



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE LA
CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS DE RESINA EPÓXICA
COMERCIAL”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Presenta:

MARÍA FERNANDA DOMÍNGUEZ ALCALÁ

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. JENARO LEOCADIO VARELA CASELIS

CO-ASESOR DE TESIS:

Dra. JUANA DEISY SANTAMARÍA JUÁREZ

Puebla, Pue. 2020

QUÍMICA

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis por guiarme durante todo el proceso de este trabajo de investigación, brindarme todo su apoyo y darme la oportunidad de ser mi asesor.

A la Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez por todo el apoyo brindado y por enriquecer este trabajo de investigación con sus comentarios y observaciones.

Al Centro Universitario de Vinculación de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por permitirme el uso de sus instalaciones y brindarme todo lo necesario para la realización de esta investigación.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por todas las facilidades y conocimientos que me brindó durante toda mi formación académica.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres, por su apoyo incondicional, cariño y amor que siempre me brindaron, por formarme como la persona que soy, muchas gracias por ser mi constante motivación y gracias por todos los sacrificios con los que aseguraron mi futuro.

A mi hermana que está conmigo en todo momento y constantemente me alienta a alcanzar mis anhelos, gracias por cada palabra y apoyo inconmensurable.

A Dios por permitirme disfrutar este logro al lado de las personas que más amo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
Agradecimientos.....	i
Dedicatoria.....	ii
Índice de contenido.....	iii
Índice de figuras.....	vi
Índice de tablas.....	viii
Resumen.....	ix
Planteamiento del problema.....	x
Justificación.....	xi
Objetivos de investigación.....	xii
Hipótesis.....	xii
Introducción.....	xiii

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Corrosión.....	2
1.2 Principios Electroquímicos de la corrosión.....	2
1.3 Protección contra la corrosión.....	4
1.4 Recubrimientos.....	4
1.4.1 Recubrimientos inorgánicos.....	5
1.4.2 Recubrimientos orgánicos.....	5
1.4.3 Recubrimientos híbridos.....	5
1.4.4 Recubrimientos nanocompuestos.....	6
1.5 Tipos de compuestos.....	7
1.6 Nanomateriales basados en carbono.....	8
1.7 Grafeno.....	8
1.8 Óxido de grafeno.....	9

1.9	Resinas epóxicas.....	10
1.10	Efecto de un recubrimiento nanocompuesto.....	11
1.11	Estado del arte.....	13

CAPÍTULO II.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1	Diagrama general de la metodología.....	16
2.1.1	Revisión bibliográfica.....	16
2.1.2	Selección del método de síntesis del recubrimiento.....	16
2.1.3	Síntesis del recubrimiento.....	17
2.1.3.1	Reactivos y materiales.....	17
2.1.3.2	Tratamiento del sustrato.....	18
2.1.3.3	Preparación de la mezcla resina epóxica-GO.....	18
2.1.3.4	Síntesis del recubrimiento.....	19
2.1.4	Caracterización de los recubrimientos.....	22
2.1.4.1	Técnica de caracterización por FTIR-ATR (Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier).....	22
2.1.4.2	Técnica de caracterización por DRX (Difracción de rayos X).....	23
2.1.4.3	Técnica de caracterización por TGA (Análisis termogravimétrico).....	24
2.1.4.4	Técnica de caracterización por SEM (Microscopía electrónica de barrido).....	25
2.1.4.5	Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos (EIS).....	26

CAPÍTULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Caracterización por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	30
3.2	Caracterización por análisis termogravimetrico.....	32
3.3	Caracterización por difracción de rayos X.....	34
3.4	Microscopía electrónica de barrido.....	35
3.5	Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos.....	37
3.5.1.....	Cálculo de la resistencia (R_c) y capacitancia (C_c) del recubrimiento.....	46
CONCLUSIONES.....		52
 ANEXO A		
“TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA”		54
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
CAPÍTULO I		
1.1	Representación de una celda electroquímica, ambas reacciones ocurren de forma simultánea	2
1.2	Serie galvánica para metales y aleaciones comunes	3
1.3	Ilustración esquemática de diferentes estructuras de compuesto que surgen de la interacción de nanomateriales en capas y polímeros: (a) fases separadas; (b) intercalado y (c) exfoliado	7
1.4	Formas alotrópicas del carbono	8
1.5	Estructura bidimensional de grafeno	9
1.6	Estructura esquemática del óxido de grafeno	10
1.7	Estructura general de una resina epoxi.	10
1.8	Desempeño de especies corrosivas en un recubrimiento de resina epóxica pura (izquierda) y resina epóxica-GO (derecha)	12
CAPÍTULO II		
2.1	Diagrama general de flujo del proyecto	16
2.2	Proceso de síntesis del recubrimiento	17
2.3	Barra aplicadora de 60 micras	18
2.4	Proceso del tratamiento del sustrato	18
2.5	Metodología de síntesis del recubrimiento	21
2.6	Espectrofotómetro marca Bruker modelo Vertex 70	23
2.7	Difractómetro marca Bruker modelo D8	24
2.8	Analizador térmico Netzsch STA 449 F3 Jupiter	25
2.9	Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV	26
2.10	Potenciostato marca GAMRY, modelo Reference 600	27
2.11	Celda para medición electroquímica	27

CAPÍTULO III

3.1	Sustrato de lámina de acero al carbón utilizado para la aplicación del recubrimiento	29
3.2	Recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 de resina epóxica obtenidos sobre acero al carbón	29
3.3	Espectros FTIR-ATR de los recubrimientos E0, E01, E05, E1, y E3	31
3.4	Espectros FTIR-ATR de los recubrimientos E0, E01, E05, E1, y E3 con ampliación del rango de frecuencia de 1100-600 cm^{-1}	31
3.5	Termogramas de los recubrimientos epóxicos E0, E01, E05, E1, y E3	33
3.6	Difractograma del óxido de grafeno (GO) y grafito	34
3.7	Difractogramas de los recubrimientos E0, E01, E05, E1, E3 y grafito	35
3.8	Micrografías obtenidas por SEM de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3	36
3.9	Micrografías obtenidas por SEM de la sección transversal de los recubrimientos E0, E01, E05, E1, E3	37
3.10	Diagrama de Bode de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a las 0 horas de exposición de electrolito de NaCl al 5%	38
3.11	Diagrama de Bode de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a las 150 horas de exposición en electrolito de NaCl al 5%	39
3.12	Diagrama de Bode de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a las 300 horas de exposición en un electrolito de NaCl al 5%	40
3.13	Diagrama de Bode de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a las 500 horas de exposición de electrolito de NaCl al 5%	41
3.14	Diagramas de Bode de los recubrimientos con respecto al tiempo (a: E0, b: E01, c: E05, d: E1, e: E3)	44
3.15	Evolución de la impedancia de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a una frecuencia de 0.01 Hz a 0,150, 300 y 500 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5%	46
3.16	Circuito eléctrico equivalente utilizado.	47

3.17	Evolución de la resistencia para los recubrimientos estudiados	50
3.18	Evolución de la capacitancia para los recubrimientos estudiados	50

