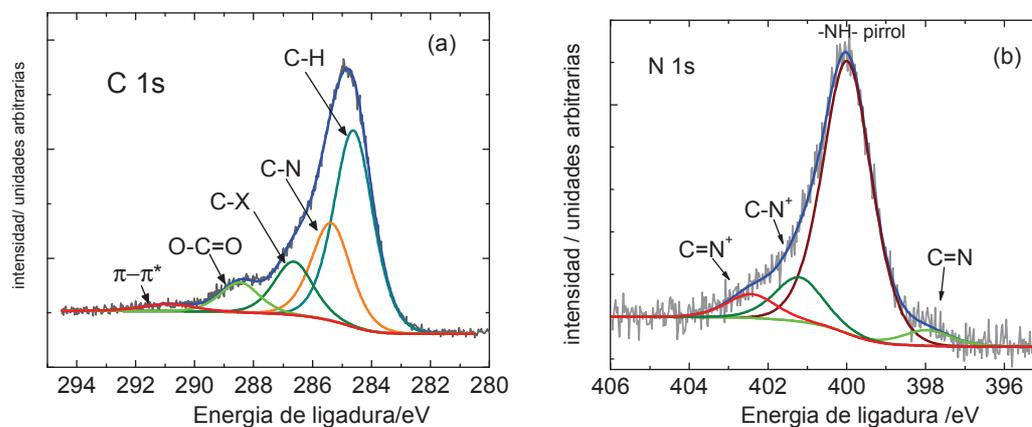


Figura 3.15. Espectros XPS y análisis residual de los datos correspondientes a las regiones (a) C1s y (b) N1s de una película de PPy electrosintetizada a 0,80 V durante 300 s a partir de una solución 0,5 M Sa + 0,25 M Py de pH 7. También se presenta el ajuste de los componentes en las curvas.

Tabla 3.2. Composición porcentual y energías de enlace para la región C 1s para diferentes tiempos de electropolimerización.

Grupo Funcional	Energía de Enlace /eV	Fracción de área M1	Fracción de área M2
-CH-	284,40	60	52
C-N	285,06	17	24
C-O	286,43	13	14
O-C=O	288,45	8	8
$\pi-\pi^*$	291,16	3	2

Tabla 3.3. Composición porcentual y energías de ligadura para la región N 1s para diferentes tiempos de electropolimerización

Grupo Funcional	Energía de ligadura /eV	Fracción de área M1	Fracción de área M2
C=N	397,96	3	4
-NH-pirrol	399,99	74	76
C-N+	401,21	15	12
C=N+	402,42	8	7

Tabla 3.4. Relación entre los diferentes grupos funcionales de la capa superficial estimada a partir de las áreas de sus señales XPS para diferentes tiempos de electropolimerización.

	M1	M2
O-C=O/N _{total}	0,86	0,65
C-N/N _{total}	1,81	2,07
O-C=O/C-O	0,82	0,72
Grado de oxidación	0,23	0,19

3.4 Discusión

Tal como se propuso para la síntesis química¹³⁶ el proceso de formación de los microtubos se asocia a la presencia de un molde. Este molde podría estar relacionado a los cristales de ácido salicílico que se forman inicialmente. El descenso del pH local en la interfase debido a la liberación de dos iones H⁺ por monómero polimerizado⁷⁷, produce la protonación del anión salicilato¹⁴ y el ácido salicílico cristaliza debido a su baja solubilidad en agua. En este estado la

corriente en el transitorio disminuye debido a la naturaleza no conductora del material depositado (Fig. 3.1 c). Esta hipótesis se sostiene con la experiencia que demostró que los microtubos no se formaron a bajas concentraciones de salicilato. Por otro lado, cuando la electropolimerización se produce sobre un disco rotante la disminución del pH local en la interfase no tiene lugar y en consecuencia el PPy se deposita con su estructura globular.

De acuerdo con las imágenes obtenidas mediante las microscopías SEM y AFM, se puede decir que los cristales de HSA, a medida que transcurre la polimerización, se van cubriendo de polímero en su exterior.

Recientemente se reportó el crecimiento espontáneo de microtubos rectangulares huecos de HSA debido a un gradiente térmico que excede cierto umbral¹⁵². Este fenómeno fue explicado por la disipación de calor y el transporte de materia a través de un mecanismo de sublimación y/o capilaridad, es decir, a través de la transferencia de calor. En un intento de simular las condiciones de pH durante la electropolimerización, se acidificó una solución 0,5 M de Sa y el ácido precipitado fue separado mediante filtración. La muestra se estudió utilizando microscopía SEM (Fig. 3.16) y se observó que los cristales son huecos y las dimensiones de su sección transversal son similares que las de los microtubos de PPy y HSA descritos en este Capítulo.

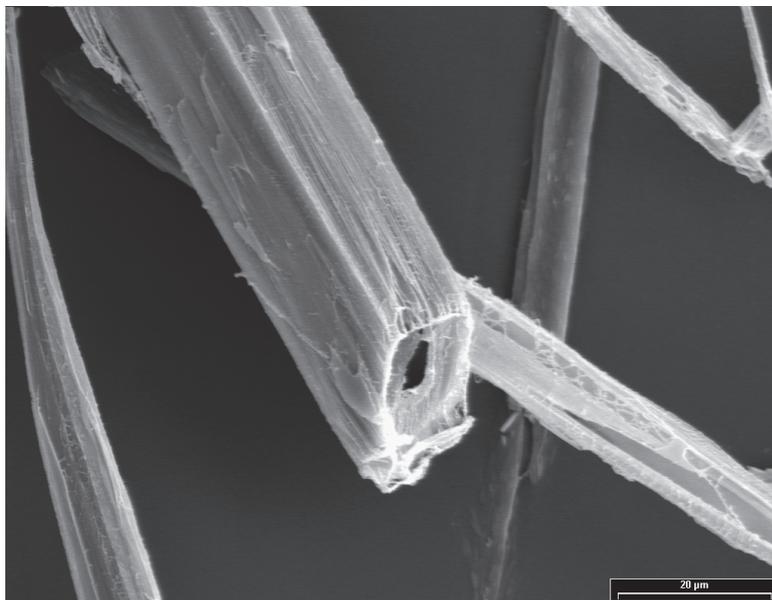


Figura 3.16. Imagen SEM de cristales de HSa obtenidos mediante la acidificación de una solución 0,5 M Sa con HCl concentrado.

Los datos obtenidos a través del análisis mediante espectroscopia IR, corroborados mediante XRD y espectroscopia UV, indican la presencia de ácido en la película el cual puede ser disuelto en EtOH. El espectro IR del sólido remanente luego del tratamiento con EtOH permite concluir que el material es PPy oxidado, dopado con aniones Sa y no se encuentra degradado.

Los resultados de XPS demuestran que la capa superficial tiene un fuerte contenido de Sa/HSa con respecto al PPy. El grado de dopado del polímero se estimó a partir de la señal de XPS correspondiente a los estados oxidados del polímero y se obtuvieron valores de 0,19-0,23. Los resultados permiten proponer

que la presencia de cristales de HSa promueve una rápida electrodeposición de PPy alrededor de ellos, formándose así los microtubos.

De acuerdo al modelo el molde se forma entonces durante el proceso de electropolimerización. El extremo superior del polímero parece ser un sitio activo para promover la polimerización y el polímero continúa creciendo verticalmente formando microtubos largos. A medida que la electropolimerización transcurre se mantiene el pH bajo, condición necesaria para la precipitación de HSa. En los microtubos el polímero coexiste con el ácido que constituye el esqueleto de los microtubos.

Se propone entonces que la molécula de salicilato es un dopante efectivo del polímero y tiene una doble función en el proceso, como dopante y como promotor de la formación de los microtubos rectangulares. El esquema de la interpretación acerca de la formación de los microtubos se presenta en la Fig. 3.17.

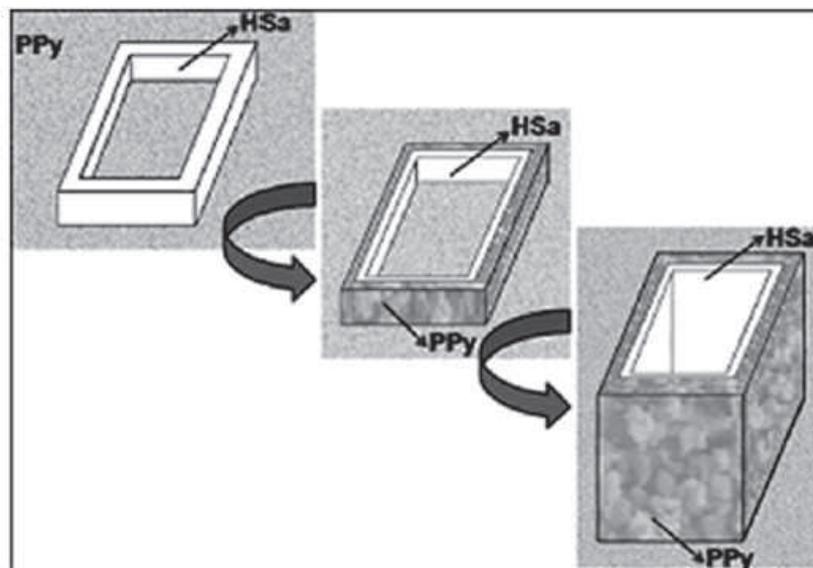


Figura 3.17. Esquema del crecimiento de los microtubos en función del tiempo de electropolimerización en presencia de Py y Sa.

3.5 Resumen

En este capítulo se estudió la generación de microtubos rectangulares huecos de PPy a partir de soluciones neutras y alcalinas de salicilato. Analizando los resultados obtenidos es razonable considerar que la formación de los microtubos requiere la presencia de un molde¹⁵³. Entonces se propone que cristales de ácido salicílico precipitan sobre la superficie del electrodo debido a la disminución del pH en la interfase. Estos cristales crecen sobre una estructura inicial granular de PPy y constituyen un molde para la disposición posterior del polímero.

Las condiciones que permiten obtener la estructura microtubular son una alta concentración de salicilato y una solución electrolítica sin agitar. En medio alcalino la oxidación del salicilato dificulta el proceso de electropolimerización, sin embargo si el potencial de electroformación es 1,3 V se logra obtener la morfología microtubular.

La electrosíntesis permite preparar el recubrimiento en un único paso y en un tiempo relativamente corto. Las estructuras descritas presentan una gran superficie y sus cavidades internas podrían ser usadas para la inmovilización de otros materiales. Por otra parte, la posibilidad de cambiar la carga de la superficie, ya sea variando el pH de la interfase o mediante el control del potencial permite pensar en varias estrategias para su funcionalización.



Capítulo IV

Inmovilización de plata
sobre películas de
polipirrol
electrosintetizadas a partir
de soluciones de salicilato



Capítulo IV

Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato

4.1 Introducción

El estudio sobre la incorporación de especies de plata en diferentes matrices poliméricas capta el interés de numerosos investigadores debido a su aplicabilidad en campos como la electrocatálisis¹⁵⁴, el electroanálisis¹⁵⁵, y en la construcción de dispositivos médicos¹⁵⁶ y detección SERS¹⁵⁷. En particular, la combinación de nanopartículas de plata con los PCs puede constituir un efectivo biomaterial con propiedades antibacterianas apto para una gran variedad de aplicaciones⁷. Se ha demostrado que las nanopartículas liberan iones plata, los cuales también poseen un efecto bactericida¹⁵⁸.

Se han reportado trabajos donde se sintetizaron materiales compuestos por Ag-PPy y en los cuales se demostró que el PPy es capaz de incorporar Ag. Cuando la matriz polimérica está en contacto con una solución que contiene iones plata pueden ocurrir principalmente dos procesos: la incorporación de los iones plata y/o la reducción de estos iones. Tal como se detalló en el Capítulo I de esta

Capítulo IV: "Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato"

Tesis, el polímero debe tener ciertas propiedades para que se lleve a cabo la incorporación de especies de Ag de forma satisfactoria.

En el Capítulo anterior se presentó el estudio sobre la electroformación de microtubos rectangulares huecos de PPy a partir de una solución acuosa de Sa. El anión no solo actúa como dopante y sino que también actúa como promotor de la formación de los microtubos. Por otro lado se sabe que la Ag^+ forma un complejo con el Sa mediante una interacción con el grupo carboxilato^{114,159}. De esta manera, la incorporación de iones de plata podría llevarse a cabo mediante la combinación de la precipitación y/o la formación de un complejo debido a la presencia de estos iones dopantes en el polímero. La gran área específica de los recubrimientos con morfología microtubular combinado con la actividad antibacteriana de las especies de plata sugieren que el material sintetizado podría ser apto para aplicaciones biomédicas.

En este Capítulo se presenta un estudio sobre la inmovilización de iones plata en películas de PPy dopadas con Sa, así como de su actividad antibacteriana frente a la bacteria Gram positiva *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*), uno de los patógenos más comunes, causante de infecciones en implantes quirúrgicos.

4.2 Resultados

La electrosíntesis de PPy fue llevada a cabo a un potencial constante de 0,8 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py. La carga consumida fue $10,00 \text{ C cm}^{-2}$ y para cada experiencia se verificó que la forma de los transitorios $i-t$ se correspondiera con la respuesta típica obtenida para la formación de los microtubos.

Luego de la electropolimerización, los electrodos recubiertos fueron sumergidos en una solución 0,05 M AgNO_3 durante 5 h bajo condiciones de potencial de circuito abierto. Después de 10 min de inmersión el potencial del electrodo alcanzó un valor de 0,46 V, el cual corresponde al potencial del par redox Ag^+/Ag^0 para una solución 0,05 M AgNO_3 (Fig. 4.1).

Capítulo IV: "Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato"

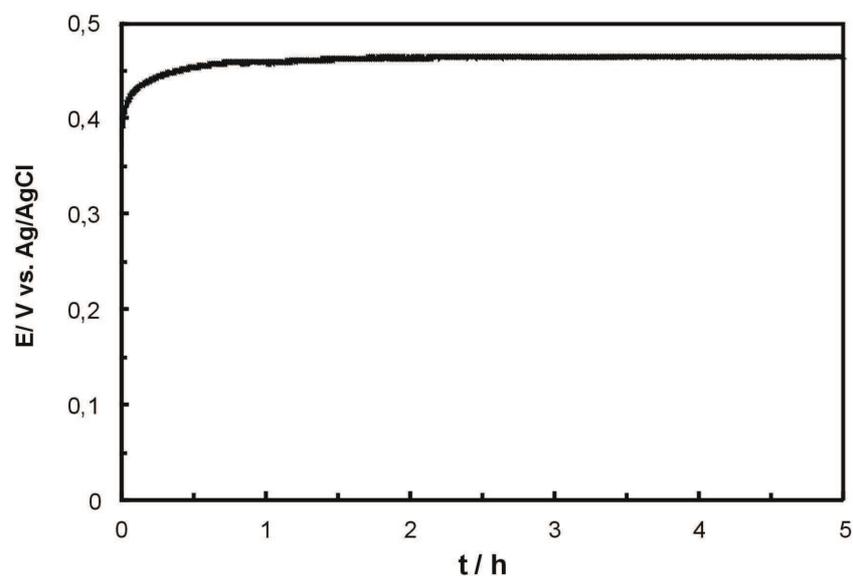


Figura 4.1. PCA en función del tiempo para un electrodo 316L SS / PPy en una solución 0,05 M AgNO_3 . La película fue formada potenciales estáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py.

Con la intención de evaluar el estado de oxidación de la plata en el recubrimiento se realizaron polarizaciones potenciodinámicas a partir de 0,46 V en una solución 0,5 M Sa, tanto en sentido anódico como en sentido catódico. La incorporación de plata metálica en la película queda evidenciada por la presencia de un pico anódico bien definido a 0,50 V (Fig. 4.2, curva a), el cual se atribuye a la oxidación del metal depositado. No se observa ningún pico de corriente dentro del intervalo de potencial estudiado para la película sin depósito de plata (Fig. 4.2, curva b), aunque se detecta un aumento en la densidad de corriente a potenciales más positivos, el cual se atribuye a la sobreoxidación del polímero y a la oxidación

Capítulo IV: "Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato"

de Sa. Luego de la inmersión del electrodo en la solución de AgNO_3 también se realizó una polarización potenciodinámica a partir de 0,46 V hacia potenciales más negativos. En este caso se observa un pico catódico a 0,21 V, el cual está asociado con la reducción de los iones de plata (Fig. 4.2, curva d).

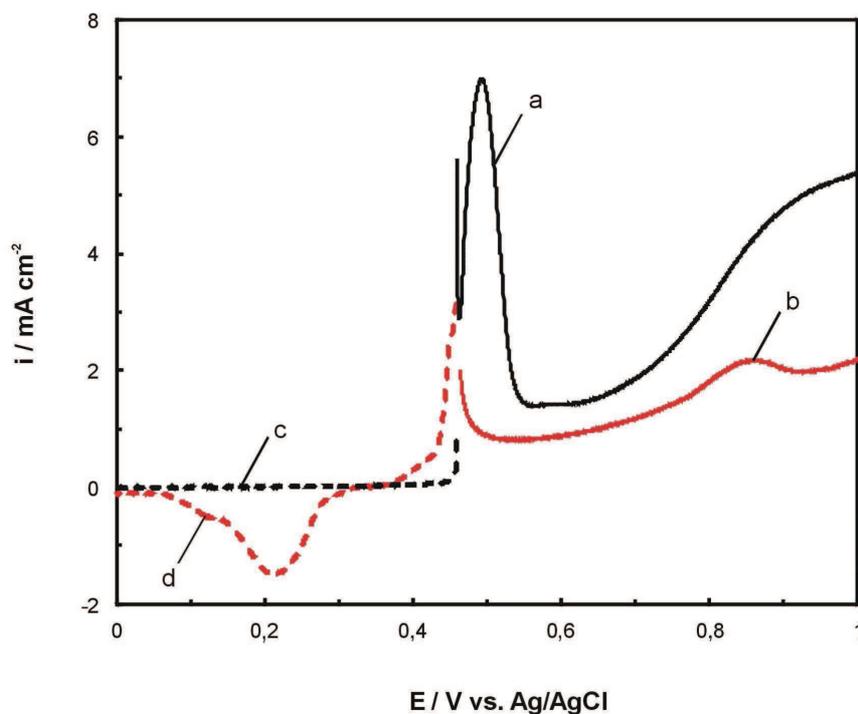


Figura 4.2. Curvas de polarización potenciodinámica en sentido anódico y sentido catódico registradas en una solución 0,5 M Sa a $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ para: a) y d) electrodo 316 L SS / PPy luego de la inmersión durante 5 h en una solución 0,05 M AgNO_3 bajo condiciones de PCA, b) y c) electrodo 316L SS / PPy sin modificar. Las películas fueron formadas potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py.

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

Luego de haber estado sumergido en la solución de AgNO_3 bajo condiciones de PCA abierto durante 5 h, pudo observarse a simple vista que la superficie del electrodo estaba plateada. El depósito estaba fuertemente adherido a la superficie y sólo pudo ser removido mediante pulido mecánico. Una micrografía SEM revela la formación de aglomerados, con forma de rosetas, que presentan una alta rugosidad superficial y que se encuentran depositados sobre la superficie de los microtubos (Fig. 4.3). Este tipo de morfología fue reportada recientemente para nanoestructuras de plata sintetizadas a través de una reducción química a partir de una de una solución acuosa de AgNO_3 ¹⁶⁰. El estudio de la superficie del electrodo mediante EDX indica que el depósito está constituido por partículas de Ag (Fig. 4.4).

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

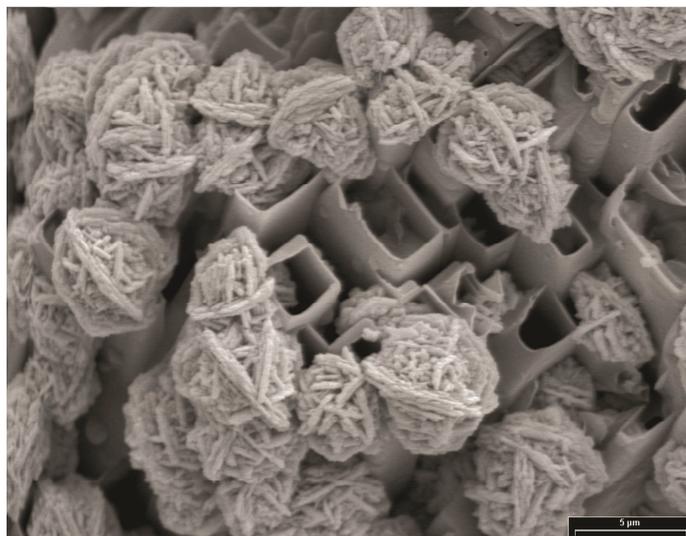


Figura 4.3. Imagen SEM de un electrodo 316 L SS / PPy luego de la inmersión durante 5 h en una solución 0,05 M AgNO_3 bajo condiciones de PCA. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py.

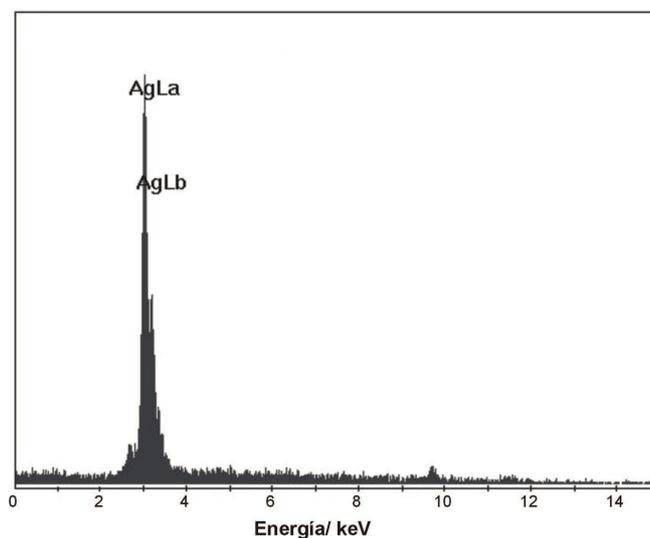


Figura 4.4. Espectro EDX de la superficie de un electrodo 316L SS / PPy luego de la inmersión durante 5 h en una solución 0,05 M AgNO_3 bajo condiciones de PCA. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py.

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

Otra técnica que se utilizó para verificar la presencia de plata metálica fue XRD (Fig. 4.5). El espectro presenta dos picos intensos en $2\theta = 38,2^\circ$ y $44,4^\circ$ correspondientes a las reflexiones de Bragg para los planos de Ag (111) y (200)¹⁶¹, mientras que la señal de ácido salicílico también es detectada a $2\theta = 29,07^\circ$. Además el espectro indica que el polímero con morfología microtubular es amorfo^{56,162}.

El interrogante que surge es cuál es la reacción de oxidación que ocurre simultáneamente con la reacción de reducción de los iones Ag^+ . Teniendo en cuenta la estructura porosa del polímero, se consideró la posibilidad de que el Fe del sustrato se oxide promoviendo la reducción de Ag^+ presente en la solución. Esta opción fue descartada debido a que la Ag se incorpora también a una película con morfología microtubular electrosintetizada sobre un electrodo de carbón vítreo, demostrándose que el sustrato no tiene influencia sobre la inmovilización la plata.

Otra posible reacción de oxidación acoplada con la reducción de Ag^+ podría ser la oxidación de Sa, pero se espera que este proceso comience a potenciales más positivos. Por lo tanto y para verificarlo se realizó una polarización potenciodinámica a $0,0001 \text{ V s}^{-1}$ a partir de un potencial inicial de 0 V en una solución 0,50 M Sa empleando un electrodo de acero sin recubrir. Se observó el comienzo de la oxidación de Sa a partir de 0,65 V, potencial más positivo que el potencial donde ocurre la reducción de Ag^+ .

Capítulo IV: "Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato"

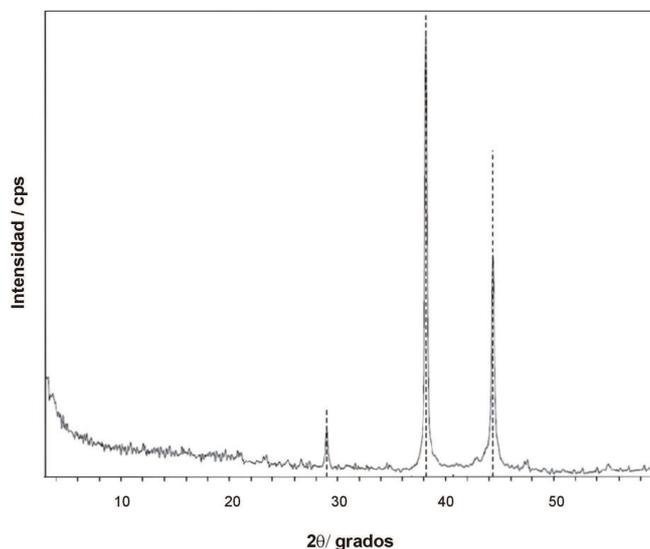


Figura 4.5. Espectro de rayos X de la superficie de un electrodo 316 L SS / PPy luego de la inmersión durante 5 h en una solución 0,05 M AgNO_3 bajo condiciones de PCA. La película fue formada potenciales estáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py.

En el Capítulo anterior se mostró que la morfología de las películas de PPy electrosintetizadas en presencia de Sa son dependientes de la concentración del anión. Los resultados indicaron que la morfología de la película de PPy obtenida a partir de una concentración de 0,1 M de Sa era globular y prácticamente lisa. Luego de haber sumergido un electrodo recubierto con una película con esta morfología en una solución de AgNO_3 no se encontraron depósitos de plata sobre su superficie. Estos resultados pueden ser explicados considerando que la película con morfología globular no sólo posee menor área superficial en contacto

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

con la solución de AgNO_3 sino que también tiene una menor cantidad de Sa disponible.

Continuando con el estudio, se electrosintetizaron películas de PPy con iones NO_3^- como dopante en lugar de iones Sa con la finalidad de corroborar si el anión Sa cumple un papel fundamental en la incorporación de las especies Ag en la película polimérica. La electrosíntesis se llevó a cabo a un potencial constante de 0,80 V durante 200 s a partir de una solución 0,5 M NaNO_3 y 0,25 M Py. La carga empleada fue la misma que para las películas electrosintetizadas en presencia de Sa. Luego de que el electrodo recubierto estuvo sumergido en una solución de AgNO_3 , no se detectó presencia de Ag sobre la superficie del electrodo. Sin embargo debe mencionarse que se ha reportado la inmovilización efectiva de especies de Ag sobre películas de PPy dopadas con NO_3^- , pero estas películas fueron acondicionadas previamente a PCA con el fin de obtener un polímero semioxidado¹⁶³.

Posteriormente, se intentó reemplazar los aniones Sa incorporados a la matriz del polímero por aniones NO_3^- . Para ello se prepararon películas con morfología microtubular empleando dos cargas de electropolimerización diferentes (1,80 y 10,00 C cm^{-2}). Luego de la síntesis las muestras fueron sometidas a una voltametría cíclica entre un potencial de -1,00 y 0,60 V a una velocidad de barrido de 0,05 V s^{-1} en una solución 1,0 M NaNO_3 con el fin de intercambiar el Sa por el NO_3^- . Como una experiencia de control se realizó exactamente el mismo

Capítulo IV: "Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato"

procedimiento pero en una solución 0,50 M Sa. En la Fig. 4.6 se muestran las respuestas correspondientes a la voltametría cíclica de los recubrimientos delgados tanto en la solución de NO_3^- como en la de Sa, y puede observarse en ambos casos los picos de corriente que demuestran la actividad redox de las películas de PPy¹⁶⁴. En el caso del electrodo ciclado en la solución de NO_3^- , los picos de oxidación y reducción del polímero aparecen a potenciales más positivos (Fig. 4.6, curva a), lo que indica que este par redox está asociado con el transporte de nitrato.

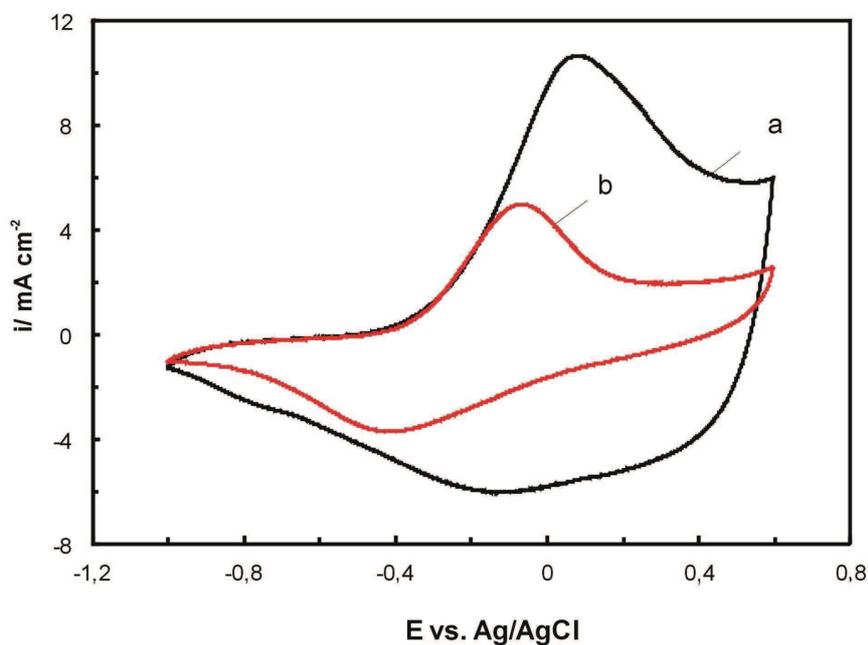


Figura 4.6. Voltamperogramas obtenidos con electrodo 316 L SS / PPy a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en una solución (a) 1 M NaNO_3 o (b) 0,5 M Sa. Las películas fueron formadas potencioestáticamente a 0,80 V durante 120 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py. En la figura se muestra el ciclo número 160.

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

Finalmente, todas las muestras fueron sumergidas en una solución 0,05 M AgNO_3 durante 5 h y posteriormente fueron polarizadas potenciodinámicamente en una solución 0,5 M Sa. Para las películas gruesas cicladas previamente en Sa o NO_3^- se observa un pico de corriente asociado con la oxidación de Ag (Fig. 4.7, curvas a y b). Este pico está ubicado a potenciales más positivos y presenta una carga cinco veces mayor cuando la película fue ciclada previamente en Sa. Es de esperar que la cantidad de anión intercambiado en las películas de PPy delgadas sea menor. En el caso de las películas delgadas cicladas previamente en la solución de Sa, se observa una disminución en la carga de oxidación de Ag en comparación con la película gruesa (Fig. 4.7, curva c), mientras que en el caso de la película ciclada en la solución de NO_3^- , no se detecta ningún pico de corriente en el intervalo de potencial analizado (Fig. 4.7, curva d). Los resultados demuestran que la capacidad de las películas para inmovilizar las especies de Ag está fuertemente relacionada con la presencia de aniones Sa.

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

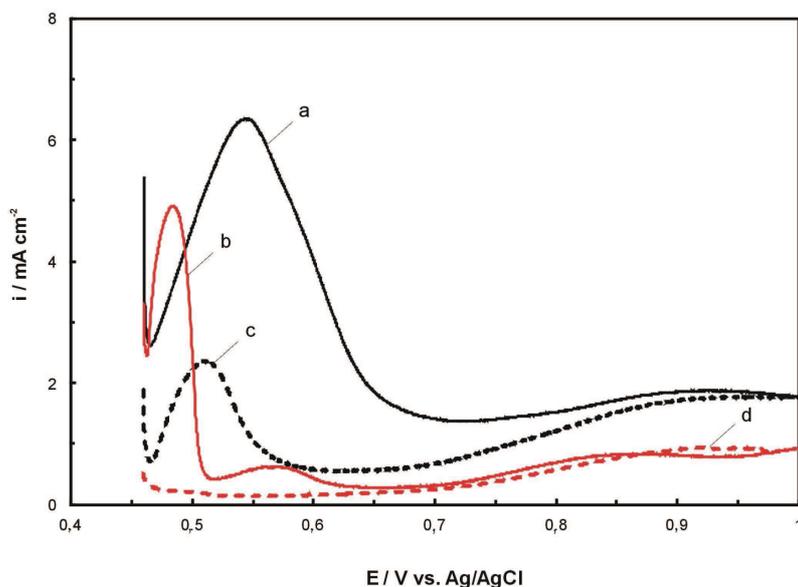


Figura 4.7. Curvas de polarización anódica registradas en 0,5 M Sa a $0,001 \text{ V s}^{-1}$ para electrodos 316L SS / PPy sumergidos durante 5 h en una solución 0,05 M AgNO_3 bajo condiciones de PCA. Las películas fueron formadas a 0,80 a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py durante 600 s (curvas a y b) y 120 s (curvas c y d) y luego fueron cicladas en 0,5 M de Sa (curvas a y c) o en 1 M NaNO_3 (curvas b y d).

De acuerdo a los resultados obtenidos la película que no contiene Sa no incorpora especies de plata cuando el electrodo recubierto se sumerge en una solución de AgNO_3 . Entonces efectivamente el anión tiene un papel fundamental en la inmovilización de las especies de plata dentro del recubrimiento. Es por eso que puede interpretarse que los cationes plata son concentrados en el polímero como resultado de la interacción entre el Sa y la Ag^+ . Al mismo tiempo, los iones NO_3^- del electrolito son incorporados dentro de la matriz polimérica para mantener

Capítulo IV: "Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato"

la electroneutralidad. Puede entonces proponerse que la plata metálica se forma a partir de una reacción redox entre los segmentos del polímero no oxidados y los iones plata^{115,165}. En otras palabras, la función del Sa es concentrar los iones plata en la superficie del PPy que luego interaccionarán con los segmentos no oxidados de polímero.

Con el propósito de verificar la estabilidad de las películas con morfología microtubular y modificadas con Ag, los electrodos recubiertos fueron sumergidos en solución de Ringer durante 24 h. El potencial se mantuvo en 0,38 V durante los primeros 20 minutos y luego descendió a un valor de 0,15 V (Fig. 4.8).

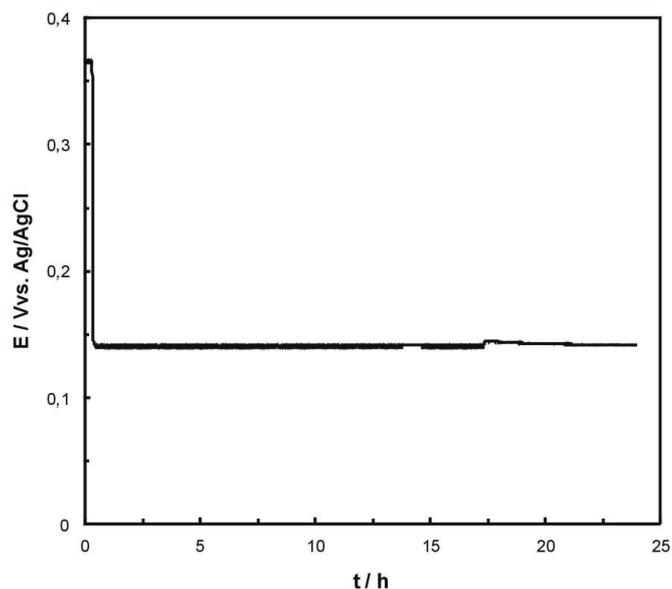


Figura 4.8. PCA en función del tiempo en solución de Ringer para un electrodo 316 L SS / PPy modificado con especies de Ag. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py, luego fue inmersa en 0,05 M AgNO₃ bajo condiciones de PCA.

Capítulo IV: "Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato"

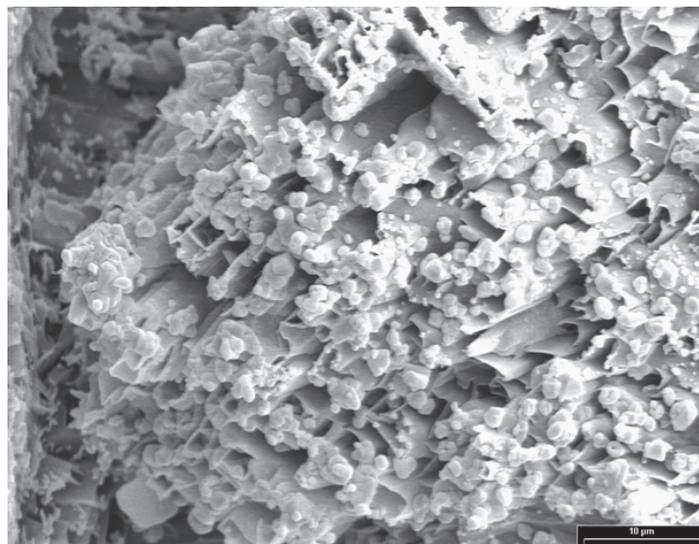


Figura 4.9. Imagen SEM de un electrodo 316L SS / PPy modificado con especies de Ag luego de la inmersión durante 24 h en solución de Ringer bajo condiciones de PCA. La película fue formada potenciales a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py, luego fue inmersa en 0,05 M AgNO_3 bajo condiciones de PCA.

El análisis de la superficie del electrodo recubierto mediante SEM luego de la inmersión en solución de Ringer no muestra signos de corrosión del sustrato, indicando que la película se mantiene inalterada (Fig. 4.9). El análisis a través de EDX de los depósitos que se observan sobre los microtubos dió un valor de 3 para la relación Ag:Cl, indicando que el material está constituido por una mezcla de Ag y AgCl (Fig. 4.10). Estos resultados son consistentes con los obtenidos mediante un análisis XRD, donde el espectro muestra los picos de difracción asociados a Ag ($2\theta = 38,16^\circ$ y $44,33^\circ$) y a AgCl ($2\theta = 27,88^\circ$, $32,28^\circ$ y $46,25^\circ$) (Fig. 4.11). La

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

morfología de los depósitos observados es similar a la obtenida para capas delgadas de AgCl que se formaron sobre diferentes electrodos y que fueron utilizados para la oxidación de H_2O a O_2 ¹⁶⁶. De esta manera, puede proponerse que las partículas de Ag se recubren con AgCl durante la inmersión en solución de Ringer.

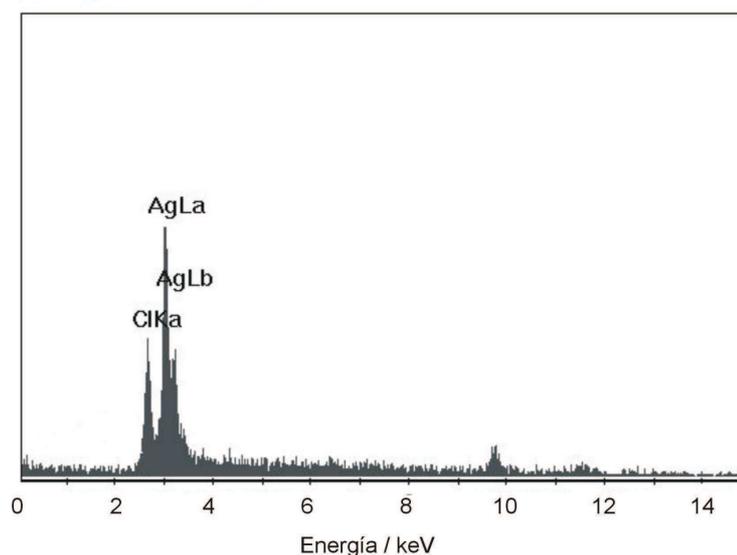


Figura 4.10. Análisis mediante EDX de la superficie de un electrodo 316 L SS / PPy modificado con especies de Ag luego de la inmersión durante 24 h en solución de Ringer bajo condiciones de PCA. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py, luego fue inmersa en una solución 0,05 M AgNO_3 durante 5 h bajo condiciones de PCA.

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

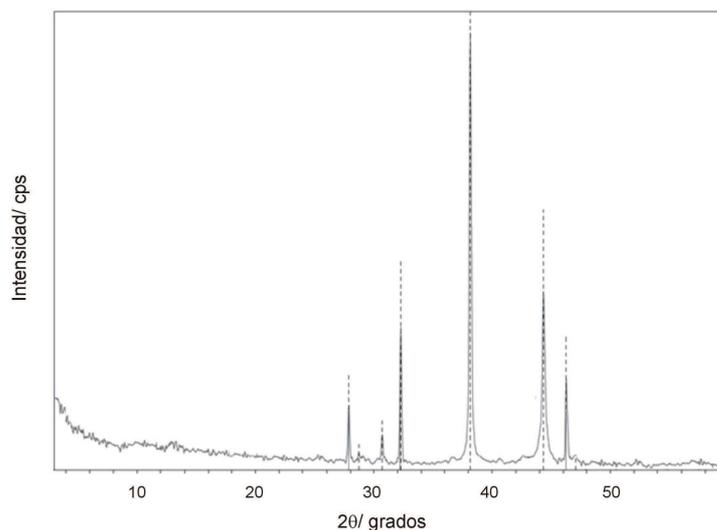


Figura 4.11. Espectro de rayos X de la superficie de un electrodo 316 L SS / PPy modificado con especies de Ag luego de la inmersión durante 24 h en solución de Ringer bajo condiciones de PCA. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s en 0,5 M Sa y 0,25 M Py, luego fue inmersa en una solución 0,05 M AgNO₃ durante 5 h bajo condiciones de PCA.

Por otro lado se investigó la actividad antibacteriana de los recubrimientos de PPy modificados con partículas de plata frente a la bacteria Gram positiva *S. Aureus* a través de la determinación del diámetro de la zona de inhibición alrededor de los electrodos recubiertos. Debido a que se ha demostrado que el propio Sa tiene actividad antibacteriana y su efecto inhibitor es dependiente de la concentración¹⁶⁷, se utilizaron películas de PPy electropolimerizadas potencioestáticamente a 0,8 V a partir de dos concentraciones de Sa, 0,1 y 0,5 M, las cuales no fueron modificadas con especies de Ag. La película de PPy formada

Capítulo IV: "Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato"

en la solución con baja concentración de Sa no inhibe el crecimiento de la bacteria *S. Aureus*, sin embargo se observó una zona de inhibición de 4 mm de diámetro en el caso de la película sintetizada a partir de una solución con alta concentración de Sa.

En la Fig. 4.12 se observa la presencia de los halos que demuestran la liberación de plata en los alrededores de los electrodos. De esta manera se confirma el efecto bactericida de los recubrimientos de PPy modificados con especies de Ag. Además se determina que este efecto es prácticamente independiente del tiempo de inmersión de los electrodos en la solución de AgNO_3 y superior al de aquellas películas que no fueron modificadas con especies de Ag.

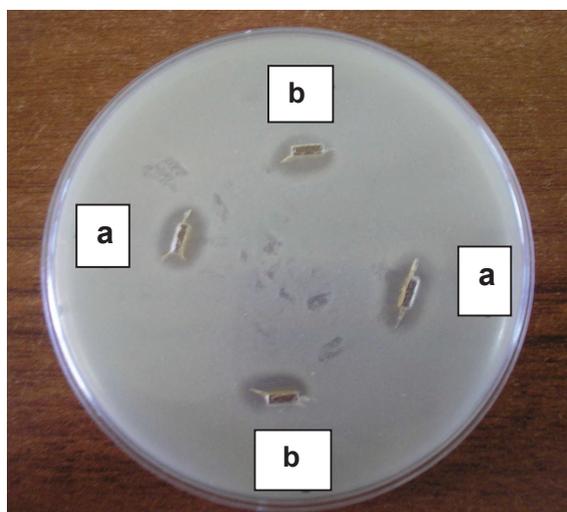


Figura 4.12. Cultivo de la bacteria *S.Aureus* donde fueron colocados los electrodos rectangulares de 316 L SS / PPy modificados con Ag. Las películas fueron formadas potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py, luego fueron inmersas en una solución 0,05 M AgNO_3 durante a) 2 h y b) 5 h bajo condiciones de PCA.

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

En la Tabla 4.1 se presentan los diámetros de los halos de inhibición correspondientes a los electrodos de acero recubiertos con la película de PPy modificada con Ag. El estudio se desarrolló durante cinco días consecutivos y para dos electrodos con diferente tiempo de inmersión en la solución de AgNO_3 . Debido a la forma de los electrodos, se determinaron los diámetros menor y mayor de los halos de inhibición.

Tabla 4.1. Diámetros promedios de las zonas de inhibición de los electrodos rectangulares 316 L SS / PPy modificados con Ag en un medio de cultivo con *Staphylococcus aureus*. Se reemplazó el medio por un cultivo fresco cada 24 h y durante 5 días consecutivos.

		Tiempo de incubación (h)				
		24	48	72	96	120
Dimensiones	Ag-PPy 2 h	13,5-10,0	13,0-9,0	11,5-7,0	10,0-6,5	10,0-6,5
de los halos						
(mm)	Ag-PPy 5 h	13,0-10,0	13,0-9,0	12,0-8,0	10,0-7,0	9,0-6,5

La actividad antibacteriana de las películas de PPy modificadas con plata podría ser explicada por la penetración de los iones Ag^+ y las partículas de plata coloidal a través de las paredes de la célula. Cuando las especies de Ag se

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

combinan con las enzimas en la membrana celular se produce la inhibición de la actividad enzimática y la muerte de la bacteria¹⁶⁸.

La capacidad antibacteriana de estos recubrimientos se determinó renovando diariamente el medio nutritivo donde fueron colocadas las muestras, y los resultados demostraron que las matrices de PPy permiten liberar efectivamente especies de Ag durante al menos 5 días consecutivos. En consecuencia, estos recubrimientos podrían ser muy útiles en aplicaciones biomédicas.