ANEXO I

A1.1	Corriente y voltaje en función del tiempo	55
A1.2	Diagrama de Bode	55
A1.3	Circuito Randle	56
A1.4	Celda electroquímica para mediciones EIS en recubrimientos	57
A1.5	Diagrama de bloques de la instrumentación usada para realizar mediciones EIS	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	CAPÍTULO I	Página
2.1	Formulaciones del recubrimiento resina epóxica DER331-GO	19
CAPÍTULO III		
3.1	Números de onda de las bandas de absorción de los espectros de FTIR-ATR de los recubrimientos resina epóxica-GO	32
3.2	Degradación de los recubrimientos acorde a Figura 3.5	34
3.3	Espesor de los recubrimientos	37
3.4	Datos de impedancia para cada recubrimiento con respecto al tiempo en una frecuencia de 0.01 Hz	45
3.5	Valores de resistencia y capacitancia ajustados a circuito equivalente utilizado	51

RESUMEN

En este trabajo de investigación se obtuvieron recubrimientos nanocompuestos, sintetizados con resina epóxica comercial DER331 y óxido de grafeno en concentraciones de 0.0, 0.1, 0.5, 1.0 y 3% sintetizado bajo el método Hummers. Se caracterizaron por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y se evaluó su desempeño anticorrosivo mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados mostraron recubrimientos uniformes y libres de defectos, las pruebas anticorrosivas señalan que los recubrimientos con 0.5% de óxido de grafeno presentan el mejor desempeño anticorrosivo.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La pérdida de un metal a causa de la corrosión es un desperdicio no solo de éste, sino también de la energía, el agua y el esfuerzo humano que se utilizó para producir y fabricar dicho material, de igual manera se puede ver comprometida la seguridad del equipo operativo y causar fallas con consecuencias catastróficas [1].

El fenómeno de la corrosión afecta principalmente al sector industrial económicamente; según un estudio reciente, estas pérdidas ascienden a miles de millones de dólares anuales, aproximadamente \$276 mil millones en los Estados Unidos y se estima que alrededor del 25 al 30% de este, podría evitarse si la tecnología de corrosión actualmente disponible se aplicara de manera efectiva.

La aplicación de recubrimientos es una alternativa que se emplea actualmente para contrarrestar este impacto, sin embargo y a pesar de los avances que se han alcanzado en el desarrollo de estos, tales recubrimientos no son completamente eficientes, ya que la presencia de pequeñas imperfecciones en ellos, es suficiente para que penetren las especies corrosivas y con ello comience el proceso de deterioro. En general, el efecto barrera de los recubrimientos orgánicos puede mejorarse mediante la incorporación de nanorecubrimientos, se espera que los recubrimientos que contienen nanomateriales tengan propiedades de barrera significativas para la protección contra la corrosión y reduzcan la tendencia de que en el recubrimiento se formen ampollas o se desprenda. Por lo tanto, se requieren más estudios para conocer mejor los mecanismos fundamentales a través de los cuales diferentes nanomateriales interactúan con una matriz de recubrimiento [2].

JUSTIFICACIÓN

La presente investigación propone la síntesis de un recubrimiento anticorrosivo, utilizando resina epóxica comercial y óxido de grafeno como recubrimiento protector avanzado. Siendo las resinas epóxicas un polímero de alta resistencia mecánica, adhesividad, versatilidad, mínima contracción durante el proceso de curado, y otras características que hacen de este material sea uno de los más utilizados y económicos para la aplicación de recubrimientos.

No obstante, puesto que en este tipo de resinas existen ciertas limitantes en el completo efecto barrera ante la corrosión, la adición de nanocompuestos como el óxido de grafeno, dará nuevas y mejores propiedades a los recubrimientos, haciéndolos más fuertes y durables.

OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto sobre las propiedades anticorrosivas, al adicionar oxido de grafeno a un recubrimiento de resina epóxica comercial, así como su caracterización aplicando diferentes técnicas analíticas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener recubrimientos nanocompuestos uniformes y libres de defectos sobre una superficie corroible como el acero al carbón.
- Evaluar la eficiencia de protección contra corrosión de diferentes formulaciones resina epóxica-GO: 0%, 0.1%, 0.5%,1% y 3%.
- Caracterizar los recubrimientos por microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR) y análisis termogravimétrico (TGA).
- Determinar por medio de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), el desempeño anticorrosivo de los recubrimientos sintetizados.

HIPÓTESIS

La adición de estructuras laminares con una alta relación de aspecto como el óxido de grafeno a un recubrimiento constituido por una matriz polimérica como la resina epóxica, tienen el potencial para incrementar el efecto barrera y al mismo tiempo disminuir el fenómeno de la corrosión.

INTRODUCCIÓN

Se ha observado que la durabilidad de un material, sometido a diferentes tipos de atmósferas, depende principalmente de sus propiedades superficiales. En el caso particular de los aceros se ha notado que la corrosión origina su degradación y pérdida de dimensiones, que reducen su desempeño para una determinada aplicación, este deterioro causa grandes pérdidas económicas y daños catastróficos en la infraestructura y principales plantas industriales [3]. Una alternativa competitiva ha sido la aplicación de recubrimientos, los cuales son empleados ampliamente en el sector industrial, ya que debido a su efecto barrera incrementan la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos que se encuentran sometidos a ambientes agresivos [4].

Sin embargo, los recubrimientos no son permanentemente impenetrables, ya que pequeños defectos en los recubrimientos pueden ser el inicio de rutas que permiten a las especies corrosivas atacar el sustrato metálico, por lo tanto, se puede producir corrosión localizada. Por lo tanto, es necesario que se continúen investigando materiales que puedan incorporarse a la matriz polimérica de los recubrimientos.

Actualmente los nanocompuestos poliméricos presentan un alto interés debido a que pueden mejorar las propiedades de los polímeros puros. El grafeno ocupa un lugar destacado como nanomaterial y está permitiendo abrir nuevas vías al desarrollo de materiales debido a sus excelentes propiedades y su obtención a partir de un material económico como es el grafito [5].

En esta tesis se llevó a cabo la síntesis y caracterización de un recubrimiento nanocompuesto a base de resina epóxica comercial y óxido de grafeno. En el primer capítulo se presentan conceptos referentes al fenómeno de corrosión y los factores que permiten su desarrollo, menciona la naturaleza de los distintos recubrimientos existentes, así como también presenta un estado del arte en el cual se recopilan trabajos de investigación previos, en los cuales se utiliza óxido de grafeno para propuestas relacionadas con recubrimientos anticorrosivos

En el capítulo II se describe la metodología que se siguió para la síntesis del recubrimiento, los materiales y equipo utilizados, así como las técnicas de caracterización empleadas para la realización de este proyecto.

Finalmente, en el capítulo III se exponen los resultados obtenidos junto con una interpretación, igualmente se presentan las conclusiones y aportaciones, en donde se señalan y sintetizan las ideas alcanzadas más importantes que se pueden rescatar de esta tesis.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Corrosión

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material, generalmente metálico, por reacción química o electroquímica con su medio ambiente (atmósfera, suelo, agua, etc.).

El término corrosión suele referirse normalmente al ataque de los metales, aunque otros materiales no metálicos, como las cerámicos y poliméricos también pueden ser deteriorados por ataques químicos directos, pero en estos casos suele utilizarse el término degradación [6].

1.2 Principios electroquímicos de la corrosión

El fenómeno de la corrosión ocurre debido a que, con el tiempo, dichos materiales tratan de alcanzar su estado natural, el cual constituye un estado energético de menor potencial, lo que les permite estabilizarse termodinámicamente.

Los procesos de corrosión involucran reacciones de reducción-oxidación (reacciones electroquímicas), donde para que se desarrollen estos procesos, es necesaria la existencia de cuatro componentes: (1) un ánodo, (2) un cátodo, (3) un electrolito como medio conductor, que en la mayoría de casos corresponde de una solución acuosa, y (4) una conexión eléctrica entre los electrodos. La Figura 1.1 muestra de forma representativa un esquema de estos elementos, formando lo que se conoce como una celda electroquímica.