4.3 Resumen

En éste capítulo se demostró que las películas de PPy dopadas con Sa son un sustrato efectivo para la inmovilización de especies de plata. El alto contenido de Sa en los microtubos rectangulares huecos de PPy permite concentrar las especies de Ag⁺ en la superficie del polímero. Luego estos cationes pueden reducirse mientras que simultáneamente segmentos no oxidados del polímero se oxidan. Los resultados indican que no es necesaria la presencia de componentes secundarios que promuevan la reducción de Ag⁺ para que se deposite en la superficie de los microtubos. Las imágenes SEM muestran que los depósitos de Ag presentan una morfología inusual y con una gran área superficial.

Por otro lado, se demostró que las películas de PPy modificadas con Ag son estables en solución de Ringer, indicando que protegen al sustrato frente a la corrosión en presencia de iones agresivos. La gran área específica de las

Capítulo IV: “Inmovilización de plata sobre películas de polipirrol electrosintetizadas a partir de soluciones de salicilato”

películas de PPy modificadas con Ag y el excelente desempeño de los recubrimientos para inhibir la actividad bactericida demuestran que el material es prometedor para aplicaciones biomédicas.



Capítulo V

Corrosión de acero
inoxidable 316 L recubierto
por películas de polipirrol
electrosintetizadas en
presencia de salicilato



Capítulo V

Corrosión del acero inoxidable 316 L recubierto por películas de PPy electrosintetizadas en presencia de salicilato

5.1 Introducción

En el Capítulo III se presentó el estudio sobre la electrosíntesis de películas de PPy sobre acero inoxidable 316 L en presencia de Sa, donde se mostró que los recubrimientos se obtienen con dos morfologías diferentes: una globular, típica del PPy, y otra constituida por microtubos rectangulares huecos. La morfología globular se obtiene cuando el polímero es electrosintetizado empleando una concentración baja de Sa, mientras que los microtubos se forman cuando la concentración de Sa es mayor. Se propuso que cristales de H₂SA, los cuales precipitan sobre la superficie del electrodo como resultado del descenso del pH que acompaña la electrodeposición, actúan como molde para la formación de los microtubos rectangulares huecos.

Como ya se mencionó, existen actualmente numerosos estudios sobre la formación de micro y nanoestructuras de PPy debido a sus aplicaciones en el campo de la biomedicina y en particular como parte de la estructura de dispositivos médicos que tienen la función de almacenar y liberar en el organismo fármacos con actividad terapéutica. De esta manera, es fundamental que el

sustrato metálico donde es electropolimerizado el PPy con estructura microtubular, esté efectivamente protegido y no sufra corrosión. La presencia en el organismo de iones provenientes de la disolución del sustrato metálico como el cromo, el níquel y el hierro, tiene un efecto negativo ocasionando consecuencias severas en la salud⁸⁻¹⁰.

Por otro lado, el PPy es investigado por la capacidad de actuar como recubrimiento para la protección anticorrosiva de metales debido a que ayuda a estabilizar la capa pasiva del óxido como resultado de la cupla galvánica que forman la película y el sustrato metálico. Si los aniones incorporados en la matriz polimérica durante la electrosíntesis son inhibidores, se espera una mejora en la protección del metal frente a la corrosión, debido a que habitualmente estos aniones dopantes son liberados durante la reducción del polímero.

En este Capítulo se presentan los resultados del estudio de la corrosión del acero inoxidable 316 L recubierto por películas simples y por bicapas de PPy electrosintetizadas en presencia de Sa.

5.2 Resultados

5.2.1 Electropolimerización de películas simples de PPy

Las películas fueron electrosintetizadas a 0,80 V a partir de soluciones 0,1 M y 0,5 M Sa en presencia de 0,25 M Py. Para una mejor interpretación de los resultados se nombrarán como PPy_{0,1Sa} y PPy_{0,5Sa}, respectivamente. La carga del

proceso de electropolimerización fue aproximadamente 10 C/cm^2 para ambos recubrimientos y bajo estas condiciones se obtuvieron películas muy adherentes. Si se asume que el espesor de la película es de $1 \mu\text{m}$ para una carga de electropolimerización de $0,4 \text{ C cm}^{-2}$ se puede estimar que el espesor del polímero es aproximadamente de $25 \mu\text{m}^{169}$.

Los recubrimientos con morfología granular se obtuvieron a partir de la solución con menor concentración de Sa, mientras que los recubrimientos con morfología microtubular fueron generados a partir de la solución con mayor concentración de Sa.

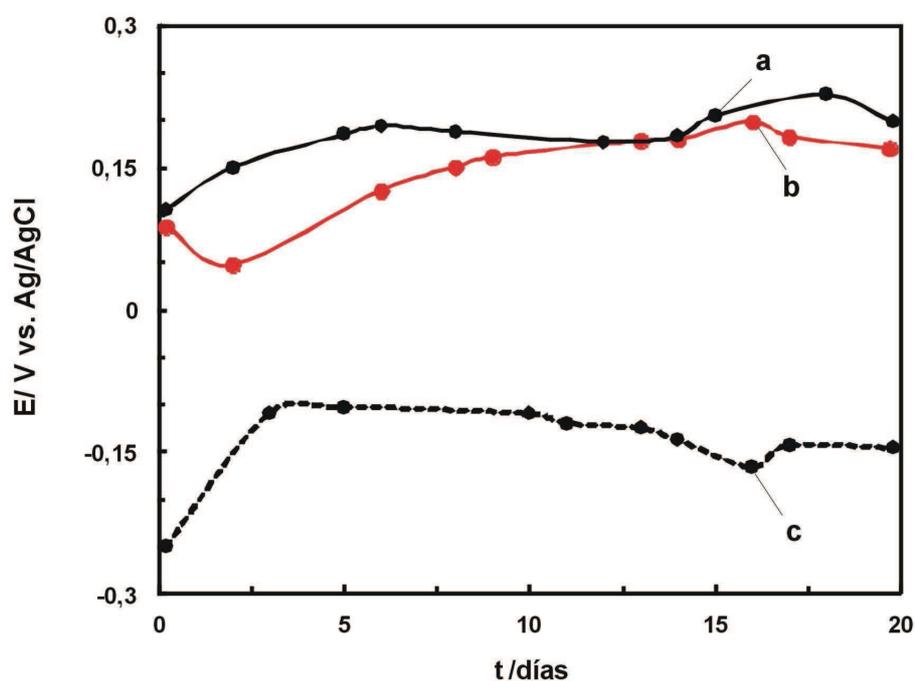


Figura 5.1. PCA en función del tiempo en una solución 0,15 M NaCl para un electrodo 316 L SS recubierto con: PPy_{0,1}Sa (curva a) y PPy_{0,5}Sa (curva b). También se incluye la dependencia para el electrodo sin recubrir (curva c).

Con el fin de evaluar el grado de protección que confieren los recubrimientos frente al proceso de corrosión, se llevaron a cabo mediciones de la variación del PCA con el tiempo. La Fig. 5.1 muestra las curvas obtenidas para ambos sustratos recubiertos por las películas cuando fueron sumergidos en una solución 0,15 M NaCl durante 20 días. Con propósitos comparativos también se muestra en la figura la respuesta del electrodo sin recubrir. La presencia de las películas provoca un corrimiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos que se mantiene incluso después de 20 días de inmersión. Esta respuesta demuestra que los polímeros son recubrimientos capaces de proteger al acero inoxidable 316 L frente a la corrosión en las soluciones de cloruro consideradas. Luego de esta experiencia las soluciones de cloruro fueron analizadas con el fin de determinar la concentración de iones disueltos. Las concentraciones de Fe, Ni y Cr fueron todas menores que 0,1 mg/L. En cambio la cantidad liberada de Fe, Ni y Cr en el caso del acero sin recubrir y bajo las mismas condiciones experimentales fue de 1,20, 1,12 and 1,09 mg/L, respectivamente. Los resultados corroboran que la presencia de los recubrimientos reduce sustancialmente la corrosión del sustrato.

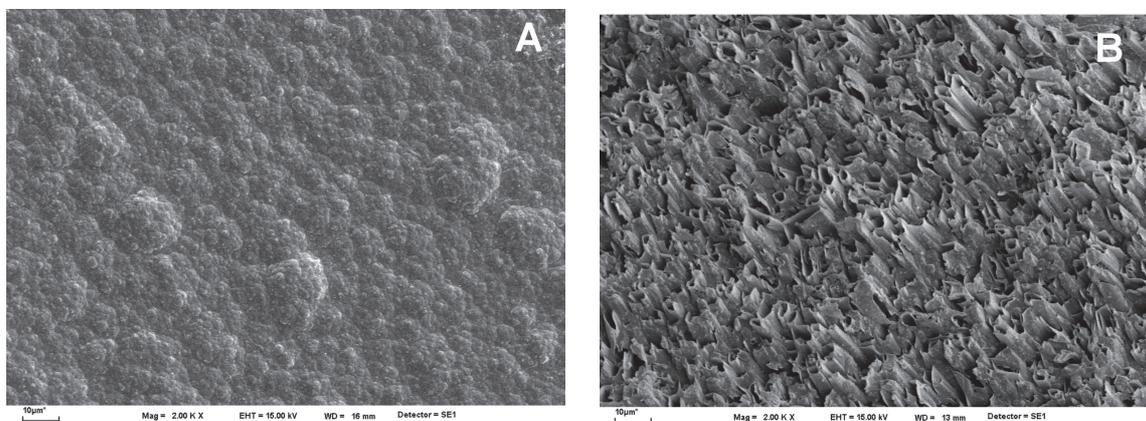


Figura 5.2. Imágenes SEM del electrodo 316L SS recubierto con (A) $PPy_{0,1Sa}$ y (B) $PPy_{0,5Sa}$, obtenidas luego de 20 días de inmersión a PCA en una solución 0,15 M NaCl.

El análisis mediante SEM de los electrodos recubiertos con las películas de PPy luego de estar sumergidos 20 días a PCA en una solución 0,15 NaCl se presentan en la Fig. 5.2. En la imagen que corresponde a $PPy_{0,1Sa}$ (Fig. 5.2 A) se puede observar la estructura globular típica del PPy sin signos visibles de deterioro. La imagen de la película $PPy_{0,5Sa}$ (Fig. 5.2B) muestra que los microtubos de PPy de sección rectangular permanecen intactos, excepto que algunos presentan algunas puntas dañadas. Por lo tanto, no se observan signos de corrosión en el sustrato.

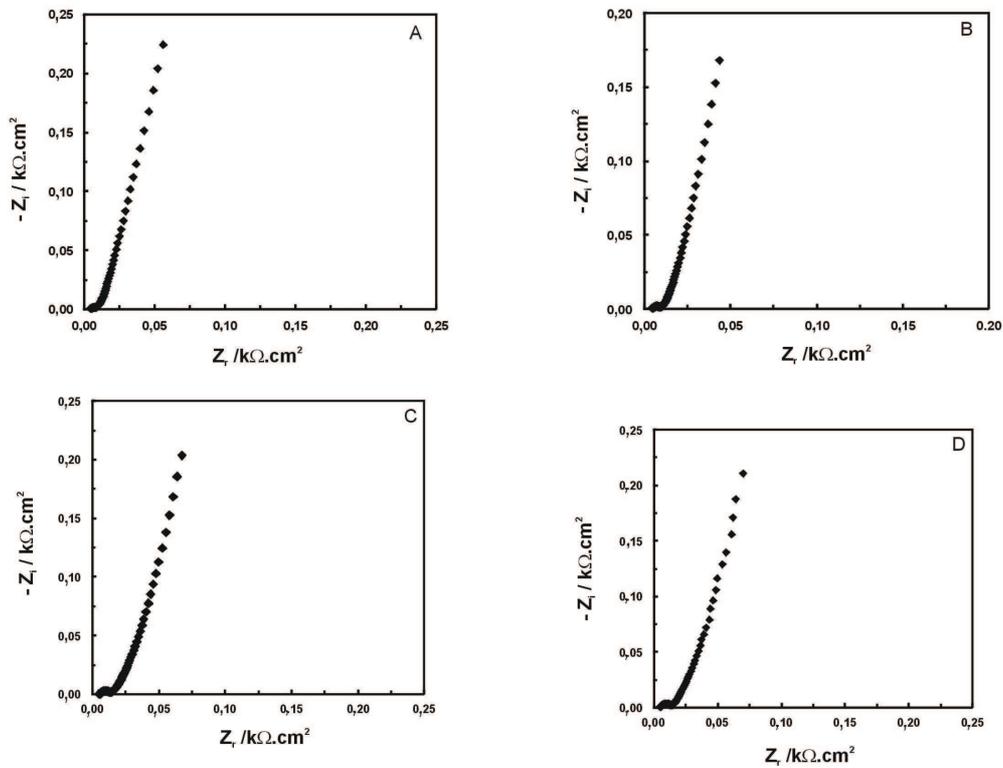


Figura 5.3. Diagramas de Nyquist registrados a PCA en una solución 0,15 M NaCl de un electrodo 316 L SS recubierto con $\text{PPY}_{0,1\text{Sa}}$ luego de (A) 1; (B) 8; (C) 13 y (D) 20 días de inmersión

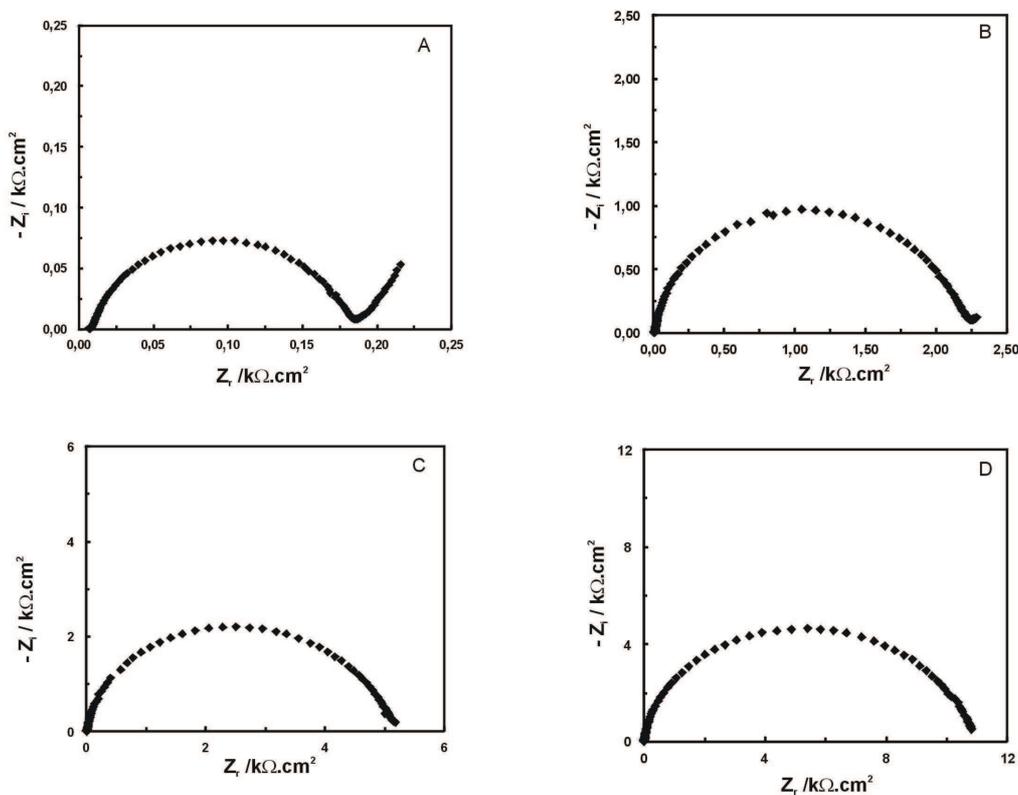


Figura 5.4. Diagramas de Nyquist registrados a PCA en una solución 0,15 M NaCl para un electrodo 316 L SS recubierto con PPy_{0,5Sa} luego de (A) 1; (B) 8; (C) 13 y (D) 20 días de inmersión.

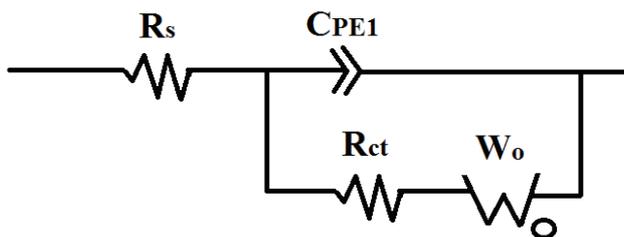


Figura 5.5. Circuito equivalente propuesto para simular los resultados de EIS de los electrodos recubiertos

Con el fin de obtener mayor información sobre la capacidad protectora de los recubrimientos, se realizaron estudios mediante EIS en una solución 0,15 M NaCl. En la Fig. 5.3 y 5.4 se presentan los diagramas de Nyquist registrados durante la inmersión de los electrodos a PCA. La respuesta es un semicírculo a altas frecuencias mientras que a bajas frecuencias la respuesta es lineal. La interpretación de los resultados fue llevada a cabo mediante la simulación de los datos experimentales. Para ellos se utilizó un circuito equivalente que se presenta en la Fig. 5.5, el cual fue propuesto por Koene *et al.*¹⁴⁹. El modelo asume que el proceso de reducción de la película promueve la oxidación del sustrato. A continuación se describen los elementos que constituyen el circuito equivalente donde: R_S representa la resistencia de la solución, R_{CT} es la resistencia a la transferencia de carga de la reacción redox del polímero y Z_{CPE} está asociado con la capacitancia no ideal de la doble capa en la interfase PPy/solución y se define como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (5.1)$$

donde j es la unidad imaginaria, n proporciona información acerca del grado de no idealidad en el comportamiento de la impedancia y Y_0 es una constante con dimensiones de $Fcm^{-2} s^{n-1}$. Finalmente, W_0 es la impedancia de Warburg de longitud finita que es tomada en cuenta para el proceso de difusión a través de la película y puede ser expresada como:

$$W_0 = R_w \frac{\coth(j\omega s)^\alpha}{(j\omega s)^\alpha} \quad (5.2)$$

R_w representa la resistencia a la difusión y $s = \lambda^2/D$, donde λ es el espesor efectivo de difusión y D es el coeficiente de difusión efectivo de las especies involucradas. Los resultados de la simulación de los datos experimentales son presentados en la Tabla 5.1 y los errores correspondientes al ajuste son menores al 3 % para todos los parámetros.

En el caso de $PPy_{0,1Sa}$ el R_{CT} aumenta lentamente con el tiempo de exposición. En cambio, la respuesta para $PPy_{0,5Sa}$ presenta un notable incremento con el tiempo en el valor de R_{CT} . Este comportamiento puede estar relacionado con la reducción del PPy y en consecuencia la pérdida de sitios disponibles para la transferencia de carga en la interfase polímero/solución, lo que implica que la velocidad de reacción del proceso redox del polímero disminuye con el tiempo probablemente debido a la pérdida de conductividad de la película.

Tabla 5.1. Valores de los parámetros del circuito equivalente obtenidos a partir de la simulación de los datos experimentales.

	t / días	R_s / Ω cm²	Y₀/ μF cm⁻²	n	R_{CT} / Ω cm²	R_w / Ω cm²	s / s	α
PPy_{0,1Sa}	1	5,074	2,96 E-4	0,805	2,70	9,15	0,495	0,420
	8	5,21	2,40 E-4	0,810	2,79	8,86	0,535	0,426
	13	5,235	1,62 E-4	0,855	3,32	10,3	0,576	0,421
	20	5,617	7,9 E-9	0,910	5,97	20,07	0,850	0,404
PPy_{0,5Sa}	1	8,284	7,03 E-5	0,851	173,6	9	0,850	0,315
	8	10,21	3,91 E-5	0,896	2218	0,001	2,5 E-6	0,372
	13	11,13	3,63 E-5	0,903	5100	8 E-6	1E-8	0,395
	20	11,48	3,51 E-5	0,902	10834	1 E-9	3 E-9	0,586

Por otro lado los datos indican que la respuesta del electrodo recubierto con PPy_{0,1Sa}, es controlada por la impedancia difusional mientras que para el PPy_{0,5Sa}, la contribución del proceso difusional a la impedancia total disminuye con el tiempo. Una transición de la impedancia desde un comportamiento de Warburg de longitud finita a un comportamiento de Warburg de longitud seminfinita puede ser explicada a partir del reemplazo de la difusión iónica en la solución por la difusión a través del recubrimiento de PPy, lo que estaría indicando que las especies corrosivas pueden penetrar la película y alcanzar el sustrato¹⁴⁹. Los resultados anteriores indican que esta transición no ocurre en el acero recubierto con

PPy_{0,1Sa}, dejando en evidencia la alta estabilidad de la película. En consecuencia y tomando en cuenta la variación del PCA con el tiempo, el circuito equivalente es un modelo apropiado para describir la respuesta de la impedancia. Los resultados de EIS indican que aunque ambas películas son capaces de proteger al acero inoxidable 316 L frente a la corrosión, el PPy_{0,1Sa} brinda un grado mayor de protección que el PPy_{0,5Sa}.

Para verificar el grado de protección alcanzado, los electrodos recubiertos con PPy_{0,1Sa} o PPy_{0,5Sa} fueron polarizados a 0,60 V, un potencial más positivo que el correspondiente al potencial de picado del acero sin cubrir. En el caso de PPy_{0,1Sa} la corriente permanece baja incluso luego de 6 horas de polarización. En cambio para PPy_{0,5Sa} la corriente aumenta después de 200 minutos de polarización aproximadamente indicando el comienzo de la corrosión por picado, lo cual se comprobó a través de la observación de la superficie de la muestra luego de la experiencia. Estos resultados pueden explicarse considerando la alta porosidad del recubrimiento constituido por los microtubos huecos, permitiendo que los iones Cl⁻ difundan con facilidad a través de la película y de esta manera alcancen al sustrato metálico.

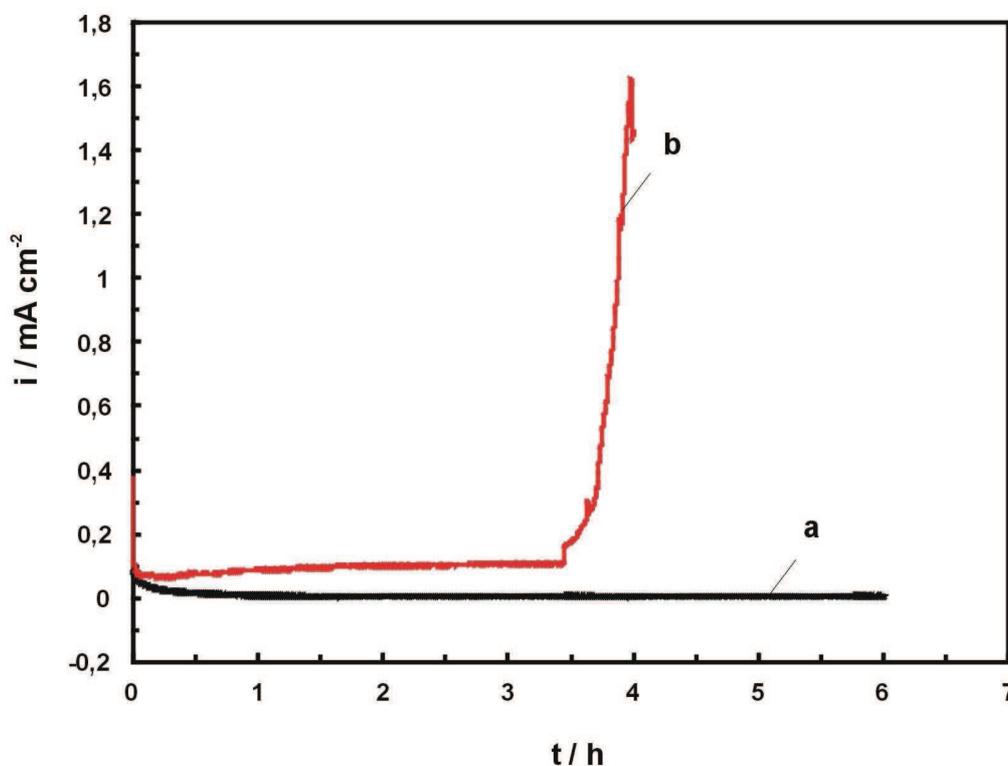


Figura 5.6. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 0,60 V en una solución 0,15 M NaCl para un electrodo 316 L SS recubierto con: (a) PPy_{0,1Sa} y (b) PPy_{0,5Sa}.

5.2.2 Bicapas de polipirrol

Con la finalidad de combinar las mejores propiedades de las películas, es decir la morfología microtubular de PPy_{0,5Sa} y la buena protección frente a la corrosión de la película PPy_{0,1Sa}, se decidió formar una bicapa constituida por ambos polímeros. En primera instancia se electrodepositó una película interna de PPy_{0,1Sa} y a continuación una película externa de PPy_{0,5Sa}. Ambas películas fueron electrosintetizadas bajo las condiciones descritas anteriormente excepto que las cargas de formación fueron 10 C cm⁻² y 2 C cm⁻² para PPy_{0,1Sa} y PPy_{0,5Sa}

respectivamente. El espesor estimado para la película externa fue de 5 μm . El primer depósito es lo suficientemente conductor como para permitir la deposición de la segunda película. Por otro lado el resultado confirma lo mencionado previamente: la formación de los microtubos es independiente de la naturaleza del sustrato donde se lleve a cabo la electrosíntesis.

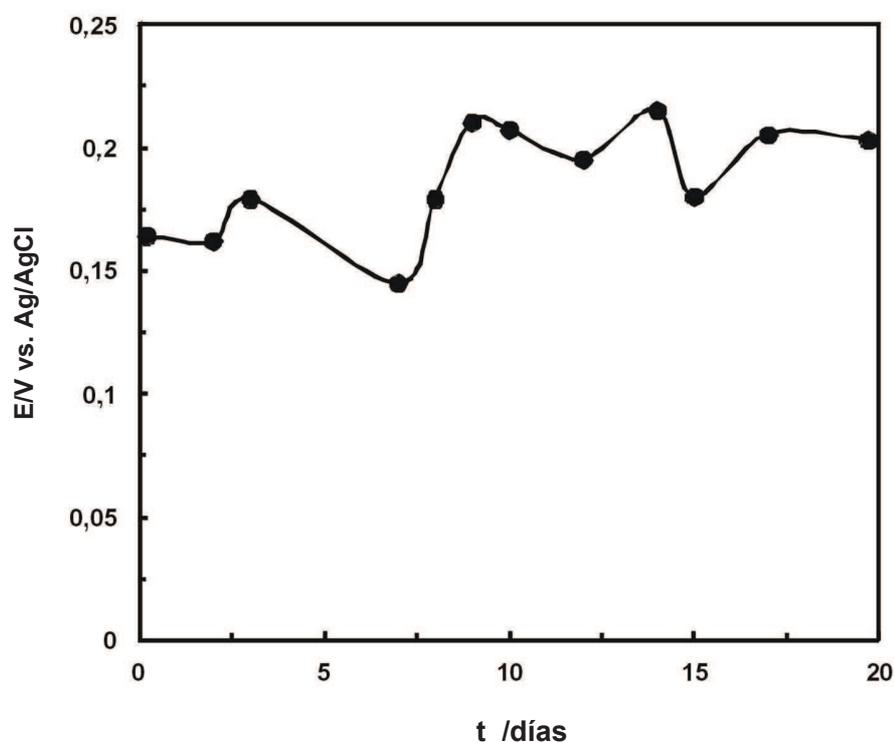


Figura 5.7. PCA en función del tiempo en una solución 0,15 M de NaCl para un electrodo 316 L SS recubierto con la bicapa de PPy constituida por una película interna de PPy_{0,1Sa} y película externa de PPy_{0,5Sa}.

El PCA medido para el electrodo de acero inoxidable recubierto con la bicapa en una solución 0,15 M NaCl durante 20 días permanece alrededor de 0,2 V vs. Ag/AgCl (Fig. 5.7) el cual es más positivo que el potencial de corrosión del

acero sin recubrir. Luego de la experiencia la película no presenta signos de deterioro, indicando que se mantiene estable y que protege al sustrato incluso después de 20 días de inmersión. Por otra parte, las cantidades liberadas de Fe, Ni y Cr durante el tiempo que duró la experiencia fueron todas menores a 0,10 mg/L.

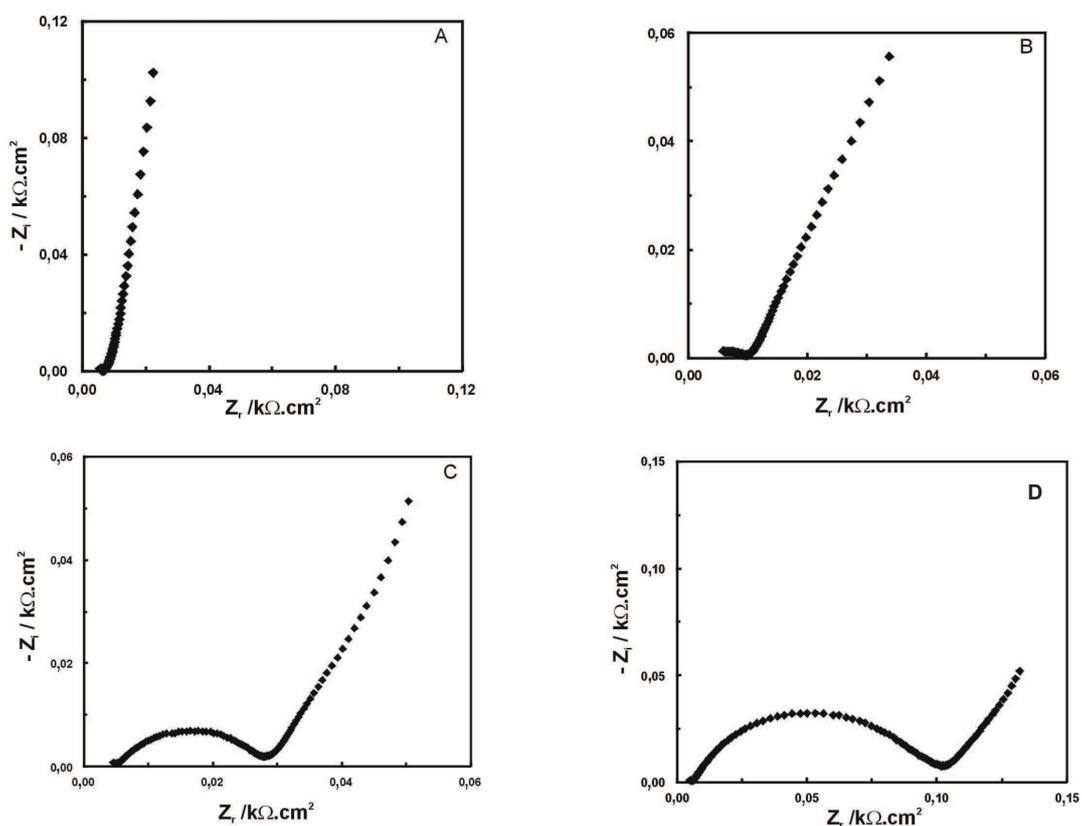


Figura 5.8. Diagramas de Nyquist registrados a PCA en una solución 0,15 M NaCl para un electrodo 316 L SS recubierto con la bicapa de PPy luego de:(A) 1; (B) 8; (C) 13 y (D) 20 días de inmersión. La bicapa estaba formada por una película interna de PPy_{0,1Sa} y película externa de PPy_{0,5Sa}.

Por otro lado, en la Fig. 5.8 se muestra el espectro EIS del electrodo recubierto por una bicapa, sumergido en una solución de cloruro para diferentes tiempos de inmersión. Al principio el diagrama tiene una semejanza con el obtenido para $PPy_{0,1Sa}$, es decir se registra un pequeño semicírculo a altas frecuencias seguido de una línea recta a bajas frecuencias. Pero en el caso de la bicapa, el diámetro del semicírculo aumenta con el tiempo, como se observó anteriormente para $PPy_{0,5Sa}$. Los valores obtenidos a partir de la simulación de los datos experimentales utilizando nuevamente el circuito equivalente presentado en la Fig. 5.5, son informados en la Tabla 5.2. El aumento de R_{CT} durante la inmersión indicaría que la reacción redox del polímero no se produce lo suficientemente rápido como para mantener el estado pasivo del acero. De todos modos los valores de R_{CT} son considerablemente menores que aquellos obtenidos para $PPy_{0,5Sa}$. Por otro lado, el proceso difusional a través de la película contribuye a la impedancia total incluso para períodos de inmersión largos. Los valores de EIS sugieren que la bicapa brinda una protección frente a la corrosión levemente menor que $PPy_{0,1Sa}$.

Tabla 5.2. Valores de los parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante el mejor ajuste de los datos de impedancia.

	t / días	R _s / Ω cm ²	Y ₀ / μF cm ⁻²	n	R _{CT} / Ω cm ²	R _w / Ω cm ²	s / s	α
	1	5,29	4 E-6	0,93	1,13	4,57	0,463	0,463
Bicapa	8	4,21	2,70 E-4	0,51	5,34	3,43	0,331	0,372
	13	4,98	2,3 E-4	0,65	23,5	0,09	1,1 E-3	0,35
	20	6,26	1,2 E-4	0,74	91,9	10,4	0,98	0,31

Continuando con el estudio del grado de protección que brinda la bicapa, se llevó a cabo la polarización potencioestática a 0,6 V en una solución 0,15 M NaCl. La curva cronoamperométrica muestra corrientes muy bajas indicando que los aniones cloruro no atraviesan la película (Fig. 5.9). Además, no se detectaron cambios en la superficie del polímero después de la polarización lo que permite concluir que la corrosión por picado no tuvo lugar. En consecuencia no existen diferencias notables entre el comportamiento de la bicapa y PPy_{0,1Sa}.

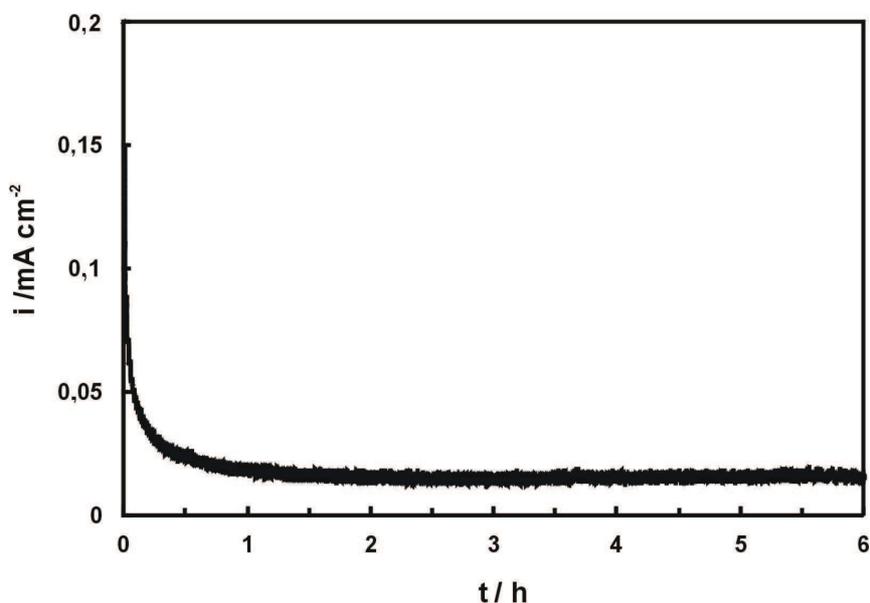


Figura 5.9. Curva cronoamperométrica obtenida a 0,60 V en una solución 0,15 M NaCl para un electrodo 316 L SS recubierto por una bicapa constituida por una película interna de $\text{PPy}_{0,1\text{Sa}}$ y película externa de $\text{PPy}_{0,5\text{Sa}}$.

5.3 Resumen

Los resultados indican que las dos películas simples permanecen estables y protegen al sustrato durante 20 días en solución de cloruro bajo condiciones de PCA. En este periodo se observó para ambos casos que la cantidad de iones liberados provenientes de la disolución del sustrato disminuye notablemente en comparación con el electrodo sin recubrir. Además las micrografías SEM no mostraron ningún signo de deterioro luego de la inmersión a PCA. Las respuestas de EIS y la polarización a 0,6 V muestran que la película con morfología granular es más protectora que la película con morfología microtubular. Estos resultados pueden ser explicados considerando que la película $\text{PPy}_{0,5\text{Sa}}$ es más porosa que la

película $PPy_{0,1Sa}$ debido a que está constituida por microtubos huecos. La difusión de Cl^- tiene lugar a través de los poros y alcanzan con menos dificultad la superficie metálica.

Con el propósito de lograr un recubrimiento que tenga la morfología microtubular y que a su vez presente una mayor capacidad de protección frente a la corrosión se propone la formación de una bicapa constituida por una película interna con $PPy_{0,1Sa}$ y una película externa con $PPy_{0,5Sa}$. La protección anticorrosiva fue excelente, aunque en comparación con $PPy_{0,1Sa}$ fue levemente inferior. Este recubrimiento luego de un periodo largo de exposición en soluciones de cloruro permanece estable, adherente y protege al sustrato frente a la corrosión.



Capítulo VI

Electrosíntesis de películas
de polipirrol sobre acero
inoxidable 316 L en
presencia de nitrato y
molibdato



Capítulo VI

Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato

6.1 Introducción

Muchas propiedades de los polímeros conductores pueden ser controladas variando las características del dopante empleado. Se ha reportado la electrosíntesis de películas de PPy sobre aluminio en presencia de iones nitrato y molibdato, donde los depósitos además de ser adherentes presentaron buenas propiedades anticorrosivas⁹³.

El molibdato fue utilizado como inhibidor de la corrosión del hierro y aceros inoxidables en un amplio intervalo de temperaturas y pH^{18,19}. Este anión tiene influencia sobre las características de la capa pasiva y la iniciación de la corrosión por picado del acero inoxidable 316 L. Por otro lado, también el NO_3^- tiene efecto sobre la inhibición de la corrosión por picado del acero en presencia de iones cloruro²⁰.

A continuación se presenta el estudio de la electrosíntesis de PPy sobre acero inoxidable 316L a partir de una solución de nitrato y molibdato.

6.2 Resultados

6.2.1 Electrosíntesis de PPy

6.2.1.1 Polimerización potenciodinámica

En la Fig. 6.1 se muestran los voltamperogramas obtenidos para el 316 L SS entre -1,2 V y 1,2 V a partir de una solución 0,35 M NO_3^- y 0,12 M MoO_4^{2-} , a pH 8 y a pH 12, en ausencia del monómero.

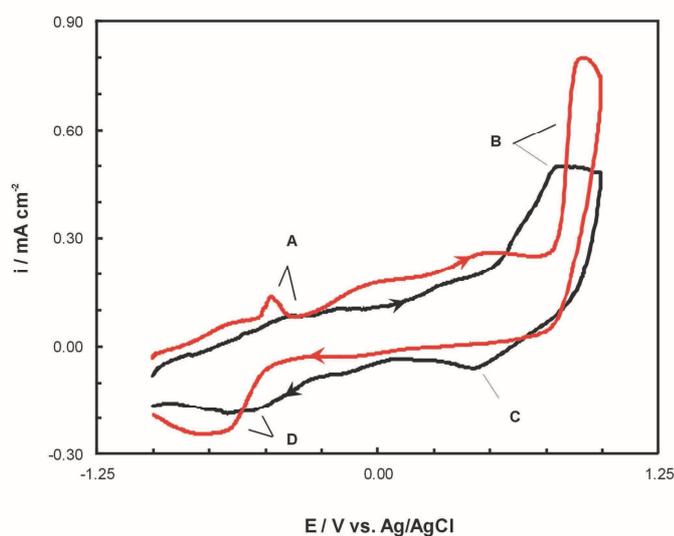


Figura 6.1. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo 316 L SS a partir de una solución 0,35M NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} de pH 8 (curva a) y a pH 12 (curva b). Velocidad de barrido: 0,05 V s⁻¹. En la figura se grafica el ciclo número 1.

El primer barrido anódico presenta picos en la región activa (pico A) y en la transpasaiva (pico B), tanto en la solución neutra¹⁷⁰ como en la solución alcalina¹⁷¹. En la zona de potenciales más positivos ocurren los procesos de óxido-reducción

Capítulo VI: "Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato"

correspondientes a Fe/Fe(II) y Fe (II)/Fe₃O₄. A potenciales más positivos (pico B) la densidad de corriente aumenta nuevamente debido a las reacciones asociadas con los pares redox Cr (III)/Cr (VI) y Ni (II)/Ni (III). El desprendimiento de oxígeno también contribuye a la corriente anódica en este intervalo de potencial. Los picos catódicos observados durante el barrido reverso son atribuidos a la reducción de las especies de Cr (VI) (pico C) y Fe (III) (pico D).

De acuerdo a lo que predice el diagrama de Pourbaix del molibdeno, a pH 12 la especie predominante es MoO₄²⁻, mientras que en la solución aproximadamente neutra lo son las especies Mo⁶⁺ y Mo⁴⁺¹⁷². Considerando la alta concentración de MoO₄²⁻ empleada, la fracción de molibdeno como Mo⁴⁺ disminuye debido a su solubilidad¹⁷³. Entonces, para ambos valores de pH la especie predominante es MoO₄²⁻.

En la Fig. 6.2 se presentan las curvas potenciodinámicas obtenidas para el acero 316 L en soluciones que contienen 0,35 M NO₃⁻ + 0,12 M MoO₄²⁻ y 0,5 M Py, a pH 8 y a pH 12. Se observa un aumento de corriente a 0,77 V (pH 8) y a 0,80 V (pH 12) asociado con la oxidación del Py sobre la superficie del acero.

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 y aparecen picos debido al proceso de oxidación-reducción del polímero depositado. Después del ciclado se observó sobre la superficie del electrodo la película de polímero.

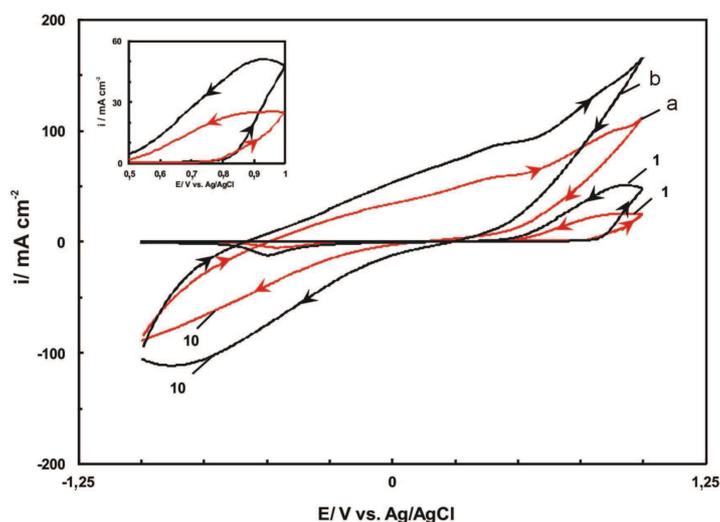


Figura 6.2. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de acero inoxidable 316 L a partir de una solución $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$ conteniendo $0,5 \text{ M}$ de Py de pH 8 (curva a) y de pH 12 (curva b). Velocidad de barrido: $0,05 \text{ V s}^{-1}$. El número de ciclo se indica en la figura. La figura insertada es una imagen ampliada de los primeros ciclos.

6.2.1.2 Polimerización potencioestática

La Fig. 6.3 muestra los transientes obtenidos para electrodos de acero inoxidable 316 L en soluciones de NO_3^- y MoO_4^{2-} con y sin Py, para distintos valores de pH, a un potencial constante de $0,80 \text{ V}$. Las curvas cronoamperométricas en ausencia del monómero obtenidas a diferente pH muestran una caída continua de corriente asociada al crecimiento del óxido.

En cambio, en presencia de Py los transitorios obtenidos a pH 8 y pH 12 muestran un incremento similar en la densidad de corriente. Al finalizar la

experiencia se observó la formación de películas oscuras y homogéneas. También se obtuvieron galvanostáticamente películas homogéneas y gruesas de PPy aplicando una densidad de corriente de 1 mA cm^{-2} .

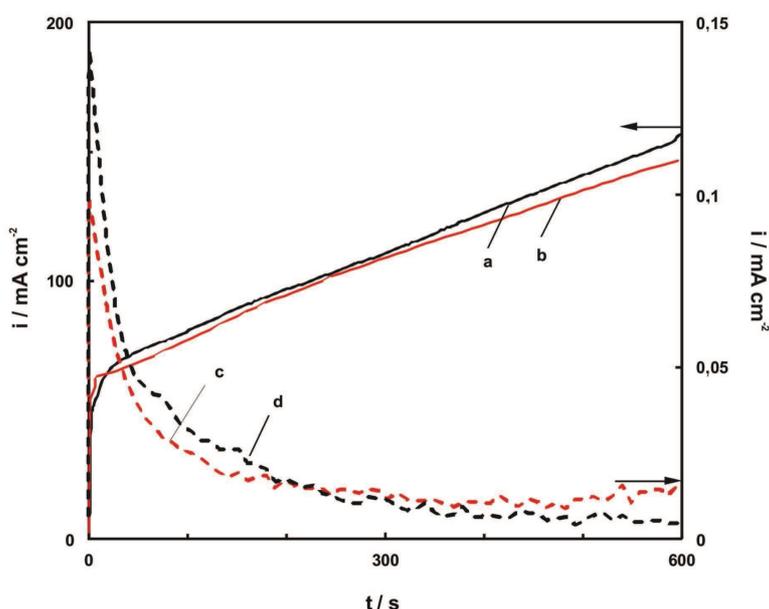


Figura 6.3. Curvas cronoamperométricas obtenidas para el electrodo 316 L SS a partir de una solución $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$ conteniendo $0,5 \text{ M Py}$ de pH 8 (curva a) y de pH 12 (curva b), en respuesta a un escalón de potencial desde 0 a $0,80 \text{ V}$. También se incluyen las curvas cronoamperométricas obtenidas en la misma solución sin Py de pH 8 (curva c) y de pH 12 (curva d), en respuesta al mismo escalón de potencial.