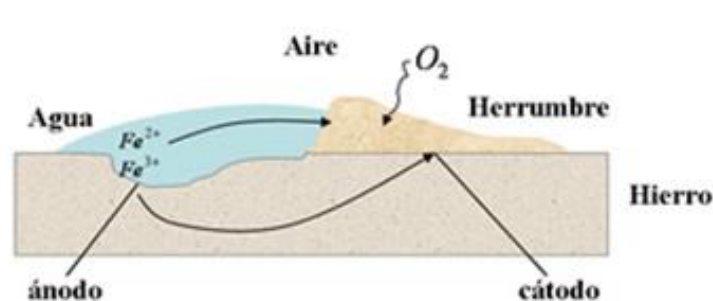


Figura 1.1 Representación de una celda electroquímica, ambas reacciones ocurren de forma simultánea.

Las ecuaciones de las reacciones que ocurren en los electrodos son las siguientes:

- En el ánodo: $M^0 \rightarrow M^n + ne^-$ (Oxidación)
- En el cátodo: $M^n + ne^- \rightarrow M^0$ (Reducción)

Como se observa en las ecuaciones, el ánodo cede electrones al sistema cuando reacciona, aumentando su número de oxidación, cambiando de su estado metálico base a cationes que se disuelven en el electrolito, siendo este el material que sufre el fenómeno de corrosión; mientras que, en el cátodo, los aniones metálicos absorben electrones, disminuyendo su número de oxidación, por lo que cambian a su estado base.

El potencial electroquímico define la susceptibilidad o la resistencia de un material metálico a la corrosión, cuyo valor varia en dependencia de la composición del electrolito. Cuanto más positivo sea el valor de dicho potencial, más noble (resistente) es el material. Mientras que en el caso contrario, cuanto más negativo sea este, más reactivo es el material a la corrosión. La serie galvánica consiste en una tabla donde se ubican diferentes tipos de materiales respecto al potencial electroquímico de estos. La Figura 1.2 muestra representativamente una tabla de serie galvánica para algunos metales y aleaciones comunes [7].

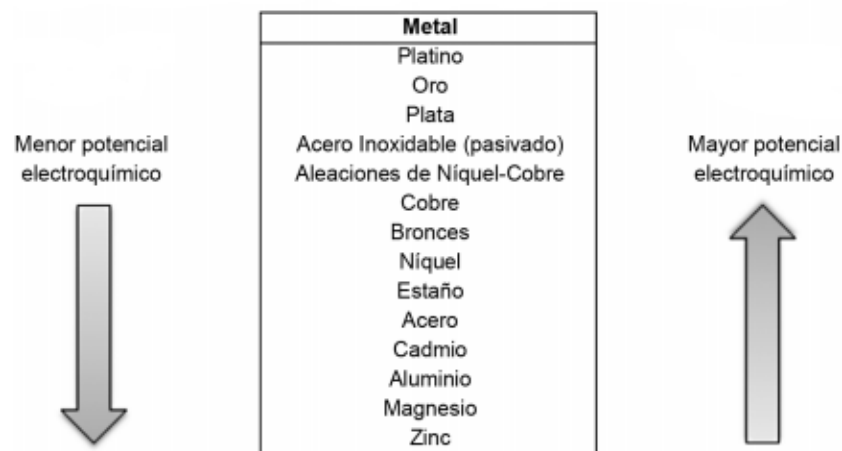


Figura 1.2 Serie galvánica para metales y aleaciones comunes [2].

1.3 Protección contra la corrosión

Son muchos los métodos para los distintos grados de protección de materiales que se pretenden alcanzar, entre estos se encuentra el diseño anticorrosión en el cual se seleccionan materiales resistentes a la corrosión y evita el contacto entre metales diferentes ante soluciones corrosivas, otro método de prevención de la corrosión es la utilización de recubrimientos protectores metálicos y no metálicos, uso de protección catódica, y alteración de los medios por medio de inhibidores [8].

1.4 Recubrimientos

Los recubrimientos son un método de control de la corrosión, se utilizan para brindar protección a largo plazo a diferentes tipos de superficies, evitando que agentes altamente corrosivos, ya sean líquidos, sólidos o gases entren en contacto con el sustrato, es decir, la estructura que se desea mantener en óptimas condiciones.

Además de aumentar la resistencia a la corrosión, con el uso de recubrimientos se pueden cambiar las propiedades de la superficie del sustrato como la resistencia al desgaste, la adhesión, conductividad y humectabilidad, mejorar su aspecto, disminuir la fricción de su superficie, etc.

El recubrimiento protector es, en general, una barrera relativamente delgada que separa al sustrato de la atmosfera, esta película debe ser completamente continua para cumplir su función, cualquier imperfección se convierte en un punto débil para dar inicio al proceso de corrosión y descomposición de la estructura [9].

Existen diferentes tipos de recubrimientos que se pueden clasificar por su naturaleza de la siguiente manera:

- Recubrimientos inorgánicos
- Recubrimientos orgánicos
- Recubrimientos híbridos
- Recubrimientos nanocompuestos

1.4.1 Recubrimientos inorgánicos

Dentro este tipo de recubrimientos se encuentran los metálicos y cerámicos, estos poseen elevada resistencia al desgaste y a altas tempera, alta resistencia al rayado, acabados tersos y duraderos. Algunos ejemplos de este tipo de recubrimiento son los galvanizados: cromados, niquelados, en inmersión de estaño, etc., recubrimientos de óxido de aluminio, zirconio, recubrimientos vidriados y de porcelana, recubrimientos por cemento, así como por transformaciones químicas [10].

1.4.2 Recubrimientos orgánicos

Son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que secan o endurecen como películas de superficie delgada sobre el sustrato. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Entre este tipo de recubrimientos se pueden encontrar resinas de tipo acrílico, vinílica, epoxi, poliéster, PVC, celulósico, fenólica, poliuretano, etc [11].

1.4.3 Recubrimientos híbridos

Es un sistema orgánico-inorgánico cuyos componentes están enlazados químicamente. Ambos materiales se combinan en una estructura nanométrica por lo que presentan una combinación de las buenas propiedades que aporta la estructura orgánica y la inorgánica. Ofrecen una resistencia mayor al rayado claramente superior a la de los materiales puramente orgánicos o inorgánicos, pero también brinda flexibilidad y adhesión.

Para la fase orgánica se ocupa una resina y la fase orgánica se emplea un precursor alcóxido y el material es sintetizado por método de sol-gel [12].

1.4.4 Recubrimientos nanocompuestos

Estos son la combinación de dos o más materiales donde al menos uno de estos está en orden nanométrico [13].

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño de 1 a 100 nm, una definición lógica sitúa la nanoescala entre la microescala (1 micrómetro) y la escala atómica/molecular (alrededor de 0.2 nanómetros) [14].

Los materiales compuestos son combinaciones de dos o más materiales diferentes que poseen una interfase discreta y reconocible que los separa. Este tipo de materiales se compone principalmente por una matriz y un refuerzo.

La primera es la fase continua en la que el refuerzo queda “embebido”, es posible emplear materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas los cuales cumplen de buena forma con este papel.

La segunda es una fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. En general, el refuerzo se utiliza para incrementar la resistencia y rigidez mecánicas, pero también se emplean refuerzos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión.

Actualmente no solo se obtienen materiales compuestos macroscópicos ya que el empleo de materiales de refuerzo a escala nanométricas ha permitido formar materiales nanocompuestos aumentando aún más las propiedades de este tipo de materiales, la obtención de este tipo de materiales y sus propiedades puede estar restringida debido a la forma en cómo se distribuya en la matriz el nanomaterial. Las fases en las que se puede encontrar un nanocompuesto son: microcompuestos, intercalados y exfoliados [15].

1.5 Tipos de compuestos: microcompuestos, intercalados, exfoliados

Se pueden obtener tres tipos de estructuras de compuestos a partir de la mezcla de cargas inorgánicas y un polímero (Figura 1.3) como son:

a) *Microcompuesto*: cuando el polímero no es capaz de intercalarse en las partículas, se forma un compuesto con fases separadas.

b) *Nanocompuesto intercalado*: las cadenas poliméricas se intercalan entre las partículas, dando como resultado una morfología ordenada, en la que se alternan cadenas poliméricas y partículas.

c) *Nanocompuesto exfoliado*: en donde las partículas se encuentran dispersas de manera uniforme dentro de la matriz polimérica, este tipo de estructura lo presentan los *nano* compuestos formados con grafeno y arcillas [16].

Los dos últimos tipos de estructuras pueden llamarse nanocompuestos.

La estructura exfoliada generalmente es la que se desea obtener ya que proporciona mayor relación de aspecto partículas con respecto a las partículas apiladas o intercaladas [17].

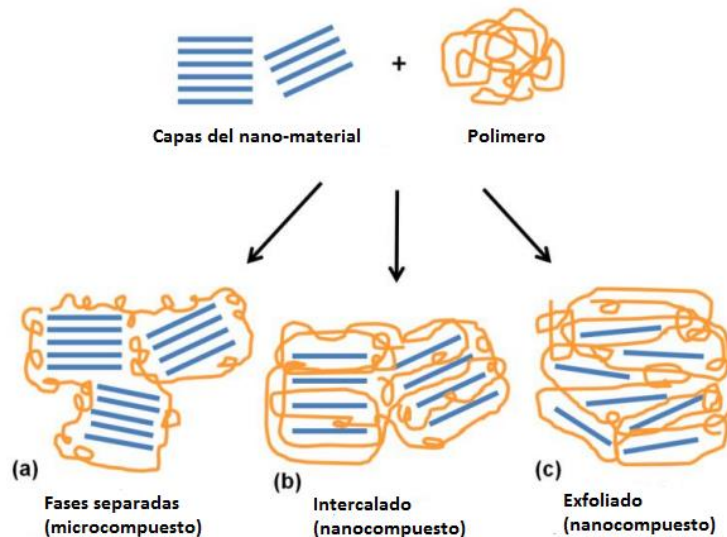


Figura 1.3 Ilustración esquemática de diferentes estructuras de compuesto que surgen de la interacción de nanomateriales en capas y polímeros: (a) fases separadas; (b) intercalado y (c) exfoliado [17].

1.6 Nanomateriales basados en carbono

Los nanomateriales basados en carbono están compuestos mayoritariamente por carbono y suelen adoptar formas como esferas huecas, elipsoides o tubos (Figura 1.4). Los nanomateriales de carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes y diversas aplicaciones en el campo de la electrónica [14].

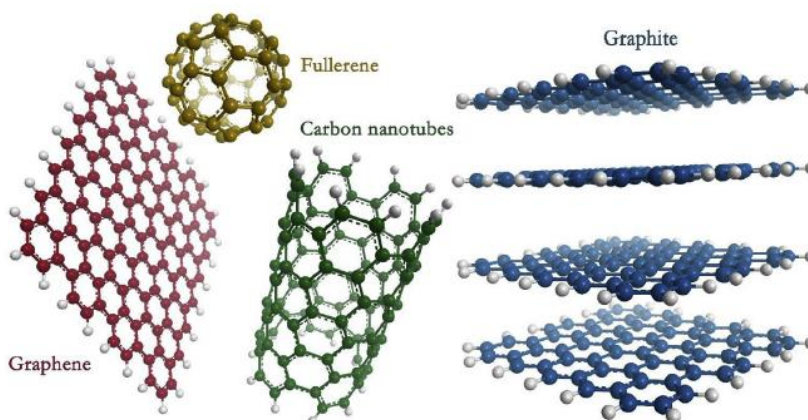


Figura 1.4 Formas alotrópicas del carbono.

1.7 Grafeno

El grafeno es una estructura nanométrica bidimensional, de átomos de carbono fuertemente cohesionados en una superficie uniforme, ligeramente plana con ondulaciones, de un átomo de espesor, con una apariencia semejante a una capa de panal de abejas por su configuración atómica hexagonal (Figura 1.5). El grafeno es una de las formas alotrópicas del carbono, como lo son también el grafito y el diamante. Así, un milímetro de grafito contiene tres millones de capas de grafeno.

Es elástico y flexible, y está dotado de una gran conductividad térmica y eléctrica, lo que le permite disipar el calor y soportar intensas corrientes eléctricas sin calentarse. Es prácticamente transparente, es hidrófugo: repele el agua y la corrosión y tan denso que ni siquiera el gas helio puede atravesarlo.

Es inerte químicamente, no reacciona con el oxígeno del aire ni se oxida, es bactericida, pero permite el crecimiento de células. Las bacterias no crecen en él y, por tanto, puede ser útil en la industria alimentaria o en la biomedicina.

Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos nuevos con diferentes propiedades, lo que abre un abanico prácticamente ilimitado de campos de aplicación.

El grafeno tiene increíbles propiedades mecánicas, electrónicas, químicas, magnéticas y ópticas que lo han convertido en uno de los nanomateriales más estudiados en la actualidad. Además, al ser carbono puro, es abundante en la naturaleza y ecológico [19].

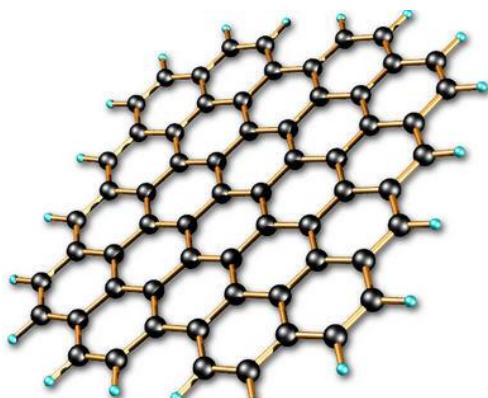


Figura 1.5 Estructura bidimensional de grafeno.

1.8 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es un compuesto obtenido por oxidación de grafito mediante un oxidante fuerte y en presencia de ácido nítrico y cuyas láminas consisten en un esqueleto carbonoso de dos dimensiones, formado por un gran número de carbonos sp^3 y un pequeño número de carbonos sp^2 . Durante la oxidación la estructura gráfica se mantiene, aunque el carácter aromático se pierde parcialmente (Figura 1.6). La estructura contiene diferentes cantidades de grupos funcionales como hidroxilo, éter, grupos carboxílicos, grupos cetona, etc. siendo la fórmula propuesta para este compuesto la $C_7O_4H_2$. El GO forma dispersiones estables en agua, donde se puede detectar GO de una sola lámina. En consecuencia, el GO presenta una interesante química de intercalación, ofreciendo muchas posibilidades para obtener diferentes nanocompuestos [20].