Con fines comparativos se electrosintetizaron películas de PPy en soluciones neutras sólo con molibdato o nitrato, empleando la misma carga de electropolimerización correspondiente al proceso realizado en presencia de ambos iones. En primera instancia, la concentración empleada para el polímero

sintetizado en presencia de molibdato fue de 0,12 M, sin embargo no se logró la electrosíntesis de PPy, entonces se intentó con una concentración menor. Cuando la concentración de molibdato fue 0,05 M se obtuvo un depósito negro sobre la superficie del sustrato demostrando que a esta concentración efectivamente se logra la electrosíntesis el PPy. Este resultado está relacionado con el carácter nucleofílico del molibdato. Considerando la electrodeposición de PPy sobre acero inoxidable 316 L a partir de una solución de nitrato y molibdato, para una concentración fija de nitrato, el agregado de molibdato causa primero un aumento de la cantidad de polímero sintetizado y posteriormente una disminución ¹⁰³. Esto es consecuencia del carácter nucleofílico del molibdato que ataca al catión radical durante la electropolimerización.

6.3 Caracterización de las películas formadas

Las películas de PPy electrosintetizadas en diferentes electrolitos y mediante las diferentes técnicas antes mencionadas fueron sometidas a un ensayo de adherencia con una cinta adhesiva 3 M. El tiempo de electropolimerización se ajustó con la finalidad de tener siempre la misma densidad carga de electropolimerización (55 C cm^{-2}) para todas las películas. Se comprobó que los recubrimientos obtenidos galvanostática o potenciodinámicamente, no son adherentes independientemente de la solución de electropolimerización utilizada.

Capítulo VI: "Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato"

Las películas sintetizadas en presencia de molibdato fueron poco adherentes, pudiendo ser despegadas prácticamente en su totalidad mediante la cinta. 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. Sin embargo se observó una fuerte adherencia del PPy formado en presencia de nitrato y molibdato tanto a pH 8 como a pH 12, y las películas sólo pudieron ser removidas a través de pulido mecánico. Esta diferencia puede ser atribuida a la composición química de la capa de óxido que recubre al sustrato cuando se electropolimeriza en presencia de los dos aniones. El molibdeno se incorpora a la capa pasiva de las aleaciones Fe-Cr y aceros inoxidables cuando las películas son formadas en soluciones que contienen molibdato³. Este óxido puede proporcionar sitios de nucleación favorables para el crecimiento del PPy. En el caso del recubrimiento obtenido a partir de la solución que contenía solo molibdato, la escasa adherencia puede ser explicada considerando que la velocidad de nucleación durante la electropolimerización disminuye debido a la menor concentración de pirrol disponible para la electropolimerización¹⁷³.

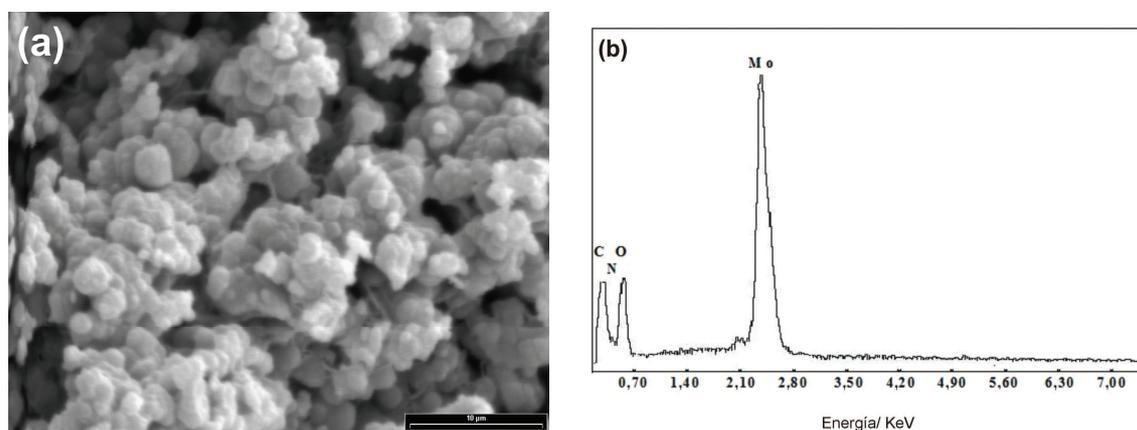


Figura 6.4. Imagen SEM (a) y análisis mediante EDX (b) de un electrodo de 316 L SS recubierto con una película de PPy. La película se formó potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,35 M NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} conteniendo 0,5 M Py de pH 8.

El análisis mediante SEM de la morfología del depósito electrosintetizado en presencia de ambos iones y a pH 8, muestra la formación de granos pequeños (Fig. 6.4 a). Mediante la misma técnica se determinó que el espesor de la película es de 45 μm . El análisis del depósito mediante EDX presenta la señal de Mo (Fig. 6.4 b) lo cual indica que el molibdato es incorporado dentro de la matriz del polímero como contraión. El espectro no presenta el pico del Fe indicando la formación de una película gruesa y homogénea.

6.4 Comportamiento redox

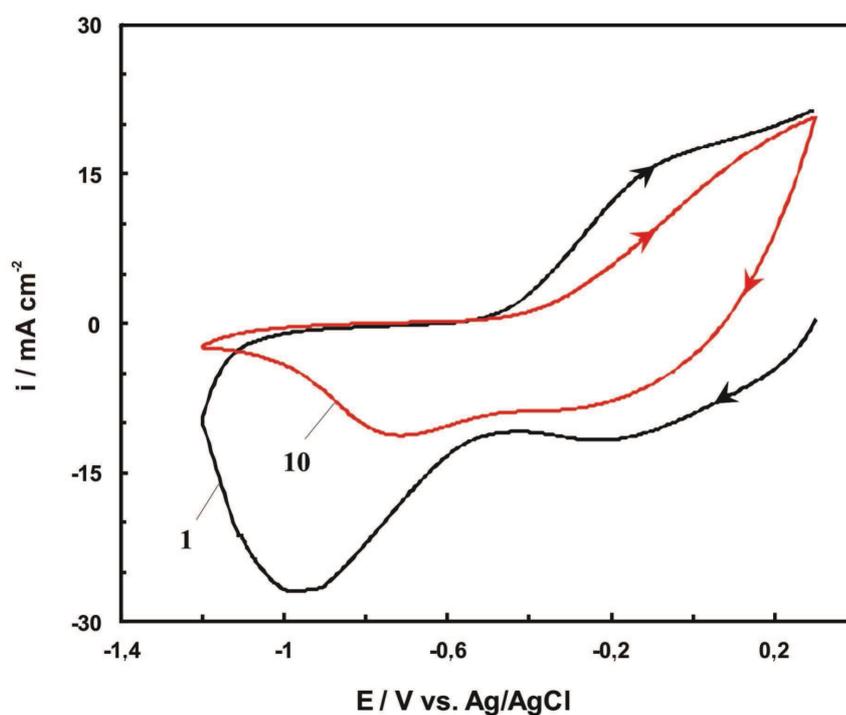


Figura 6.5. Voltamperograma obtenido con un electrodo de acero inoxidable 316 L recubierto con una película de PPy a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en $0,15 \text{ M NaCl}$. La película fue formada potencioestáticamente a $0,80 \text{ V}$ durante 60 s a partir de una solución $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$ conteniendo $0,5 \text{ M Py}$ de $\text{pH } 8$. Potencial inicial: $0,3 \text{ V}$. El número de ciclo se indica en la figura.

Con el objeto de poder observar con claridad los picos redox del polímero se formaron películas de PPy en presencia de ambos iones empleando bajas cargas de electropolimerización. En la Fig. 6.5 se presenta la voltametría cíclica realizada en una solución $0,15 \text{ M}$ de NaCl . La respuesta de la corriente está

caracterizada por dos picos catódicos. El que se encuentra a potenciales más positivos se asigna a la incorporación de aniones pequeños a la matriz polimérica (NO_3^- en este caso)¹⁴³. Mientras que el pico de reducción a potenciales más negativos se atribuye a la incorporación de cationes para la compensación de cargas del polímero (Na^+ en este caso). La incorporación del catión durante la reducción electroquímica del polímero puede ser explicada considerando que el molibdato tiene mayor dificultad para abandonar el polímero.

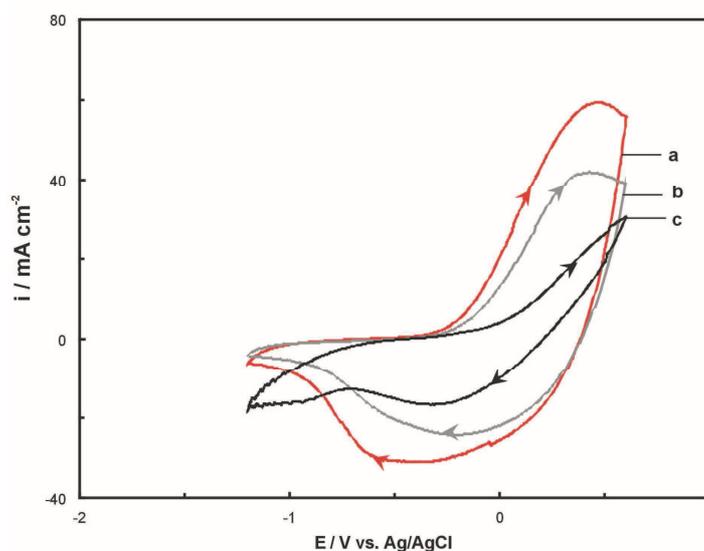


Figura 6.6. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de 316L SS/PPy a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en una solución: (a) $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$ de pH 12; (b) $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$ de pH 8 y (c) $0,1 \text{ M HNO}_3$. La película fue formada potenciales a $0,80 \text{ V}$ durante 120 s a partir de una solución $0,35 \text{ M NO}_3^- + 0,12 \text{ M MoO}_4^{2-}$ pH 12 conteniendo $0,5 \text{ M Py}$. En la figura se presenta el ciclo número 10.

La Fig. 6.6 muestra la respuesta redox en soluciones ácida, neutra y alcalina sin monómero para una película formada sobre acero en presencia de ambos iones a pH 12. Para todos los electrolitos se observaron los picos característicos del polímero, indicando que la película es electroactiva en un amplio intervalo de pH. El hecho que las películas formadas en una solución básica presenten buenas características electroactivas implica que el polímero puede ser un adecuado recubrimiento para la protección anticorrosiva en medio alcalino. Esto se explica considerando que las cadenas de polímero son menos rígidas cuando la solución de electropolimerización tiene un pH alto. Así, el polímero electrosintetizado a partir de una solución alcalina puede adoptar una estructura más cerrada y compacta que dificulta el ataque del hidroxilo⁹³.

6.5 Propiedades anticorrosivas

Para estudiar el grado de protección alcanzado, las películas formadas en presencia de ambos iones y diferente pH, fueron sumergidas en una solución 0,15M de NaCl y se registró el PCA durante 4 días (Fig. 6.7). En la misma figura se incluyen las curvas de potencial en función del tiempo del electrodo sin recubrir (Fig. 6.7 c) y del electrodo sin recubrir luego de ser polarizado a 0,8 V durante 600s en la solución de electropolimerización sin monómero (Fig. 6.7 d).

En las primeras horas de exposición el PCA desciende para todas las muestras excepto para el caso del electrodo sin tratar, pero los valores

correspondientes al acero recubierto están siempre por encima del potencial de corrosión del acero sin recubrir. Excepto durante las primeras horas de inmersión, la polarización no afecta la respuesta del electrodo sin recubrir. Las curvas de PCA en función del tiempo correspondientes al electrodo recubierto con una película sintetizada a pH 8 no son completamente reproducibles (Fig. 6.7 a) y en este caso el potencial también disminuye con el tiempo de inmersión presentando ciertas fluctuaciones como se puede observar en la figura.

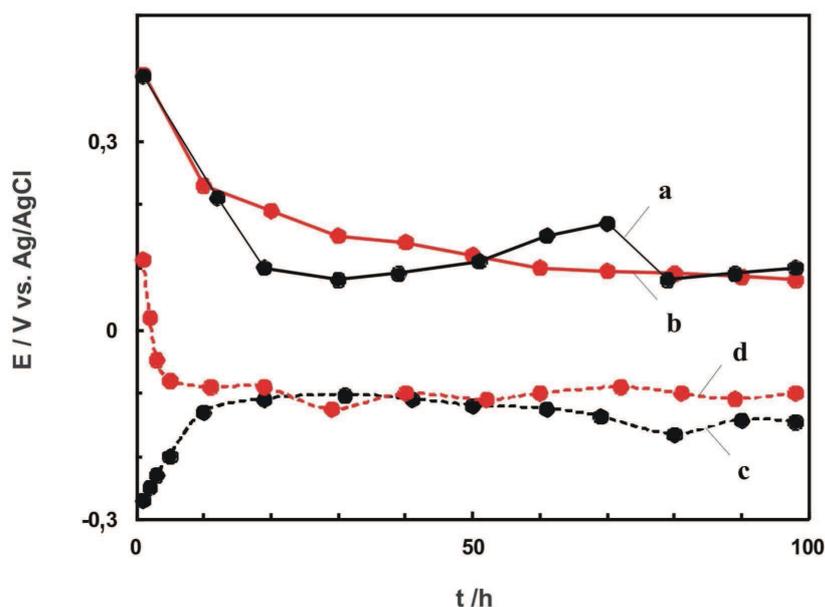


Figura 6.7. PCA en función del tiempo para un electrodo 316 L SS recubierto con una película de PPy. La película fue formada potenciales a 0,80 durante 600 s a partir de una solución 0,35 M NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} conteniendo 0,5 M Py de pH 8 (curva a) y de pH 12 (curva b). También se incluye el PCA en función del tiempo del electrodo sin recubrir (curva c) y del electrodo sin recubrir previamente polarizado a 0,80 V durante 600 s en una solución 0,35 M NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} de pH 8 sin el monómero (curva d).

Capítulo VI: "Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato"

Los electrodos recubiertos de PPy formado en las distintas soluciones electrolíticas fueron polarizados (Fig. 6.8 a) en una solución 0,15 M NaCl. 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 a partir de la solución de 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. En la Fig. 6.8b se muestra la curva de polarización potenciodinámica del acero sin recubrir en una solución de cloruro. A partir de 0,35 V se observa un abrupto incremento de la corriente asociado con el proceso de picado¹⁷⁴.

Para verificar el grado de protección alcanzado, los electrodos recubiertos por el polímero sintetizado en presencia de ambos iones fueron polarizados a 0,60V, un potencial más positivo que el correspondiente al potencial de picado del acero sin recubrir. En la Fig. 6.9 a se muestran los valores de corriente registrados durante 12 horas de polarización. Se observa una respuesta en la corriente más estable y reproducible para el polímero formado en medio básico. Con fines comparativos se grafican los valores obtenidos para el electrodo sin recubrir polarizado a 0,60 V durante 600 segundos en una solución 0,15 M NaCl (Fig. 6.9 b), comprobándose la diferencia entre los valores de densidad de corriente registrados. Luego de la polarización, la observación microscópica de las superficies revela que la

superficie del electrodo recubierta con el polímero permanece intacta (Fig. 6.10), mientras que el acero sin recubrir muestra la presencia de picaduras (Fig. 6.11).

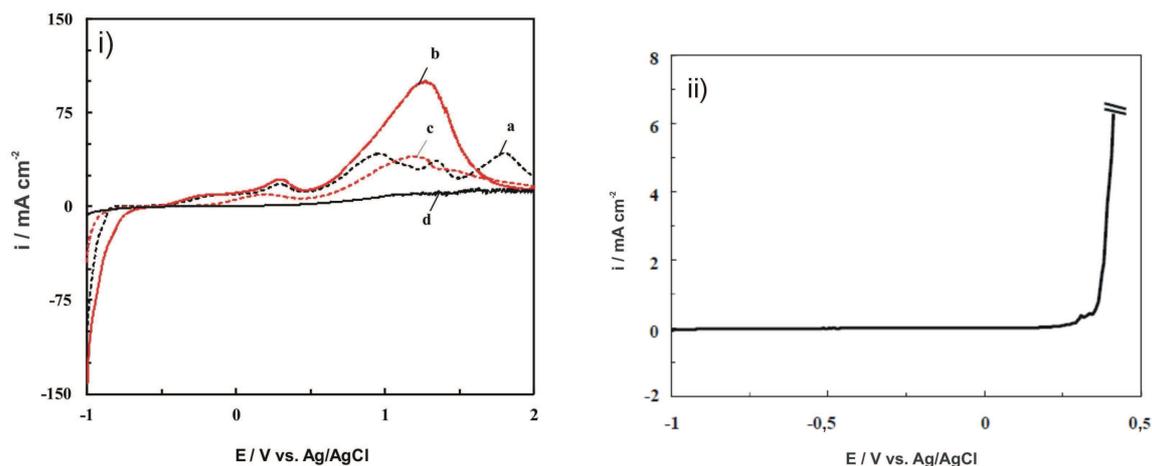


Figura 6.8. Polarización potenciodinámica en una solución 0,15 M NaCl a $0,001 \text{ V s}^{-1}$ de un electrodo de 316 L SS: (i) recubierto con PPy y (ii) sin recubrir. La película fue formada potenciales a 0,80 V a partir de una solución conteniendo 0,5 M Py: 0,35 M NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} de pH 8 (curva a); 0,35 M NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} de pH 12 (curva b); 0,7 M NO_3^- (curva c) y 0,05 M MoO_4^{2-} (curva d); siendo el tiempo de electropolimerización de 600 s (curvas a, b y c) y 2500 s (curva d).

Por otra parte, la polarización del electrodo sin recubrir durante 900 s originó una cantidad de Fe en solución de 0,68 mg/L. Prácticamente la misma cantidad (0,65 mg/L) se determinó para el electrodo recubierto con la película formada a pH 8, pero luego a 12 h de polarización. La cantidad de Fe determinada en el mismo periodo disminuyó a un valor de 0,11 mg/L cuando el acero fue

recubierto con el polímero sintetizado a pH 12. Entonces, puede concluirse que los recubrimientos reducen notablemente la disolución del sustrato.

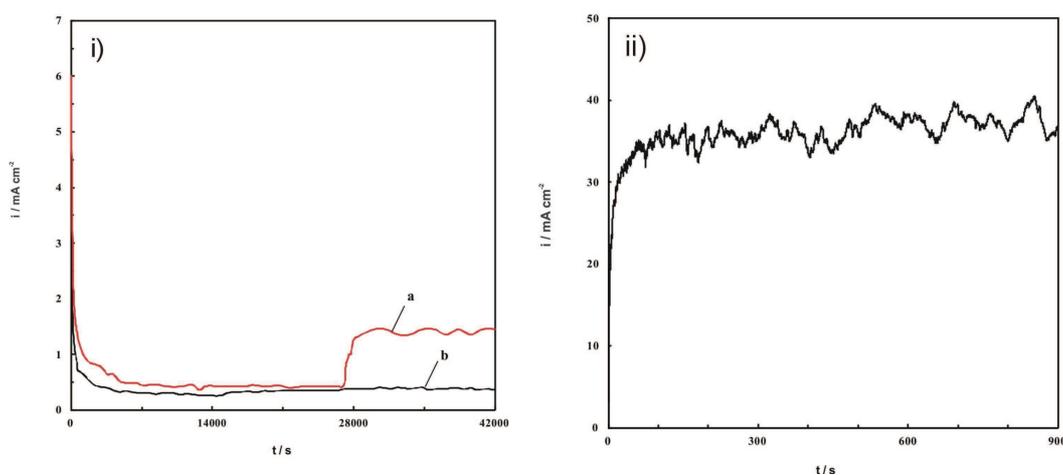


Figura 6.9. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 0,60 V en una solución 0,15 M de NaCl para: (i) un electrodo de 316 L SS recubierto con una película de PPy, (ii) un electrodo de 316 L SS sin recubrir. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,35 M de NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} conteniendo 0,5 M Py de pH 8 (curva a) y de pH 12 (curva b).

Continuando con el estudio de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos formados, se llevó a cabo el análisis de las muestras polarizadas a 0,60 V mediante EIS. Se realizaron tres medidas por cada muestra y los resultados fueron razonablemente reproducibles. En la Fig. 6.12 a se muestra el diagrama de Nyquist del electrodo sin recubrir. La magnitud de la impedancia total es muy baja como es de esperarse para una muestra que está sufriendo corrosión localizada. La dispersión de los valores de impedancia en la región de bajas

Capítulo VI: "Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato"

frecuencias se debe al corto tiempo de polarización. En cambio, la respuesta EIS de los electrodos recubiertos con películas de PPy formadas a pH 8 y a pH 12 (Fig. 6.12 b), muestran un semicírculo a altas frecuencias y una recta de pendiente unitaria a bajas frecuencias. Este tipo de comportamiento ya fue obtenido para recubrimientos de PPy electrodepositados sobre un sustrato oxidable y se interpretó cualitativamente como un recubrimiento con buenas propiedades anticorrosivas^{175,176}. El semicírculo a altas frecuencias corresponde a la resistencia que presenta tanto la película de PPy como la capa pasiva de óxido, y la línea recta se atribuye a un mecanismo controlado por difusión. Los diagramas no muestran diferencias significativas luego de 12 h de polarización, indicando la estabilidad de los recubrimientos en la solución de cloruro.

Los resultados obtenidos indican que el carácter inhibitor del nitrato y del molibdato como dopantes juega un papel importante en la protección del acero. La matriz polimérica actúa como reservorio de los inhibidores y una eventual liberación de ellos contribuye con la protección del acero en ambientes corrosivos. También se espera que el molibdato quede retenido en el polímero debido a su carga y gran tamaño, por lo tanto el cloruro presente en el electrolito no puede intercambiarse fácilmente y alcanzar el sustrato.