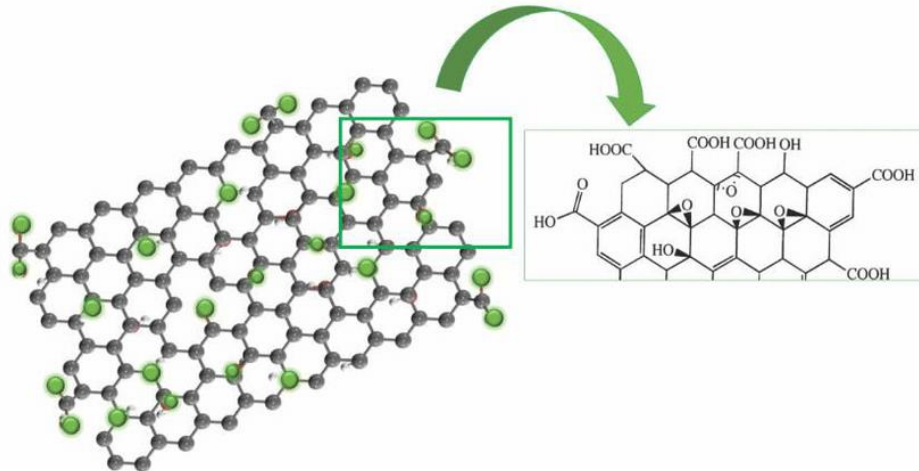


Figura 1.6 Estructura esquemática del óxido de grafeno.

1.9 Resinas epóxicas

Es un polímero también conocido como poliepóxido que contiene al menos dos y más grupos epóxido por monómero, que también se conoce como grupos glicidilo u oxirano. Las resinas epóxicas a base de diglicidiléteres como el bisfenol A que se deriva de 4,4'-dihidroxiclorhidrina y epoclorhidrina, se someten a policondensación para formar el monómero epoxi. Además, el éter diglicidílico de bisfenol A epoxi es una resina curada con amina. Al variar la relación de bisfenol A y epoclorhidrina, los pesos moleculares de la resina epóxica terminada también son diferentes dependiendo de la relación de concentración. La reacción entre la resina epóxica y el agente de curado es un poliaditivo irreversible, no se forma ningún subproducto y no puede descomponerse en la resina epóxica y el agente de curado nuevamente.

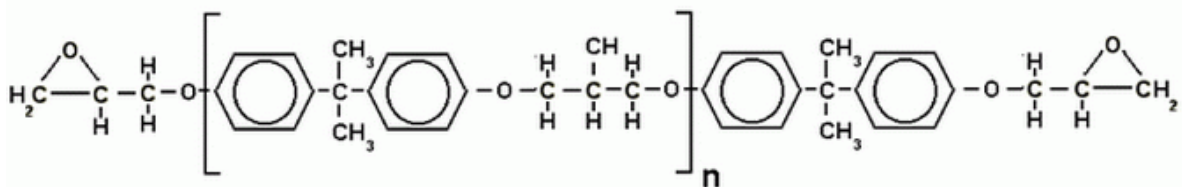


Figura 1.7 Estructura general de una resina epoxi.

Dado que la molécula de epóxica se tensa por la estructura del anillo C-O-C, la reticulación con el agente de curado abre los anillos, y el enlace se reorganiza en una red tridimensional. Esta reacción es una reacción exotérmica, lo que significa

que se libera el calor. La velocidad de reacción varía mucho según el tipo de agente de curado utilizado. Las aminas, imidas y anhídridos alifáticos y aromáticos son los agentes de curado comúnmente disponibles para la resina epóxica. Es importante obtener la relación de mezcla correcta entre la resina y el agente de curado para que la molécula de amina reaccione con la molécula de epoxi a una velocidad constante y proporcione una reacción completa. Por lo tanto, debido al conveniente empaque que proporciona la resina epoxi y excelente procesabilidad, éstas están ampliamente disponibles en aplicaciones industriales. La resina epóxica pura tiene buenas propiedades de aislamiento eléctrico, excelente resistencia química y fuerte adhesión a materiales diferentes [21].

1.10 Efecto de un recubrimiento nanocompuesto

Con un recubrimiento cuya matriz está constituida a base de resina epóxica y reforzada con óxido de grafeno se puede extender la longitud de la trayectoria de propagación del medio de corrosión, que a diferencia de un recubrimiento con resina epoxi puro, la propagación desde la superficie del recubrimiento hacia el sustrato sería directo.

Por lo tanto, los defectos del recubrimiento se reducen y el transporte entre el ánodo y el cátodo se bloquea, por lo que la corrosión disminuye ya que las vías de difusión del electrolito al sustrato son más tortuosas y complejas, formándose así cantidades menores de productos de corrosión. La Figura 1.8 muestra la representación del efecto de este tipo de recubrimiento.

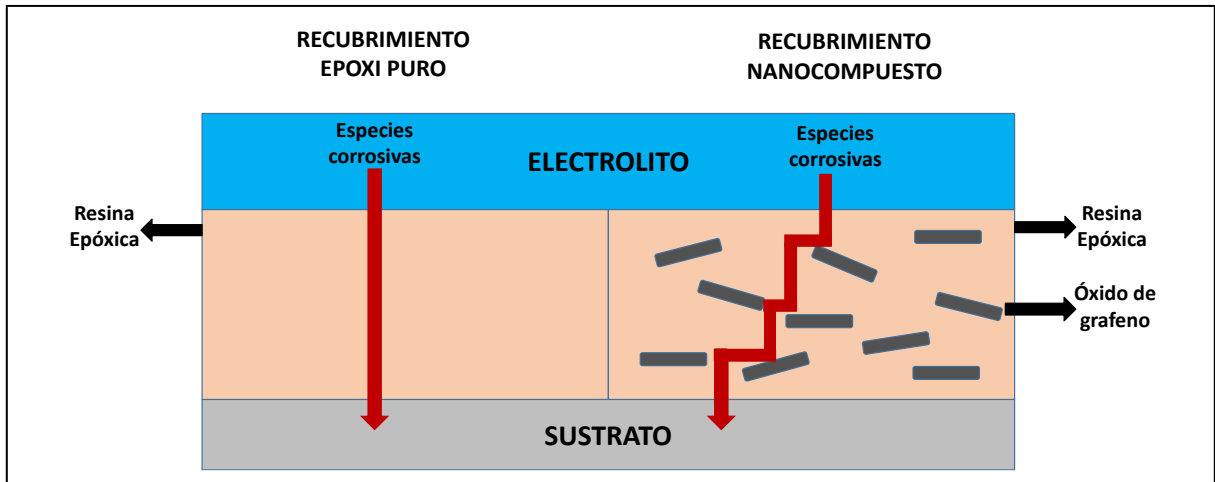


Figura 1.8 Desempeño de especies corrosivas en un recubrimiento de resina epóxica pura (izquierda) y resina epóxica-GO (derecha).