Capítulo VI: "Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato"

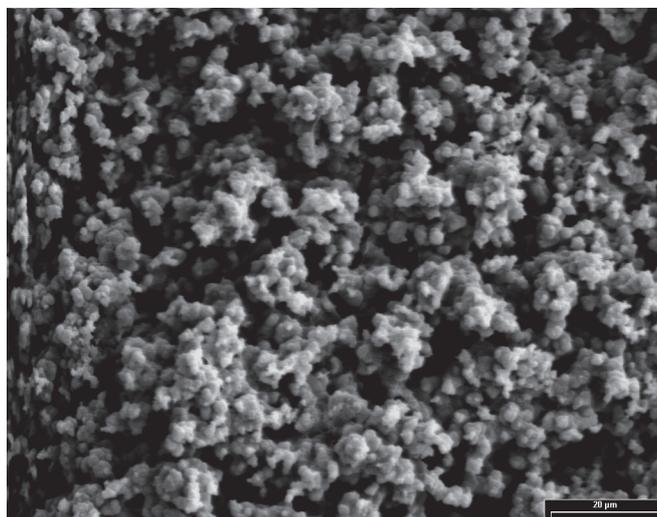


Figura 6.10. Imagen SEM de un electrodo de 316 L SS recubierto con una película de PPy luego de 12 h de polarización a 0,60 V. La película fue formada potencioestáticamente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,35 M de NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} conteniendo 0,5 M Py de pH 8.

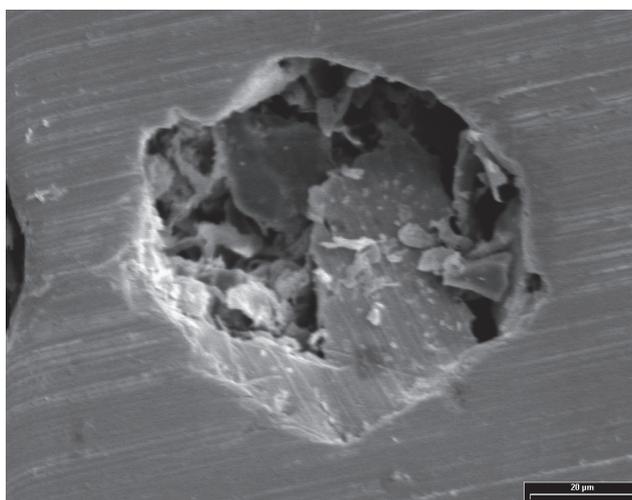


Figura 6.11. Imagen SEM del electrodo de 316 L SS sin recubrir luego de 1800 s de polarización a 0,6 V vs Ag/AgCl en una solución 0,15 M NaCl.

Capítulo VI: "Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato"

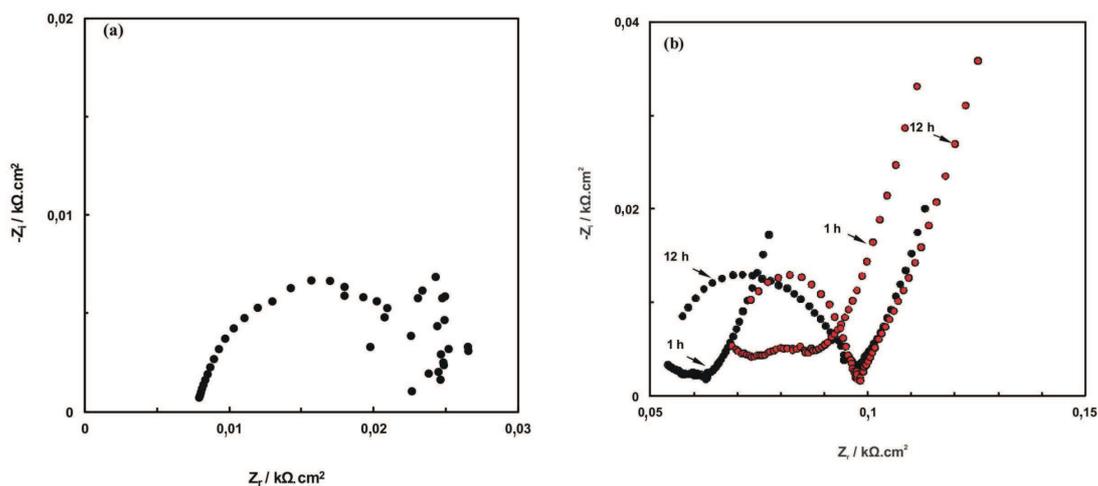


Figura 6.12. Diagramas de Nyquist obtenidos a 0,60 V en una solución 0,15 M de NaCl para: (a) un electrodo de 316 L SS sin recubrir luego de 1800 s de polarización; (b) un electrodo de 316 L SS recubierto con PPy. La película fue formada potencialesmente a 0,80 V durante 600 s a partir de una solución 0,35 M de NO_3^- + 0,12 M MoO_4^{2-} conteniendo 0,5 M Py de pH 8 (●) y de 12 (●). Los tiempos de polarización a 0,60 V están indicados en la figura.

El recubrimiento sintetizado a pH 12 presenta un mejor desempeño comparado con los otros recubrimientos. El grado de protección alcanzado en ambientes corrosivos se explica considerando las características de la capa protectora de óxido que dependen del pH de la solución de electropolimerización. Se ha determinado que la película pasiva formada sobre la superficie del acero inoxidable tiene una estructura doble donde la capa interna está enriquecida en óxido de cromo mientras que la capa externa está enriquecida en óxido de hierro. Existen algunas controversias acerca de la influencia del pH de la solución de

Capítulo VI: "Electrosíntesis de películas de polipirrol sobre acero inoxidable 316 L en presencia de nitrato y molibdato"

electropolimerización sobre la estructura y composición de la capa pasiva. Se propuso que un enriquecimiento en óxidos de Cr mejora la estabilidad de las películas formadas sobre acero inoxidable 316L cuando el pH disminuye de 13 a 9¹⁷⁷ pero también se informó que a medida que el pH aumenta la velocidad de disolución del acero es menor porque los óxidos de Fe son más estables^{178,179}.

Como ya se mencionó, se ha postulado que la interacción galvánica entre el sustrato metálico y el recubrimiento es el origen de la protección otorgada por los polímeros conductores³. El polímero tiene la habilidad de oxidar al metal para formar la película pasiva¹⁸⁰. Éste y otros mecanismos propuestos requieren que el recubrimiento se encuentre en estado electroactivo. Aunque algunos trabajos han reportado que la electropolimerización de PPy en soluciones básicas está inhibida, otros demostraron que pueden obtenerse películas de PPy estables y conductoras en presencia de un medio fuertemente alcalino^{104,181}. Los resultados descriptos confirman que el polímero sintetizado en medio alcalino es electroactivo y que es capaz de proteger al sustrato.

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis indican que la solución alcalina utilizada como electrolito para la electropolimerización promueve la formación de una capa pasiva de óxido más estable que la formada a pH aproximadamente neutro. Los valores más estables de PCA (Fig. 6.7b) y los valores de corriente registrados a 0,60 V (Fig. 6.9 ii) confirman esta propuesta.

6.6 Resúmen

En este Capítulo se estudiaron películas de PPy electrodepositadas sobre 316 L SS a partir de soluciones neutras y alcalinas en presencia de molibdato y nitrato. De manera comparativa también se analizaron los depósitos formados a partir de soluciones que contenían sólo uno de los aniones, molibdato o nitrato. Sólo las películas producidas potencioestáticamente en presencia de los dos aniones fueron fuertemente adherentes y protegieron al sustrato de la corrosión por picado en soluciones que contienen cloruro, incluso cuando la muestra fue polarizada a altos potenciales positivos por un período considerable. La electrosíntesis a pH 12 origina los mejores recubrimientos y las razones posibles de las propiedades protectoras frente a la corrosión provienen de una combinación de los siguientes factores: i) el carácter inhibitor 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.



Capítulo VII

Corrosión del acero
inoxidable 316 L recubierto
por bicapas de polipirrol
electrosintetizadas en
presencia de diferentes
aniones



Capítulo VII

Corrosión del acero inoxidable 316 L recubierto por bicapas de polipirrol electrosintetizadas en presencia de diferentes aniones

7.1 Introducción

En el Capítulo anterior se presentaron los resultados de estudios realizados sobre la electropolimerización de películas de PPy sobre acero 316 L a partir de una solución neutra o alcalina de MoO_4^{2-} y NO_3^- . Se ha demostrado que estas películas tienen excelentes propiedades anticorrosivas debido a que ambos iones son eficientes inhibidores de la corrosión de los materiales que contienen hierro y los mejores resultados los presentó la película sintetizada a partir de una solución de pH 12. Por otro lado, se electrosintetizaron recubrimientos de PPy constituidos por microtubos rectangulares huecos a partir de una solución de Sa. Sin embargo los estudios de corrosión demostraron que la protección de la película en un ambiente agresivo no es lo suficientemente efectiva debido a la estructura porosa. A partir de estos resultados se pensó como una alternativa atractiva la posibilidad de desarrollar una bicapa que presente una morfología microtubular, la cual brindará aplicabilidad al recubrimiento en diferentes campos de investigación como por ejemplo en sensores¹⁸², en biomedicina¹⁸³, en supercapacitores¹⁸⁴ y en películas inteligentes⁶.

En este Capítulo se presentan los resultados del proceso de electropolimerización y de la determinación de las propiedades anticorrosivas de las bicapas constituidas por una película interna de PPy electropolimerizada a partir de una solución conteniendo iones MoO_4^{2-} y NO_3^- (PPy/ MoO_4^{2-} - NO_3^-) seguida por la electropolimerización de otra película de PPy dopada con Sa (PPy/Sa).

7.2 Resultados

En primera instancia se electrosintetizó la película interna conservando las mismas condiciones experimentales descritas en el Capítulo anterior, a partir de una solución que contenía 0,12 M MoO_4^{2-} + 0,35 M NO_3^- y 0,25 M Py a pH 8 o a pH 12. De esta manera, tanto el molibdato como el nitrato son incorporados como contraiones durante las síntesis de las películas. A continuación, sobre esta película interna se electropolimerizó la película externa bajo las condiciones experimentales con que fueron sintetizados los microtubos según se describió en el Capítulo III, es decir a partir de una solución que contenía 0,5 M Sa y 0,25 M Py.

Como primer paso se encontró la carga de electropolimerización óptima del recubrimiento interno. Esta carga está relacionada con el hecho de que el recubrimiento externo debe cubrir homogéneamente la superficie del polímero ya depositado y estar constituido por microtubos rectangulares huecos. Por esta razón se sintetizó la primera película para diferentes tiempos de electropolimerización tanto a pH 8 como a pH 12. El análisis de las películas

mediante SEM mostró que cuando el tiempo de electropolimerización de la película interna (PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻) fue de 600 s para cualquiera de los dos valores de pH, las estructuras microtubulares correspondientes a la película externa PPy/Sa sólo se depositaron en algunos sectores de la superficie, sin cubrirla completamente. Este resultado puede ser explicado considerando que para 600 s de electropolimerización el espesor de la película interna es alto y en consecuencia el transporte de carga y de iones a través del polímero se ve dificultado impidiendo que la película externa se deposite. De acuerdo con estos resultados se decidió que el tiempo de electropolimerización de la película interna PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻ estuviese por debajo de 600 s.

Posteriormente y con objetivo de definir el espesor adecuado de la película interna, se sintetizaron las bicapas para tres tiempos diferentes de electropolimerización de la película interna y luego sobre éstas se depositó la película externa. En la Fig. 7.1 se presentan los transitorios i vs. t correspondientes a la formación de la película (PPy/Sa) externa. Las curvas presentan diferentes etapas. Después de la carga de la doble capa la corriente aumenta debido al crecimiento de PPy con morfología granular y luego disminuye cuando el HSa cristaliza sobre la superficie del electrodo. Finalmente la corriente crece debido a que aumenta el número y la altura de los microtubos. Este comportamiento ya fue descrito en detalle en el Capítulo III.

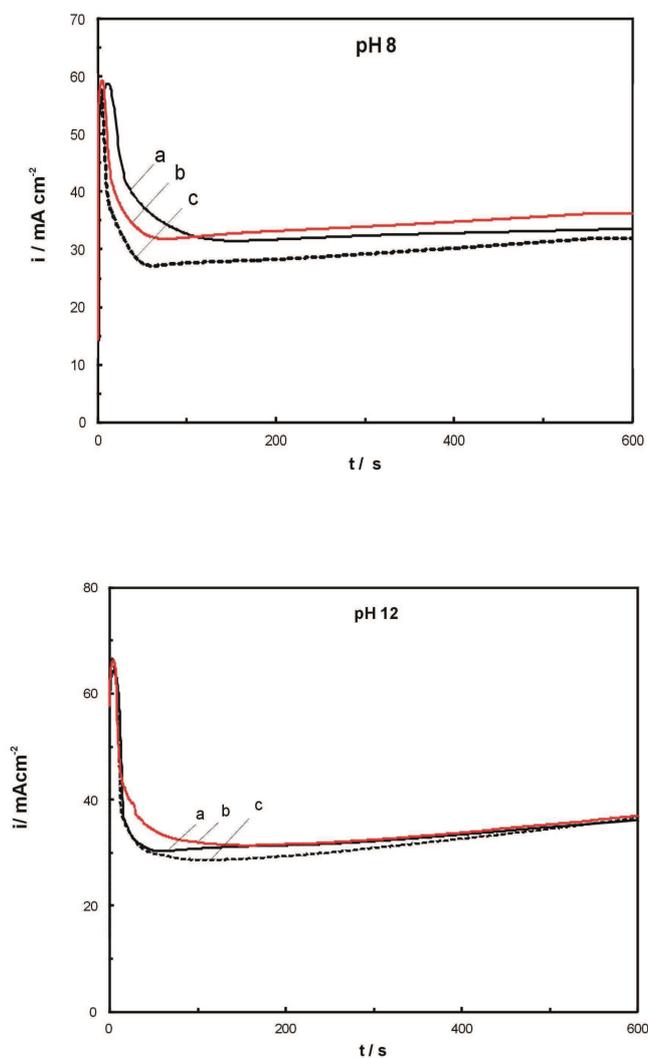


Figura 7.1. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 0,80 V a partir de una solución 0,5 M Sa y 0,25 M Py. Las películas internas fueron electrosintetizadas a partir de una solución 0,12 M MoO₄²⁻ + 0,35 M NO₃⁻ y 0,25M Py de pH 8 y de pH 12 durante: a) 180, b) 300 y c) 480 s.

Los seis electrodos recubiertos con las bicapas fueron luego polarizados potenciodinámicamente en una solución 0,15 M NaCl. Las curvas se presentan en

la Fig. 7.2 y de manera comparativa también se presenta la curva obtenida para el electrodo desnudo bajo las mismas condiciones experimentales de polarización. En el caso del electrodo sin recubrir la densidad de corriente comienza a aumentar a 0,35 V, indicando el inicio de la corrosión por picado. Para el caso de las muestras recubiertas, en las curvas de polarización potenciodinámica se observan los picos asociados con la oxidación reversible e irreversible del polímero y a potenciales más positivos se observan oscilaciones en la densidad de corriente. Luego se cambió la dirección del potencial de barrido y se observó el bucle de histéresis característico de la corrosión localizada para todas las bicapas (no se muestra en las figuras). Por lo tanto, los electrodos recubiertos pueden ser polarizados a altos potenciales sin ningún indicio de disolución del sustrato. Por otra parte, como la forma de las curvas potenciodinámicas es aproximadamente la misma tanto para las películas delgadas como para las más gruesas se seleccionó el menor tiempo de electropolimerización, es decir, 180 s para la síntesis del recubrimiento interno (PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻). Es interesante aclarar que cuando la película interna es formada a pH 12, el potencial al cual la densidad de corriente comienza a oscilar debido al inicio de la corrosión localizada, se observa a valores más positivos en comparación con las películas formadas a pH 8.

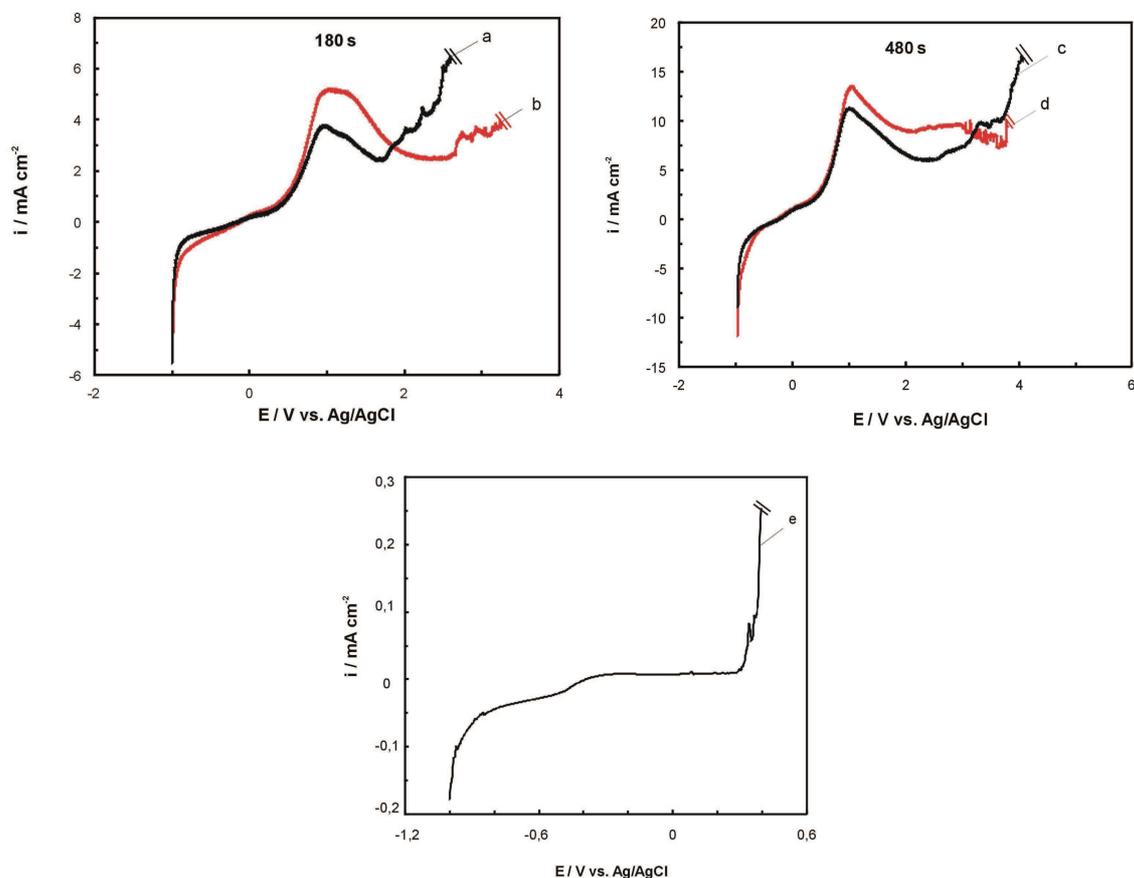


Figura 7.2. Polarización potenciodinámica en solución 0,15 M NaCl a $0,001 \text{ V s}^{-1}$ de los electrodos de 316 L SS recubiertos con las bicapas formadas por una película interna PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻ sintetizada a pH 8 (a y c) o a pH 12 (b y d) y por una película externa PPy/Sa. Ambas películas fueron sintetizadas potencioestáticamente a 0,80 V. El tiempo de electropolimerización de la película interna se indica en las figuras, mientras que el de la externa fue para todos los casos de 600 s. También se incluye la polarización potenciodinámica obtenida bajo las mismas condiciones experimentales para el electrodo sin recubrir (e).

A partir de los resultados obtenidos y con el objetivo de analizar en un ambiente más agresivo las propiedades anticorrosivas de la bicapa con la película interna formada a pH 12, se decidió realizar una polarización potenciodinámica en una solución 0,15 M HCl. La corriente permaneció estable en el intervalo de potencial analizado y durante el barrido reverso no se formó el bucle característico de la corrosión localizada. Por lo tanto, no hubo signos de corrosión por picado aún cuando los potenciales aplicados fueron muy positivos.

También se determinó el grado de adherencia de las bicapas. Las mismas permanecieron fuertemente adheridas al sustrato metálico luego de realizar una prueba de adherencia empleando una cinta 3M y sólo pudieron ser removidas de la superficie mediante pulido mecánico.

En la Fig. 7.3 se muestra el PCA en función del tiempo para el acero recubierto por las bicapas en una solución 0,15 M NaCl. Los potenciales registrados son más nobles que el potencial del acero sin recubrir (- 0,14 V) incluso después de 20 días de exposición. La cantidad de Fe detectada en solución luego de este tiempo fue de 0,003 mg/L y menor que de 0,002 mg/L cuando la película interna fue sintetizada a pH 8 y 12 respectivamente. Por otra parte, se determinó que la cantidad de Fe en la solución electrolítica para el electrodo sin recubrir, bajo las mismas condiciones experimentales que las bicapas, fue de 1,20 mg/L. Estos resultados corroboran que ambas bicapas reducen sustancialmente la corrosión del sustrato.

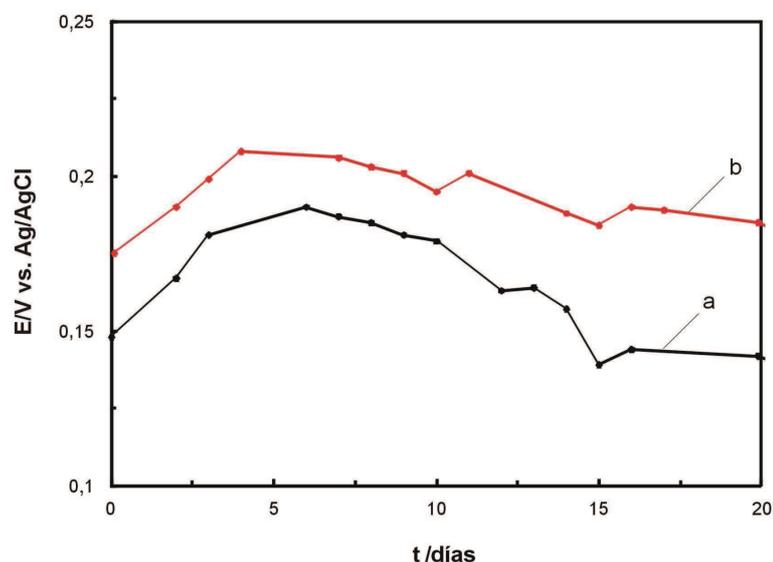


Figura 7.3. Dependencia del PCA con el tiempo en una solución 0,15 M NaCl para un electrodo 316 L SS recubierto por las bicapas formadas por una película interna PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻ sintetizada a pH 8 (a) o a pH 12 (b) y por una película externa PPy/Sa. Las películas interna y externa fueron sintetizadas potencioestáticamente a 0,80 V, durante 180 y 600 s respectivamente.

En la Fig. 7.4 se presenta la evolución del PCA en función del tiempo para el acero recubierto por la bicapa cuya película interna (PPy/MoO₄²⁻-NO₃) fue sintetizada a pH 12, pero en este caso la experiencia fue llevada a cabo en una solución 0,15 M HCl. En la misma figura se muestra la curva de PCA para el electrodo sin recubrir. El potencial del electrodo recubierto por la bicapa se mantuvo aproximadamente en 0,12 V durante los 20 días de inmersión, 200 mV más positivo que el potencial del acero sin recubrir (- 0,1 V).