ESTADO DEL ARTE

- Jianga *et al.* Investigaron la dispersión y el desempeño anticorrosivo de GO con diferentes relaciones de aspecto incorporadas en recubrimientos compuestos a base de grupos epoxi. Las láminas de GO con una relación de aspecto más alta proporcionaron un camino permeable más dificultoso para corroer el medio y, por lo tanto, muestra una mejor resistencia a la corrosión [22].
- Yarahmadia *et al.* Funcionalizaron químicamente GO con un biopolímero de almidón y resina epóxica. El producto fue un nanocompuesto epóxico de alto rendimiento para aplicaciones de recubrimiento. Una exitosa adhesión del almidón a la superficie GO fue probada por la FTIR-ATR y TGA. Se encontró que GO tiene un efecto positivo en la reacción de curado a velocidades de calentamiento más bajas gracias al aporte de grupos funcionales reactivos presentes en su estructura [23].
- En el trabajo de Wang *et al.* Estudiaron el óxido de grafeno reducido (RGO) con diferentes contenidos de grupos funcionales que contienen oxígeno para ser adicionados a la matriz epóxica. Los resultados muestran que la estructura, dispersión y propiedades superficiales de las láminas RGO en la matriz epóxica están controladas por el contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno. La resistencia a la corrosión del revestimiento se puede mejorar significativamente agregando RGO debido al efecto barrera, impenetrabilidad e hidrofobicidad. Mientras tanto, el recubrimiento resina epóxica/RGO muestra potencialidad antimicrobiana debido al estrés oxidativo en el material compuesto [24].
- Wolka *et al.* Utilizaron diferentes tipos de partículas de óxido de grafeno reducido para producir compuestos con resina epóxica-amina. Observaron un cambio significativo en su curado y propiedades mecánicas. Encontraron

que el óxido de grafeno generado actúa como agente suavizante. Además de un aumento en la deformación de 2.5 mm a 3.1 mm determinada mediante la prueba de ahuecamiento de Erichsen [25].

- B. Ramezanzadeha *et al.* Sintetizaron y caracterizaron GO funcionalizado con grupos amino (FGO). La incorporación de 0.1% en peso de nano hojas de FGO en el recubrimiento epóxico mejoró significativamente la resistencia a la corrosión, su resistencia iónica y sus propiedades de barrera [26].

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Diagrama general de la metodología

En la Figura 2.1 se muestra el esquema general que se utilizó para realizar este proyecto de investigación el cual básicamente incluye lo siguiente:

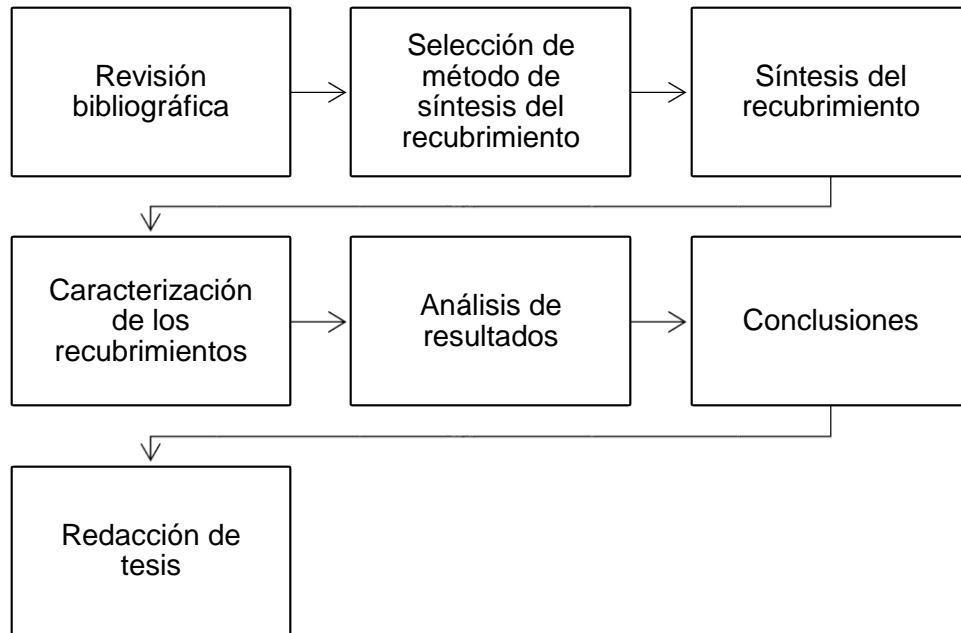


Figura 2.1 Diagrama general de flujo del proyecto

2.1.1 Revisión bibliográfica

Como primer paso se realizó una investigación exhaustiva de la literatura revisando artículos científicos, libros, tesis, etc. con el fin de estar actualizado en todos los temas relacionados con el proyecto.

2.1.2 Selección del método de síntesis del recubrimiento

Con la información recabada se determinó el método de síntesis del recubrimiento a ejecutar, optando por aquél que brindara un recubrimiento uniforme y libre de imperfecciones.

2.1.3 Síntesis del recubrimiento

La síntesis del recubrimiento resina epóxica-óxido de grafeno se realizó siguiendo el diagrama mostrado en la Figura 2.2.

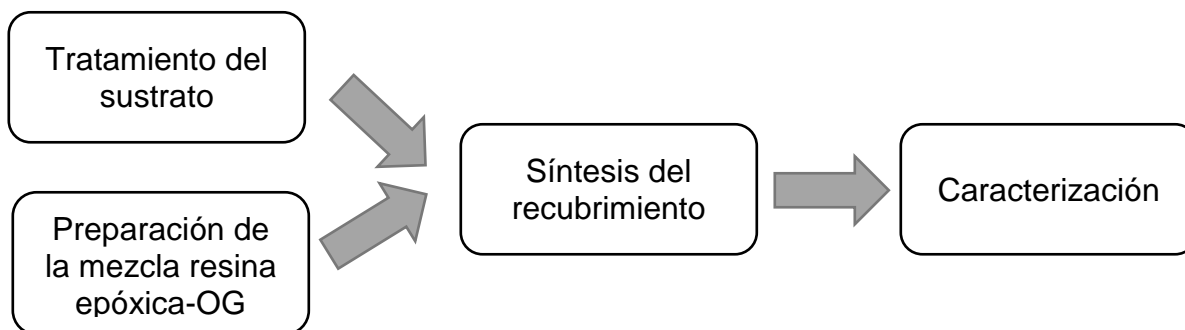


Figura 2.2 Proceso de síntesis del recubrimiento.

2.1.3.1 Reactivos y materiales

Reactivos

Para la preparación de los recubrimientos compuestos epoxi-GO se utilizaron los siguientes reactivos: resina epóxica DER 331 (Figura 1.7) y endurecedor 2767 grado comercial proporcionada por la compañía *Corporación Mexicana de Polímeros*, óxido de grafeno (Figura 1.6) sintetizado por el método de Hummers [27], obtenido de previos trabajos desarrollados en el laboratorio de síntesis del *Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica*, acetona con pureza del 99% del proveedor Sigma-Aldrich CAS.

Materiales

Barra aplicadora para recubrimientos de 60 micras de espesor (Figura 2.3) y como sustrato se utilizaron cupones de lámina acero al carbón grado comercial con dimensiones de 4cm x 7.5cm con la siguiente composición nominal: 0.04% C, 0.18% Mn, 0.0007% P, 0.006% S, 0.03% Al y 99.737% Fe.



Figura 2.3 Barra aplicadora de 60 micras.

2.1.3.2 Tratamiento del sustrato

Como primer paso se llevó a cabo el tratamiento del sustrato (Figura 2.4) con la finalidad de preparar la superficie metálica previo a la aplicación del recubrimiento, eliminando toda materia extraña como por ejemplo grasa, óxido y suciedad, empezando por un lijado manual con una lija de esmeril #120 y terminando con lija #80, se le realizó una limpieza con detergente para eliminar los residuos del lijado, un enjuague con agua destilada y una última limpieza con etanol, resultando una superficie uniforme para que así el recubrimiento pudiera tener mejor adición a ésta.

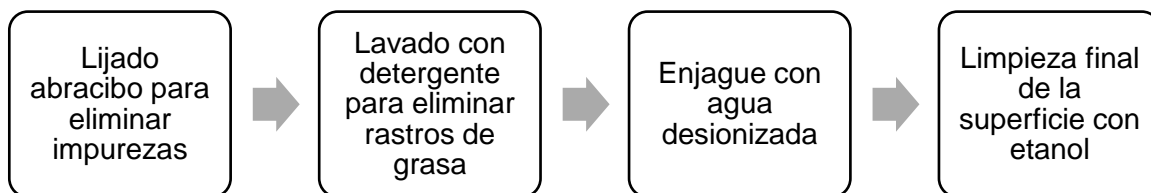


Figura 2.4 Proceso del tratamiento del sustrato.

2.1.3.3 Preparación de la mezcla resina epóxica-GO

Se preparó una solución stock de acetona al 0.1% en peso de GO. Para esto, en un matraz aforado de 500 ml se agregaron 100 ml de acetona y 0.5 g de GO, se agitó mecánicamente durante 1 hora, posteriormente se dio tratamiento con baño ultrasónico durante 2 horas y se procedió a aforar el matraz agregando acetona

hasta los 500 ml, posteriormente se agito la solución durante 5 minutos de forma manual para hacer homogénea la solución.

Para preparar la mezcla resina epóxica-GO se adicionó el volumen necesario para cada formulación de la solución stock de acetona-GO, a la resina epóxica comercial DER 331, se mezcló mecánicamente durante 1 hora, seguido por sonicación durante 30 min, posteriormente se removió la acetona por evaporación calentando la solución a una temperatura aproximada de 50 °C en una parrilla eléctrica, obteniéndose de esta forma las mezclas de resina epóxica DER331-GO. Se prepararon diferentes formulaciones con el fin de obtener recubrimientos epoxi-GO a 0.0, 0.1, 0.5, 1 y 3% en peso. Las cantidades de que se utilizaron para cada formulación se indican en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Formulaciones del recubrimiento resina epóxica DER331-GO.

Formulación	Clave	Óxido de grafeno (%)	Solución stock acetona-GO (ml)	Resina epóxica DER-332 (g)	Óxido de grafeno (g)	Endurecedor epóxico 2767 (g)
1	E0	0	0	1	0	1
2	E01	0.1	1	0.999	0.001	
3	E05	0.5	5	0.995	0.005	
4	E1	1	10	0.99	0.01	
5	E3	3	30	0.97	0.03	

2.1.3.4 Síntesis del recubrimiento

Para la síntesis del recubrimiento se adicionó el endurecedor comercial 2767 a la mezcla de resina epóxica-GO en una relación peso de resina-endurecedor 1:1, se homogenizó mecánicamente esta mezcla con agitación, inmediatamente y con ayuda de una espátula se agregaron gotas en cantidad suficiente sobre el sustrato para cubrir su superficie, deslizando con su mismo peso la barra aplicadora de 60 micras.

La aplicación de la mezcla se realizó de manera inmediata debido a que en un lapso de alrededor de 20 min la resina epóxica endurece, dificultando su manejo. Se dejó un espacio libre de recubrimiento en el sustrato de aproximadamente 1.5 cm con la

finalidad de la posterior ejecución de pruebas electroquímicas. Los cupones de acero al carbón se aseguraron con cinta adhesiva a una hoja de papel para evitar el deslizamiento durante la aplicación y al mismo tiempo recoger el exceso de mezcla que pudiera caer fuera del cupón de acero al carbón.

Una vez aplicado el recubrimiento se curó a temperatura ambiente durante 24 horas sin despegar los cupones de acero al carbón de las hojas de papel para así sujetarlas con pinzas de manera vertical con el objetivo de permitirle a la mezcla de resina epóxica- GO una mejor dispersión sobre sustrato, pasadas las 24 horas los cupones de acero al carbón con recubrimiento se sometieron a un curado térmico a 120°C por 2 horas para así obtener películas de un grosor controlado y proceder a su caracterización mediante diferentes técnicas.

La metodología para la preparación de la mezcla resina epóxica-GO, así como la síntesis del recubrimiento se muestra esquematizada en la Figura 2.5

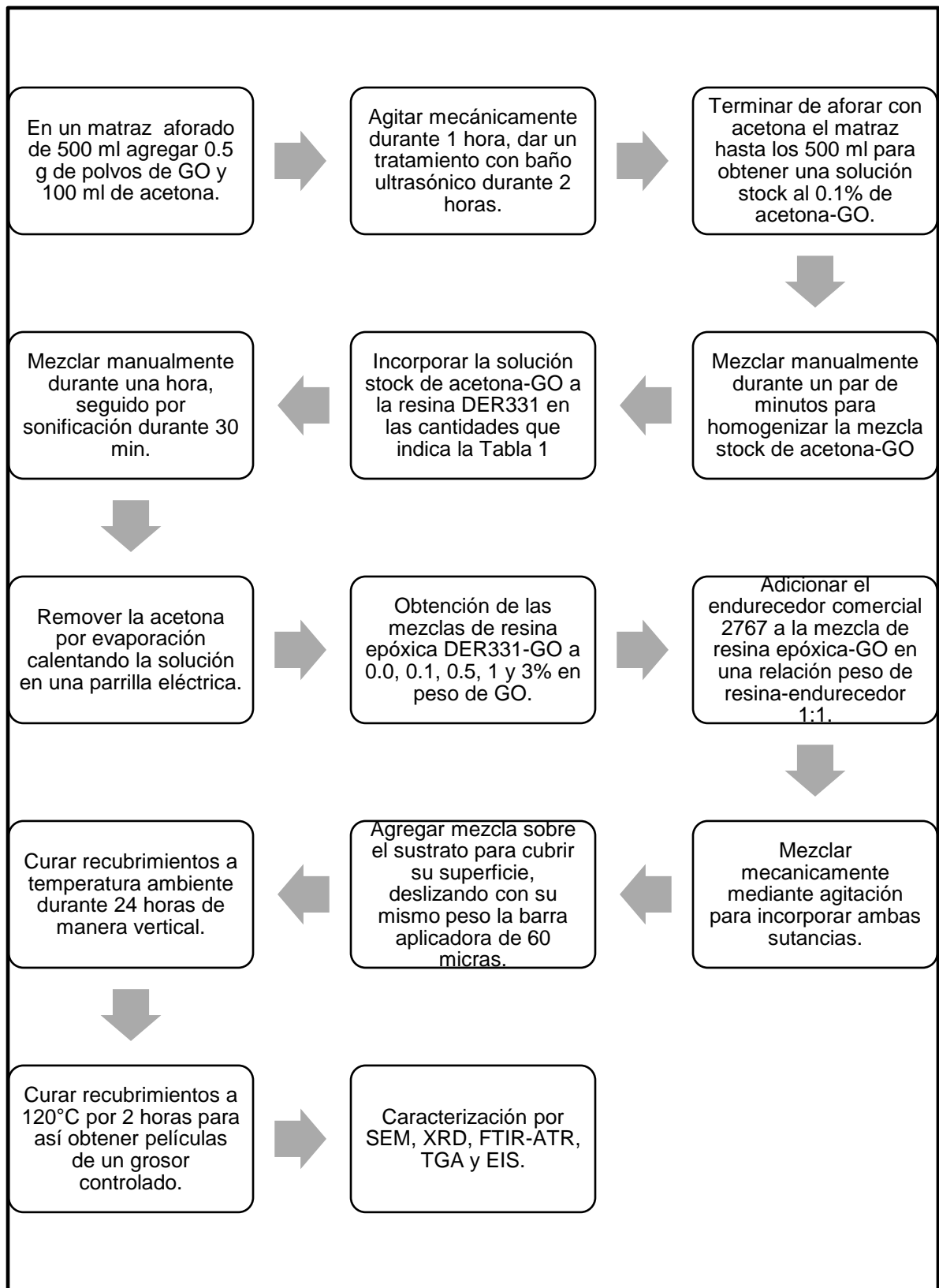


Figura 2.5 Metodología de síntesis del recubrimiento.