Capítulo VII: "Corrosión del acero inoxidable 316 L recubierto por bicapas de polipirrol electrosintetizadas en presencia de diferentes aniones"

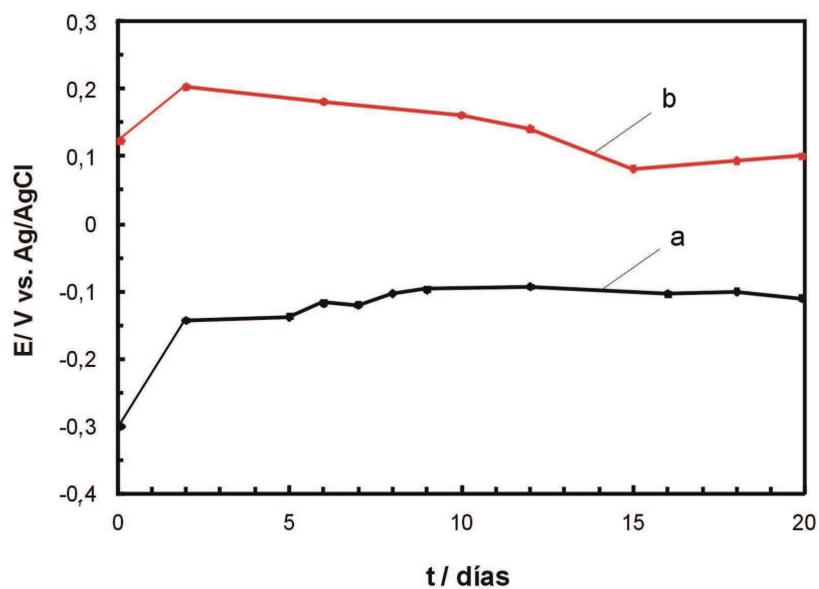


Figura 7.4. Curva PCA tiempo en una solución 0,15 M HCl para un electrodo de acero inoxidable 316 L cubierto por la bicapa formada por: (a) una película interna PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻ sintetizada a pH 12 y por una película externa PPy/Sa. Las películas interna y externa fueron sintetizadas potencioestáticamente a 0,80 V, durante 180 y 600 s respectivamente. También se incluye la respuesta del electrodo sin recubrir (b).

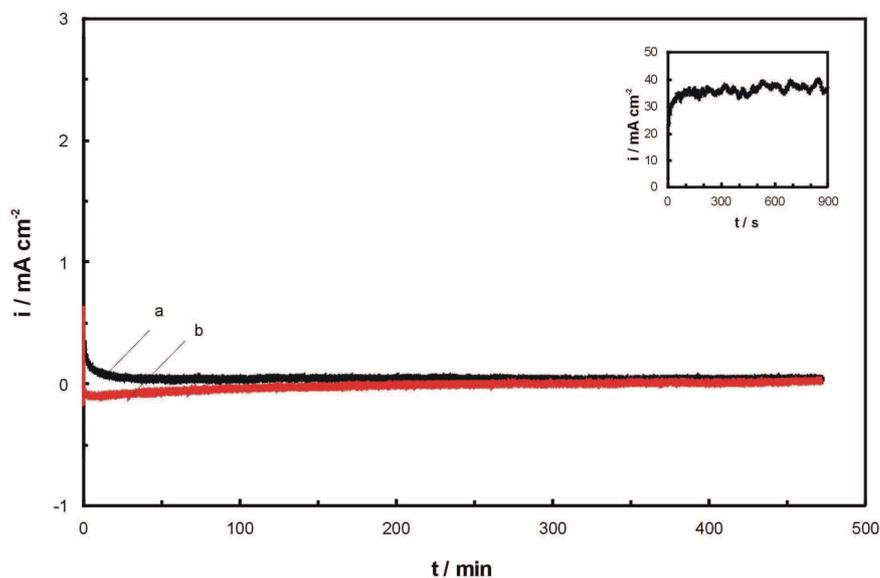


Figura 7.5. Polarización potencioestática a 0,60 V en solución 0,15 M NaCl para bicapas formadas por una película interna PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻ sintetizada a pH 8 (a) o a pH 12 (b) y por una película externa PPy/Sa. Las películas interna y externa fueron sintetizadas potencioestáticamente a 0,80 V, durante 180 y 600 s respectivamente.

Para continuar con el estudio de las propiedades anticorrosivas de las bicapas, se realizaron experiencias bajo condiciones más drásticas. Como ya se mencionó previamente a 0,6 V se supera el potencial de picado del acero inoxidable 316 L en solución 0,15 M NaCl. Las bicapas fueron polarizadas potencioestáticamente a 0,6 V durante 8 h. Como se observa en la Fig. 7.5 las densidades de corriente se mantuvieron bajas durante todo el periodo que duró la experiencia. Al finalizar la polarización la solución estaba límpida sin rastros de

productos de corrosión y la superficie del electrodo de acero no presentaba indicios de corrosión por picaduras.

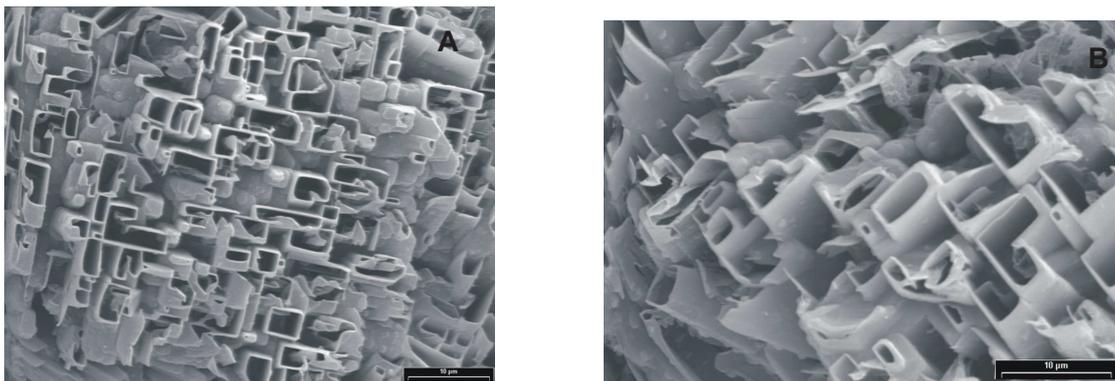


Figura 7.6. Micrografías SEM de un electrodo 316L SS recubierto con las bicapas luego de 8 h de polarización a 0,60 V en solución 0,15 M NaCl. Las bicapas fueron formadas por una película interna PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻ sintetizada a pH 8 (A) o a pH 12 (B) y por una película externa PPy/Sa. Las películas interna y externa fueron sintetizadas potencioestáticamente a 0,80 V, durante 180 y 600 s respectivamente.

Las micrografías SEM de las películas muestran que la morfología de los microtubos no se alteró durante la polarización potencioestática (Fig. 7.6). En consecuencia, los resultados indican que las bicapas son efectivas barreras tanto para la difusión de los iones Cl⁻ como para reparar la capa de óxido.

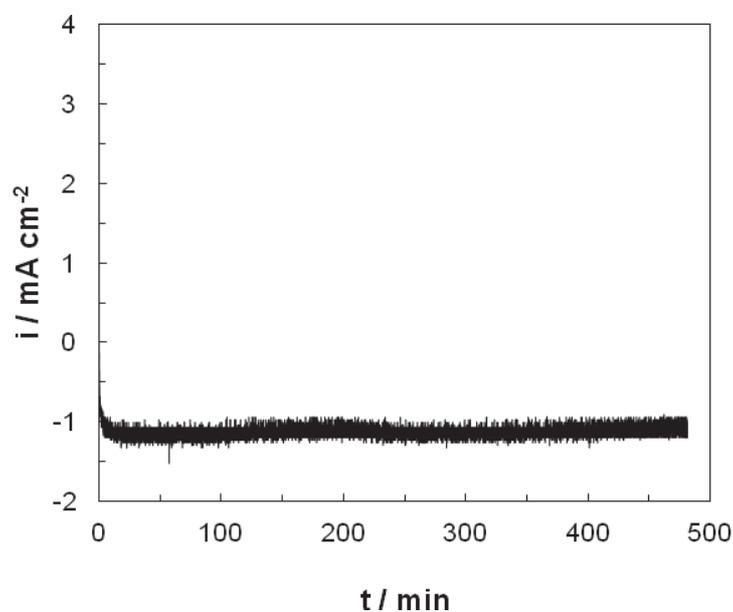


Figura 7.7. Polarización potencioestática a 0,60 V en una solución 0,15 M HCl de un electrodo de acero inoxidable 316L recubierto con la bicapa cuya película interna fue sintetizada a pH 12. Las películas interna y externa fueron sintetizadas potencioestáticamente a 0,8 V, durante 180 y 600 s respectivamente.

También se realizó la polarización potencioestática de la bicapa con la película interna formada a pH 12 en medio ácido. Los resultados presentados en la Fig. 7.7 demuestran que la protección alcanzada es muy buena.

Se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para continuar con el estudio sobre la protección anticorrosiva de las bicapas. Los diagramas de Nyquist fueron registrados a PCA en una solución 0,15M NaCl para distintos tiempos de inmersión (Fig. 7.8). Los diagramas están compuestos por un semicírculo capacitivo a altas frecuencias y una región lineal a

bajas frecuencias. Los resultados se interpretaron de acuerdo al modelo propuesto por Koene *et al.*¹⁴⁹, ya mencionado en el Capítulo V, el cual asume un mecanismo donde la reducción de la película promueve la oxidación del sustrato. En ese mismo Capítulo se presentó el circuito equivalente que se utilizó para simular los datos experimentales (Fig. 5.5), donde también se indica el significado de cada elemento que forma parte del mismo.

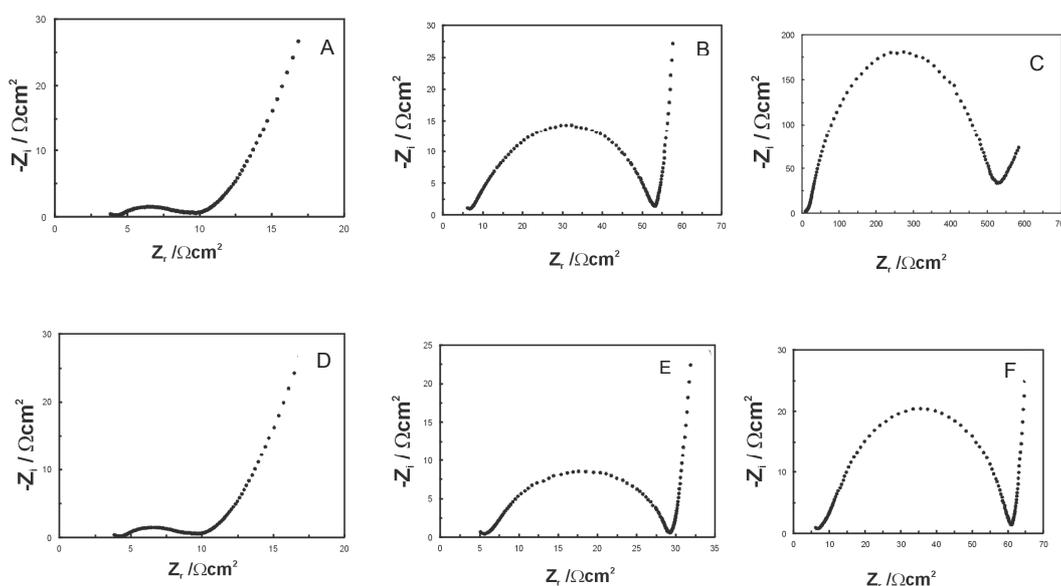


Figura 7.8. Diagramas de Nyquist registrados a PCA en una solución 0,15 M NaCl para bicapas formadas por una película interna PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻ sintetizada a pH 8 (A, B y C) o a pH 12 (D, E y F) y por una película externa PPy/Sa. Las películas interna y externa fueron sintetizadas potencioestáticamente a 0,80 V, durante 180 y 600 s respectivamente. El tiempo de inmersión fue de 1 (A y D), 10 (B y E) y 20 días (C y F).

Capítulo VII: "Corrosión del acero inoxidable 316 L recubierto por bicapas de polipirrol electrosintetizadas en presencia de diferentes aniones"

Tabla 7.1. Valores de los parámetros del circuito equivalente obtenidos a partir de la simulación de los datos experimentales para ambas bicapas en una solución 0,15 M NaCl.

	t / días	R_s / Ωcm²	Y₀ / μFcm⁻²	n	R_{CT} / Ωcm²	R_w / Ωcm²	s / s	α
	1	4,532	0,005	0,394	4,708	3,645	0,8	0,399
PPy /MoO₄²⁻-NO₃⁻ / pH 8	10	6,636	1,6 E-4	0,65	47,26	0,68	0,265	0,452
	20	15,45	9,2E-5	0,711	907,8	0,007	1,1E-5	0,33
	1	3,986	0,0008	0,596	5,53	2,567	0,825	0,399
PPy /MoO₄²⁻-NO₃⁻ / pH 12	10	5,82	0,0002	0,765	21,26	1,3	0,73	0,46
	20	7,56	0,0001	0,746	54,34	0,27	0,1	0,44

Como se puede observar a partir de los valores de los parámetros obtenidos mediante la simulación de los datos experimentales (Tabla 7.1), para la bicapa que posee la película interna (PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻) obtenida a partir de una solución a pH 8, el valor de R_{CT} aumenta significativamente y la parte lineal tiende a desaparecer, a medida que el tiempo de inmersión aumenta. Entonces, la impedancia difusional cada vez tiene menor influencia y la impedancia total está controlada por la velocidad de reacción del proceso redox del polímero. De acuerdo con el modelo, el aumento en R_{CT} es causado por la disminución en la velocidad de la reacción redox del polímero como consecuencia de la pérdida de

conductividad. A diferencia de este comportamiento, el diagrama de impedancia obtenido cuando la película interna (PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻) fue sintetizada a partir de una solución a pH 12 muestra un aumento no tan pronunciado en los valores de R_{CT} y luego de 20 días de inmersión puede todavía observarse el proceso difusional a través de la película.

Frente a estos resultados puede afirmarse que la bicapa cuya película interna (PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻) fue formada en una solución de pH 12 ofrece un mayor grado de protección frente a la corrosión en comparación con la bicapa cuya película interna fue formada en una solución de pH 8. El mismo tipo de respuesta en la impedancia se obtuvo durante la inmersión en HCl (Fig. 7.9). De acuerdo con los valores de los parámetros obtenidos mediante la simulación de los datos experimentales a partir del circuito equivalente (Tabla 7.2), el comportamiento del recubrimiento durante los primeros días de inmersión indica que el proceso difusional es el que controla principalmente la impedancia total. Con el transcurso del tiempo de inmersión se observa una tendencia similar en la respuesta de la impedancia y comienza a manifestarse la resistencia a la transferencia de carga de la reacción redox del polímero (R_{CT}). Luego de 20 días de inmersión aún puede apreciarse el comportamiento lineal correspondiente a la impedancia difusional, demostrando que en este caso también opera el mecanismo de protección descrito previamente para la solución 0,15 M NaCl. Estos resultados indican que la bicapa cuya película interna (PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻) fue formada en una solución de

pH 12 protege al sustrato metálico frente a la corrosión aún en una solución ácida de cloruro.

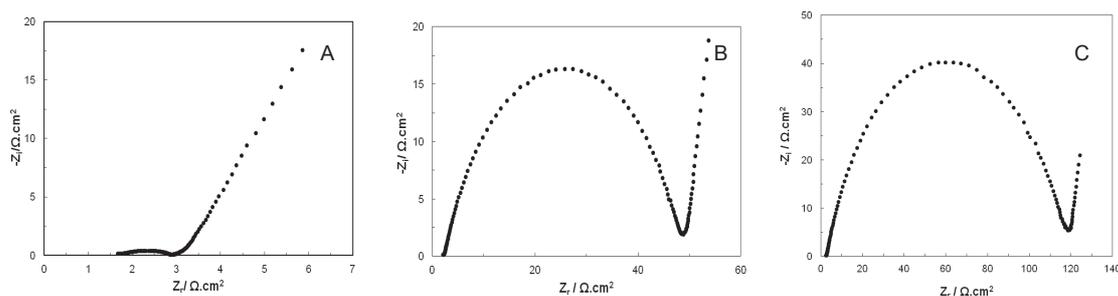


Figura 7.9. Diagramas de Nyquist registrados a PCA en una solución de 0,15 M HCl para la bicapa formada por una película interna PPy/MoO₄²⁻-NO₃⁻ sintetizada a pH 12 y por una película externa PPy/Sa. Las películas interna y externa fueron sintetizadas potencioestáticamente a 0,80 V, durante 180 y 600 s respectivamente. El tiempo de inmersión fue de 1 (A), 10 (B) y 20 días.

Se ha reportado que los recubrimientos poliméricos brindan protección anódica a los materiales base Fe¹⁸⁵. Como se mencionó previamente, mediante la interacción galvánica con el sustrato metálico, el polímero es capaz de pasivar un defecto donde el sustrato se encuentra en contacto directo con el electrolito. La reducción del polímero, como consecuencia de la cupla galvánica que forma con el sustrato, aumenta la resistencia del recubrimiento. Los resultados obtenidos mediante EIS indican que la bicapa formada por una película interna sintetizada a pH 12, permanece con una conducción electrónica mayor que la bicapa cuya película interna fue sintetizada a pH 8 durante la inmersión en la solución de cloruro. Este resultado puede ser explicado considerando que el óxido formado a

pH 12 es más efectivo en la protección del acero y entonces el polímero tiende a reducirse más lentamente. Los resultados en medio ácido también corroboran que esta bicapa es eficiente para la protección del acero 316 L en medios agresivos.

Por otra parte el transporte iónico en bicapas de polímeros conductores estará condicionado por las características de los aniones dopantes de ambas películas¹⁸⁶. Por ejemplo, la película externa de una bicapa de PPy puede estar dopada con un anión voluminoso como dodecil sulfato (DDS) y la película interna con un anión de tamaño pequeño como Cl⁻. En este caso el proceso de oxidación de la película interna estará limitado ya que requiere el ingreso de aniones, cuyo transporte a través de la película externa estará dificultado debido al tamaño del dopante de la misma.

La protección anticorrosiva ofrecida por las bicapas durante largos periodos de inmersión en un medio agresivo puede ser explicado a través de los siguientes hechos: i) No existen grietas ni poros de dimensiones considerables en los recubrimientos, ii) la penetración de los iones Cl⁻ a través de las capas poliméricas está dificultada debido a que tanto el molibdato como el salicilato están relativamente inmovilizados en la matriz de PPy, iii) los recubrimientos actúan como un efectivo oxidante para mantener al acero en su estado pasivo. El transporte de iones a través de la película no está inhibido debido a que tanto el transporte de cationes y aniones puede tener lugar durante la carga y la descarga

de ambas películas poliméricas, iv) la liberación de molibdato o nitrato desde la película interna contribuye a la protección del acero.

Tabla 7.2. Valores de los parámetros del circuito equivalente obtenidos a partir de la simulación de los datos experimentales para la bicapa en una solución 0,15 M HCl.

	t / días	R _s / Ωcm ²	Y ₀ / μFcm ⁻²	N	R _{CT} / Ωcm ²	R _w / Ωcm ²	s / s	α
	1	1,97	9,05E-5	0,820	0,410	0,905	0,450	0,449
PPy /MoO₄²⁻-NO₃⁻/ pH 12	10	2,92	5,35E-5	0,662	3,22	0,927	0,391	0,44
	20	3,2	0,00029	0,750	14,94	1,15	0,372	0,44

7.3 Resumen

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos para la electropolimerización de bicapas sobre 316 L SS, conformadas por una capa interna de PPy dopada con MoO₄²⁻ y NO₃⁻ sintetizada a pH 8 o a pH 12, y por una capa externa de PPy dopada con Sa. Luego de electrosintetizar las bicapas, se llevaron a cabo los estudios para determinar el poder anticorrosivo de las mismas. Los resultados experimentales indicaron que el acero permanece protegido durante un extenso periodo de tiempo en soluciones de cloruro, tanto ácidas como

neutras. Las bicapas presentan también la habilidad de proteger al sustrato frente a la corrosión localizada. La capacidad de estas películas para proteger efectivamente al sustrato metálico frente a la corrosión se explica por la presencia de molibdato el cuál promueve la permanencia de la capa pasiva de óxido. Además, la penetración de cloruro dentro de la película se encuentra dificultada debido a la presencia de ambos aniones, molibdato y salicilato, como consecuencia de la escasa movilidad que poseen. Otra propiedad de las bicapas es la habilidad de liberar los aniones dopantes inhibidores de la corrosión (NO_3^- y MoO_4^-) desde la película interna y de esta manera contribuir a la protección del sustrato metálico.

La bicapa cuya película interna fue formada a partir de una solución alcalina reduce significativamente la corrosión del sustrato en comparación con aquella formada a partir de una solución de pH neutro. Este resultado está asociado con la naturaleza de la capa pasiva del óxido formado a altos valores de pH.



Capítulo VIII

Conclusiones y perspectivas futuras



Capítulo VIII

Conclusiones y perspectivas futuras

8.1 Conclusiones

La electropolimerización de Py a partir de soluciones neutras y alcalinas de Sa permitió obtener películas constituidas por microtubos rectangulares huecos. Se propone que debido a la disminución del pH en la interfase durante los primeros estadios de la electropolimerización, se forman cristales de ácido salicílico sobre la estructura inicial granular de PPy y estos cristales actúan como molde para la deposición posterior del polímero. La formación de la estructura microtubular requiere una alta concentración de Sa y una solución sin agitar, mientras que para bajas concentraciones de Sa se obtienen películas con la morfología globular típica del PPy.

Las microestructuras rectangulares obtenidas presentan una alta área superficial y fueron utilizadas para la inmovilización efectiva de especies de plata. Se propone que el alto contenido de Sa en los microtubos rectangulares huecos de PPy permite concentrar los iones de Ag^+ en la superficie del polímero. Luego la oxidación de segmentos no oxidados del polímero permite que estos cationes puedan reducirse. Se demostró también que las películas de PPy modificadas con Ag son estables en solución de Ringer, indicando que protegen al sustrato frente a la corrosión en presencia de iones agresivos. Además se estudió la acción

bactericida de los recubrimientos de PPy modificados con especies de plata frente a la bacteria Gram positiva *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) y los resultados demostraron una excelente inhibición del crecimiento de la bacteria durante 5 días consecutivos por parte de los recubrimientos modificados.

En una etapa posterior se estudió la capacidad de las películas de PPy electropolimerizadas a partir de soluciones de Sa para proteger al acero inoxidable 316 L frente a la corrosión. Tanto el recubrimiento con morfología microtubular como el recubrimiento con morfología globular, obtenidos a partir de una solución con alta y baja concentración de Sa respectivamente, permanecieron estables y protegieron al sustrato durante 20 días en solución de cloruro bajo condiciones de PCA. Sin embargo las respuestas de EIS y la polarización a 0,60 V demostraron que la película con morfología granular es más protectora que la película con morfología microtubular, resultados que pueden ser explicados considerando que los iones Cl^- pueden difundir con menor dificultad hacia la superficie metálica debido a la porosidad del recubrimiento. Para obtener entonces un recubrimiento que posea la morfología microtubular pero que a su vez presente una alta capacidad de protección frente a la corrosión se propuso la síntesis de una bicapa constituida por una película interna de $\text{PPy}_{0,1\text{Sa}}$ y una película externa de $\text{PPy}_{0,5\text{Sa}}$. Este recubrimiento permaneció estable, adherente y protegió al sustrato frente a la corrosión luego un periodo largo de exposición

Por otro lado se obtuvieron películas de PPy sobre acero inoxidable SS 316 L a partir de soluciones neutras y alcalinas que contenían molibdato y nitrato. Sólo

las películas generadas potencioestáticamente fueron fuertemente adherentes y pudieron proteger al sustrato de la corrosión localizada en soluciones de cloruro, incluso cuando la muestra es polarizada a altos potenciales durante un extenso tiempo. Los mejores recubrimientos fueron los obtenidos en la solución de pH 12 debido a que el óxido formado sobre la superficie del electrodo es más estable a ese pH. Se confirmó que el mecanismo que interviene para la protección del sustrato metálico a través del uso de PCs es la interacción galvánica entre el polímero electroactivo y el metal.

Finalmente se electrosintetizaron bicapas sobre acero inoxidable 316 L, constituidas por una película interna de PPy dopada con MoO_4^{2-} y NO_3^- sintetizada a pH 8 o a pH 12, y por una película externa de PPy dopada con Sa con morfología microtubular. Luego se llevaron a cabo las experiencias para estudiar las capacidades protectoras de las mismas frente a la corrosión del acero inoxidable 316 L y se demostró que ambas bicapas protegen al sustrato durante un extenso periodo a PCA en una solución de cloruro. La capacidad protectora de estas bicapas frente a la corrosión del acero inoxidable 316 L se explica considerando el carácter inhibidor de los aniones que contribuyen a la protección del sustrato cuando son liberados de la película de PPy y por la cargas negativas fijas del molibdato y salicilato que dificultan el ingreso de cloruro en la matriz del polímero. La bicapa cuya película interna fue formada a partir de una solución alcalina reduce de manera más significativa la corrosión del sustrato en comparación con aquella formada a partir de una solución de pH neutro, resultado

que está asociado con la naturaleza de la capa pasiva del óxido formado a altos valores de pH.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis se pueden proponen las siguientes actividades futuras:

- Un aspecto que ha sido poco explorado, y que resulta de interés en muchos sistemas, es conocer cómo el transporte de los reactivos desde la matriz del polímero o la actividad antimicrobiana se ven afectados por el flujo del electrolito. La influencia de las condiciones hidrodinámicas sobre el transporte de especies de Ag desde la matriz polimérica con morfología microtubular hacia la solución electrolítica. puede ser estudiada empleando un electrodo de disco rotante y celdas de flujo. Las soluciones electrolíticas y la superficie del polímero deberán ser caracterizadas luego de distintos tiempo de exposición bajo diferentes condiciones hidrodinámicas.
- El ión Cu^{2+} forma también un complejo estable con el anión salicilato, exhibe también alta actividad bactericida y tiene, entre otras ventajas, un menor costo con respecto al uso de Ag. Resulta entonces de interés el estudio sobre la inmovilización de especies de Cu sobre matrices poliméricas constituidas por los microtubos, inmovilización que puede ser lograda mediante un procedimiento experimental similar al propuesto para la inmovilización de especies de Ag.
- Los recubrimientos modificados con especies de Ag y de Cu pueden ser evaluados para su empleo en dispositivos biomédicos y en el control de la

contaminación del medio ambiente.

- El anión Sa es un fármaco de uso común debido a sus propiedades analgésicas y antiinflamatorias. Las matrices de polímeros conductores pueden ser aptas para la liberación del anión. Por este motivo puede diseñarse un sistema para la liberación controlada de salicilato, evaluándose el transporte del anión desde la matriz polimérica hacia la solución electrolítica bajo diferentes condiciones experimentales.



Referencias



Referencias

1. N. K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 876.
2. Y-Z. Long, M-M. Li, C. Gu, M. Wan, J.-L. Duvail, Z. Liu, Z. Fan, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1415.
3. S. Biallozor, A. Kupniewska, *Synth. Met.* 155 (2005) 443.
4. Rajesh, T. Ahuja, D. Kumar, *Sens. Actuators B-Chem.* 136 (2009) 275.
5. S. Geetha, C.R. Rao, M. Vijayan, D. Trivedi, *Anal. Chim. Acta* 568 (2006) 119.
6. L. Santos, P. Martin, J. Ghilane, P.C. Lacaze, J.C. Lacroix, *App. Mater. Interfaces* 20 (2013) 10159.
7. D.R. Monteiro, L.F. Gorup, A.S. Takamiya, A.C. Ruvollo-Filho, E. Rodrigues de Camargo, D. Barros Barbosa, *Int. J. Antimicrob. Agents* 34 (2009) 103.
8. B.J. Stoecker, *J. Trac. Elem. Exp. Med.* 12 (1999) 163.
9. M.G. Shettlemore, K.J. Bundy, *J. Biomed. Mater. Res.* 45 (1999) 395.
10. K. Merritt, S.A. Brown, *J. Biomed. Mater. Res.* 29 (1995) 627.
11. G. Mengoli, M.T. Munari, P. Bianco, M.M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1981) 4247.
12. D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1022.
13. D.E. Tallman, M.P. Dewald, C.K. Vang, G.G. Wallace, G.P. Bierwagen, *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004) 137.
14. J. Petitjean, S. Aeiyaich, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* 478 (1999) 92.
15. A.C. Cascalheira, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5023.
16. P. Pawar, A.B. Gaikawad, P.P. Patil, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 732.
17. S. Chaudhari, S.R. Sainkar, P.P. Patil, *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 54.
18. S. Virtanen, B. Surber, P. Nylund, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1165.
19. .O. Ilevbare, G.T. Burstein, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1545.
20. Y. Zuo, H. Wang, J. Zhao, J. Xiong, *Corros. Sci.* 44 (2002) 13.

Referencias

-
21. H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1977) 578.
 22. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. C. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
 23. J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4724.
 24. S. Shin, J. Kim, Y-H. Kim, S. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) S144.
 25. M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2002) 345.
 26. D. Svirskis, J. Travas-Sejdic, A. Rodgers, S. Garg, *J. Control. Release* 146 (2010) 6.
 27. T. F. Otero, J. G. Martinez, J. Arias-Pardilla, *Electrochim. Acta* 84 (2012) 112.
 28. P. Zarras, J. D. Stenger-Smith, In *Electroactive Polymers for Corrosion Control*; 2003, ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, DC.
 29. G.P.Evans, *The electrochemistry of conducting polymers, Advances in electrochemical science and engineering*, Vol. 1. 2008, John Wiley & Sons.
 30. Brédas, J.L. & Street, G.B. *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309.
 31. F. Ferrero, L. Napoli, C. Tonin, A. Varesano, *J. Appl. Polymer. Sci.* 102 (2006) 4121.
 32. Y. Tan, K. Ghandi, *Synth. Met.* 175 (2013) 183.
 33. Z. Sun, Y. Geng, J. Li, F. Wang, *Synth. Met.* 84 (1997) 99.
 34. A. Malinauskas, *Polymer* 42 (2001) 3957.
 35. B. Winther-Jensen, K. West, *Macromolecules* 37 (2004) 4538.
 36. J. L.S. Antonio, L. M. Lira, V. R. Gonçalves, S. I. Cordoba de Torresi, *Electrochim. Acta* 101 (2013) 216.
 37. B. Schulz, B. Dietzel, I. Orgzall, I. Díez, C. Xu, *High Perform. Polymer* 21 (2009) 633.
 38. S M. A. Rahman, N. H. Kwon, M. S. Won, E. S. Choe, Y. B. Shim, *Anal. Chem.* 77 (2005) 443.
 39. H. Zhao, W. E. Price, G.G. Wallace, *J. Membr. Sci.* 87 (1994) 47.
 40. G. G. Wallace, G.M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, *Conductive electroactive polymers*, 2009, Taylor & Francis Group, LLC, 3rd edition, London.

Referencias

-
41. Fernández, M. Trueba, C.A. Núñez, J. Rieumont, *Surf. Coat. Tech.* 191 (2005) 134.
 42. R. A. Khalkhali, W. E. Price, G. G. Wallace, *React. Funct. Polym.* 56 (2003) 141.
 43. C. Weidlich, K. M. Mangold, K. Juttner, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 741.
 44. B. Sun, J. J. Jones, R. P. Burford, M. Skyllas-Kazacos, *J. Mat. Sci.* 24 (1989) 4024.
 45. K. J. Wynne, G. B. Street, *Macromolecules* 18 (1985) 2361.
 46. R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 94 (2010) 87.
 47. G. Inzelt, *Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry*, 2008, Springer, Berlin.
 48. N. Jadhav, C. A. Vetter, V. J. Gelling, *Electrochim. Acta* 102 (2013) 28.
 49. J.W. Schultze, H. Karabulut, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1739.
 50. C. Jérôme, D.E. Labaye, R. Jérôme, *Synth. Met.* 142 (2004) 207.
 51. V. Bajpai, P. He, L. Goettler, J. H. Dong, L. Dai, *Synth. Met.* 156 (2006) 466.
 52. L. Qu, G. Shi, J. Yuan, G. Han, F. Chen, *J. Electroanal. Chem.* 561 (2004) 149.
 53. M. Ma, L. Qu, G. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 2550.
 54. L. Díez, K. Tauer, B. Schulz, *Colloid. Polym. Sci.* 283 (2004) 125.
 55. L. Díez, K. Tauer, B. Schulz, *Colloid. Polym. Sci.* 284 (2006) 1431.
 56. W. Yan, J. Han, *Polymer* 48 (2007) 6782.
 57. J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchova, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1420.
 58. Y.J. Ren, C.L. Zeng, *J. Power Sources* 182 (2008) 524.
 59. J. R. Akridge, Y. V. Mikhaylik, N. White, *Solid State Ionics* 175 (2004) 243.
 60. M-S.Song, S-C. Han, H-S. Kim, J-H. Kim, K-T. Kim, H-J. Ahn, Y-M. Kang, S. X. Dou, J-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A791.
 61. J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G.X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4634.
 62. T.F. Otero, J.G. Martinez, J. Arias-Pardilla, *Electrochim. Acta* 84 (2012) 112.
 63. H. Peng, L. Zhang, C. Soeller, J. Travas-Sejdic, *Biomaterials* 30 (2009) 2132.
 64. M. Ates, *Mat. Sci. Eng. C* 33 (2013) 1853.
 65. M.R. Abidian, D.C. Martin, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 573.

Referencias

-
66. L.L. Miller, Q.X. Zhou, *Macromolecules* 20 (1987) 1594.
 67. Y. Xiao, J. Che, C.M. Li, C.Q. Sun, Y.T. Chua, V.S. Lee, J.H. Luong, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 4 (2007) 925.
 68. B. Zinger, L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6861.
 69. K. Kontturi, P. Pentti, G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.* 453 (1998) 231.
 70. R. Wadhwa, C. F. Lagenaur, X. T. Cui, *J. Control. Release* 110 (2006) 531.
 71. M.R. Abidian, D.-H. Kim, D.C. Martin, *Adv. Mater.* 18 (2006) 405.
 72. M.R. Abidian, D.C. Martin, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 573.
 73. G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace, D. E. Tallman, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 85
 74. B. Wessling, *Mater. Corros.* 47 (1996) 439.
 75. J. Reut, A. Opik, *Synth.* 102 (1999) 1392.
 76. A.A. Hermas, M. Nakayama, K. Ogura, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2001.
 77. A. Cook, A. Gabriel, N. Laycock, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B644.
 78. A. Fenelon, C.B. Breslin, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4467.
 79. J. He, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B644.
 80. I.L. Lehr, S.B. Saidman, *Mat. Chem. Phys.* 100 (2006) 262.
 81. M.H. Pournaghi-Azar, H. Nahalparvari, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2107.
 82. M.A. Malik, M.T. Gałkowski, H. Bala, B. Grzybowska, P.J. Kulesza, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2157.
 83. A. Angeli, *Gazzetta Chimica Italiana* 46 (1916) 279.
 84. A. Dall'Ollio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Comptes rendus hebdomadaires Des Seances De L Academie des Sciences Serie C* 267 (1968) 433.
 85. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, *Synth. Met.* 329 (1980) 33.
 86. M. Nishizawa, H. Nozaki, H. Kaji, T. Kitazume, N. Kobayashi, T. Ishibashi, T. Abe, *Biomaterials* 1480 (2007) 34.
 87. S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet, *Synth. Met.* 20 (1987) 365.

Referencias

-
88. A. Díaz, J. Castillo, J. Logan, W. Lee, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 115.
 89. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283.
 90. K. Kim, H. Song, J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 9 (1988) 248.
 91. S. Asavapiriyant, G. Chandler, G. Gunawardena, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 229.
 92. C. Ferreira, S. Aeiyaeh, J. Aaron, P. Lacaze, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1801.
 93. I.L. Lehr, S.B. Saidman, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3249.
 94. U. Rammelt, L. M. Duc, W. Plieth, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1225.
 95. H. S. Nalwa, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Academic Press 2000.
 96. E. De Giglio, M. Guascito, L. Sabbatini, G. Zambonin, *Biomaterials* 22 (2001) 2609.
 97. M. Deepa, S. Ahmad, *European Polymer Journal* 44 (2008) 3288.
 98. M. Zhou, J. Heinze, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8451.
 99. M. Satoh, K. Imanishi, K. Yoshino, *J. Electroanal. Chem.* 317 (1991) 139.
 100. T. Fernandez Otero, J. Rodriguez, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 245.
 101. M. Hepel, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 63.
 102. H. Xie, M. Yan, Z. Jiang, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2361.
 103. S. Saidman, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1719.
 104. I.L. Lehr, O.V. Quinzani, S.B. Saidman, *Mat. Chem. Phys.* 117 (2009) 250.
 105. K.-M. Mangold, F. Meik, K. Jüttner, *Synth. Met.* 144 (2004) 221.
 106. F. Vork, E. Barendrecht, *Synth. Met.* 28 (1989) 121.
 107. M. A. Del Valle, F.R. Diaz, M.E. Bodini T. Pizarro, R. Córdova, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 943.
 108. I. Becerik, F. Kadirgan, *Synth. Met.* 124 (2001) 379.
 109. C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* 333 (1992) 235.
 110. M. H. Pournaghi-Azar, R. Ojani, *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 75.
 111. X. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, *Synth. Met.* 155 (2005a) 95.

Referencias

-
112. M. H. Pournaghi-Azar, R. Ojani, J. Solid State Electrochem. 4 (2000) 75.
 113. J. B Raoof, R. Ojani, S. Rashid-Nadimi, Electrochim. Acta 49 (2004) 271.
 114. M.C. Alvarez-Ros, S. Sánchez-Cortés, J.V. García-Ramos, Spectrochim. Acta Part A 56 (2000) 2471.
 115. E. Pintér, R. Patakfalvi, T. Fülei, Z. Gingl, I. Dékány, C. Visy, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 17474.
 116. N. L. Pickup, J. S. Shapiro, D. K.Y Wong, Anal. Chim. Acta 364 (1998) 41.
 117. C.M. Li, C.Q. Sun, W. Chen, L. Pan, Surf. Coat. Technol. 198 (2005) 474.
 118. R. Merello, F.J. Botana, J. Botella, M.V. Matres, M. Marcos, Corr. Sci. 45 (2003) 909.
 119. F. Macionczyk, B. Gerold, R. Thull, Surf. Coat. Tech. 142 (2001) 1084.
 120. L. Gil, S. Brühl, L. Jiménez, O. Leon, R. Guevara, M. H. Staia, Surf. Coat. Tech. 201 (2006) 4424.
 121. C.C. Shin, S.J. Lin, K. H. Chung, Y. L. Chen, Y. Y. Su, J. Biomed. Mater. Res. 52 (2000) 323.
 122. T. Dung Nguyen, T. Anh Nguyen, M. C. Pham, B. Piro, B. Normand, H. Takenouti, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 2254.
 123. Y. Wang, D. O. Northwood, J. Power Sources 163 (2006) 500.
 124. J. Tietje-Girault, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 6025.
 125. T. Tuken, Surf. Coat. Tech. 200 (2006) 4713.
 126. G. Shustak, A.J. Domb, D. Mandler, Langmuir 22 (2006) 5237.
 127. R. Okner, Y. Shaulov, N. Tal, G. Favaro, A. J. Domb, D. Mandler, Appl. Mat. Interf. 1 (2009) 758.
 128. D. Gopi, S. Ramya, D. Rajeswari, L. Kavitha, Coll.Surf.B: Biointerfaces 107 (2013) 130.
 129. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. (2001) Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
 130. J. Ross McDonald, Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems, 1987, John Wiley & Sons Inc.

Referencias

-
131. Yang Leng, *Materials characterization-Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, 2008, John Wiley & Sons Inc.
 132. P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, 2010, Oxford University Press, New York.
 133. Briggs, D.; Seah, M. P. (1990) *Practical Surface Analysis, Vol. 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
 134. Maquet, D. Martin, B. Malgrange, R. Franzen, J. Schoenen, G. Moonen, R. Jérôme, J. *Biom. Mat. Res.* 52 (2000) 639.
 135. P.T.S. Kumar, S. Abhilash, K. Manzoor, S.V. Nair, H. Tamura, R. Jayakumar, *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 761.
 136. B. Schulz, I. Orgzall, I. Díez, B. Dietzel, K. Tauer, *Colloids Surf. A* 354 (2010) 368.
 137. A. Ashrafi, M.A. Golozar, S. Mallakpour, *Synth. Met.* 156 (2006) 1280.
 138. L. Xia, Z. Wei, M. Wan, J. *Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 1.
 139. C. Zhou, J. Han, R. Guo, *Macromolecules* 42 (2009) 1252.
 140. S.B. Saidman, M.E. Vela, *Thin Solid Films* 493 (2005) 96.
 141. C. Cascalheira, A.S. Viana, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5783.
 142. B. Humbert, M. Alnot, F. Quilès, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 465.
 143. M. Boczar, L. Boda, M.J. Wójcik, *Spectrochim. Acta A* 64 (2006) 757.
 144. M. Ibrahim, A. Nada, D.E. Kamal, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 43 (2005) 911.
 145. S. Ghosh, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.M. Seakins, *Synth. Met.* 95 (1998) 63.
 146. A.C. Cascalheira, S. Aeiyaich, P.C. Lacaze, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 523.
 147. B. Humbert, M. Alnot, F. Quilès, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 465.
 148. M. J. Henderson, H. French, A. R. Hillman, E. Vieilb, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 631.
 149. Koene, W.J. Hamer, J.H.W. de Wit, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 545.
 150. Organic and organometallic phases in International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File, Newtowne Square, PA, 1994 [ICDD 14-882].

Referencias

-
151. F. Monteil-Rivera, E.B. Brouwer, S. Masset, Y. Deslandes, J. Dumonceau, *Anal. Chim. Acta* 424 (2000) 243.
 152. D. Martins, T. Stelzer, J. Ulrich, G. Coquerel, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 3020.
 153. J. Stejskal, I. Sapurinab, M. Trchová, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1420.
 154. Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3594.
 155. V. Bonacic-Koutecky, A. Kulesza, L. Gell, R. Mitrić, R. Antoine, F. Bertorelle, R. Ramouda, D. Rayane, M. Broyer, T. Tabarin, P. Dugourd, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 9282.
 156. C. You, C. Han, X. Wang, Y. Zheng, Q. Li, X. Hu, H. Sun, *Mol. Biol. Rep.* 39 (2012) 9193.
 157. H.W. Cheng, S.Y. Huan, R.Q. Yu, *Analyst* 137 (2012) 3601.
 158. J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez, M.J. Yacaman, *Nanotechnology* 16 (2005) 2346.
 159. P.J.G. Goulet, R.F. Aroca, *Canadian Journal of Chemistry* 82 (2004) 987.
 160. K.A.M. Eid, H.M.E. Azzazy, *Int. J. Nanomedicine* 7 (2012) 1543.
 161. JCPDS, International Center of Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA, 1989; Card No. 04-0783.
 162. J. Han, W. Yan, Y. Xu, *Chem. Lett.* 35 (2006) 306.
 163. M. Ocyba, M. Ptasińska, A. Michalska, K. Maksymiuk, E.A.H. Hall, *J. Electroanal. Chem.* 596 (2006) 157.
 164. S. Skaarup, L. Bay, K. Vidanapathirana, S. Thybo, P. Tofte, K. West, *Solid State Ionics* 159 (2003) 143.
 165. J. Stejskal, *Chemical Papers* 67 (2013) 814.
 166. M. Lanz, D. Schürch, G. Calzaferri, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 120 (1999) 105.
 167. R.E. Polonio, L.A. Mermel, G.E. Paquette, J.F. Sperry, *Antimicrobial Agents Chemother.* 45 (2001) 3262.
 168. T. Nonaka, Y. Uemura, K. Enishi, S. Kurihara, *J. App. Polym. Sci.* 62 (1996) 1651.
 169. Q. Pei, R. Qian, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1075.
 170. A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2083.

Referencias

171. C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 335.
172. M. Pourbaix, Atlas d' Equi libres Electrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
173. W.C. Moshier, G.D. Davis, Corrosion 46 (1190) 43.
174. B.J. Hwang, K.L. Lee, Thin Solid Films 279 (1996) 236.
175. T.L. Sudesh, L. Wijesinghe, D.J. Blackwood, Corros. Sci. 49 (2007) 1755.
176. T. Tuken, B. Yazıcı, M. Erbil, Prog. Org. Coat. 51 (2004) 152.
177. P. Ocon, A.B. Cristobal, P. Herrasti, E. Fatas, Corros. Sci. 47 (2005) 649.
178. L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, Electrochim. Acta 55 (2010) 6174.
179. P. Schmutz, D. Landolt, Corros. Sci. 41 (1999) 2143.
180. S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, Appl. Surf. Sci. 242 (2005) 114.
181. A.A. Hermas, Corros. Sci. 50 (2008) 2498.
182. V. Bocchi, G.P. Gardini, G. Zanella, Synth. Met. 43 (1991) 3067.
183. G. D. Sulka, K. Hnida, A. Brzózka, Electrochim. Acta 104 (2013) 536.
184. M. Beidaghi, C. Wang, Electrochim. Acta 56 (2011) 9508.
185. M. Sharma, G.I.N. Waterhouse, S.W.C. Loader, S. Garga, D. Svirskis, Int. J. Pharm. 443 (2013) 163.
186. J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, V. Sammelseig, Electrochim. Acta 46 (2001) 4105.