2.1.4 Caracterización de los recubrimientos

Las muestras se caracterizaron por medio de las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR) y análisis termogravimétrico (TGA). El desempeño anticorrosivo del recubrimiento se determinó usando pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). A continuación se describe cada una de las técnicas utilizadas.

2.1.4.1 Técnica de caracterización por FTIR-ATR (espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier)

La técnica FTIR-ATR sirve para analizar la evolución del curado, ya que es posible monitorear las reacciones que se llevan a cabo a lo largo del proceso y que están asociadas al consumo o la generación de grupos funcionales. En este sentido, la espectroscopia de infrarrojo se convierte en una importante herramienta para valorar la evolución de los cambios químicos experimentados al interior del polímero debido a las reacciones que tienen lugar durante el curado y que se encuentran ligadas a la conversión del grupo epoxi o amina de la resina y el endurecedor, respectivamente; otros parámetros asociados a esta transformación son la temperatura, tiempo de curado, relación resina/endurecedor, presencia de aditivos, etc.

Para la técnica de FTIR-ATR se utilizó un Espectrofotómetro marca Bruker modelo Vertex 70 con el accesorio de reflexión simple ATR de nombre MIRacle marca Pike (Figura 2.6). Se utilizó el infrarrojo medio con un rango de frecuencia de 4000-400 cm^{-1} . La muestra se analizó sin ningún tratamiento.



Figura 2.6 Espectrofotómetro marca Bruker modelo Vertex 70.

2.1.4.2 Técnica de caracterización por DRX (difracción de rayos X)

La técnica DRX se utilizó para estudiar la dispersión e intercalación del óxido de grafeno en la resina epóxica. Para la técnica DRX se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8 (Figura 2.7). La muestra se analizó sin ningún tratamiento.

La técnica consiste en que al hacer incidir la radiación sobre una muestra habrá planos con los que choque y planos con los que no. Si se hace girar la muestra respecto al ángulo de incidencia de la radiación se podrán abarcar todos los ángulos posibles. La DRX consiste precisamente en eso, cada vez que la radiación choca con una familia de planos en el ángulo apropiado se produce una interferencia constructiva (ondas en fase), el detector la lee y aparece un pico en el difractograma. Los difractogramas son únicos para cada tipo de sustancia cristalina, como una huella dactilar, así que te permiten identificar la fase que se tiene presente en la muestra. De esta manera es posible identificar el difractograma que corresponde al óxido de grafeno dependiendo el grado de dispersión que tenga en la matriz polimérica.



Figura 2.7 Difractómetro marca Bruker modelo D8.

2.1.4.3 Técnica de caracterización por TGA (análisis termogravimétrico)

Las propiedades térmicas se determinaron con un análisis TGA, dicha técnica se utilizó para determinar la estabilidad térmica del recubrimiento al monitorear el cambio de peso que ocurre cuando la muestra se calienta a una velocidad constante.

Se utilizó el equipo analizador térmico simultáneo marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter (Figura 2.8), en un rango de temperatura de 25 a 800°C en una atmósfera de nitrógeno, la muestra se analizó sin tratamiento previo.



Figura 2.8. Analizador térmico Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

2.1.4.4 Técnica de caracterización por SEM (microscopía electrónica de barrido)

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

La técnica de SEM se utilizó para analizar la morfología y homogeneidad del óxido de grafeno en la resina epóxica. Se utilizó un equipo de la marca JEOL modelo JSM-6610LV, equipado con una sonda de dispersión de energía de rayos X (EDS), marca Oxford (Figura 2.9). La operación del equipo se hizo con un voltaje de aceleración a 20, 15 y 5 KV, formándose imágenes con la señal de electrones secundarios y retrodispersados, estando el microscopio en los modos de alto y bajo vacío, en los puntos seleccionados de cada muestra.



Figura 2.9 Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV.

2.1.4.5 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Se empleó el equipo Potenciostato/Galvanostato/ ZRA de la marca GAMRY instruments, modelo *Reference 600* (Figura 2.10) para evaluar el desempeño anticorrosivo de los recubrimientos a varios periodos de exposición. Las mediciones de EIS se hicieron en una celda de 3 electrodos, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo que se sumerge en la solución de electrolito (Figura 2.11).

Los recubrimientos se expusieron a una solución de NaCl al 5% en peso.

Esta técnica es un método electroquímico en la cual se aplica una señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias, así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial (tiempo-corriente) dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada, esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denominan espectro de impedancias, la impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica, es decir la oposición al flujo de corriente eléctrica a través de

un conductor. Así, mientras mayor sea la impedancia mejor será el recubrimiento en cuanto a sus propiedades anticorrosivas. (En el anexo 1 se detalla la técnica EIS).



Figura 2.10 Potenciostato marca GAMRY, modelo Reference 600.

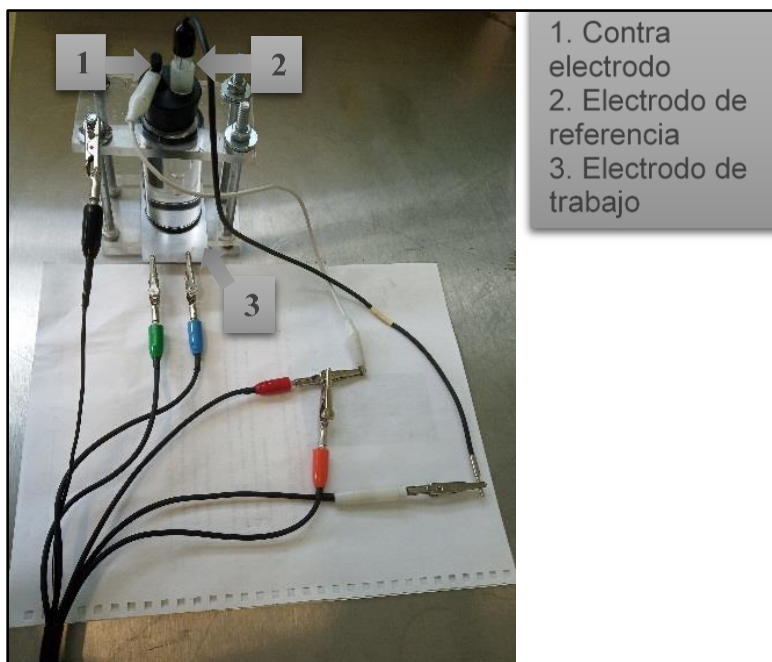


Figura 2.11 Celda para medición electroquímica.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3.1 se muestra una imagen de los sustratos de acero al carbón utilizados para depositar el recubrimiento resina epóxica DER 331-óxido de grafeno. La imagen corresponde a los sustratos después del tratamiento.



Figura 3.1 Sustrato de lámina de acero al carbón utilizado para la aplicación del recubrimiento.

En la Figura 3.2 se muestra una imagen de los recubrimientos aplicados sobre los cupones de acero al carbón después del proceso de curado.

Los recubrimientos aparentemente son uniformes y no presentan poros o grietas, se observa que posee un tono ligeramente amarillo transparente el recubrimiento de resina epóxica puro y conforme aumenta la concentración de óxido de grafeno adquiere una tonalidad de gris a negro.

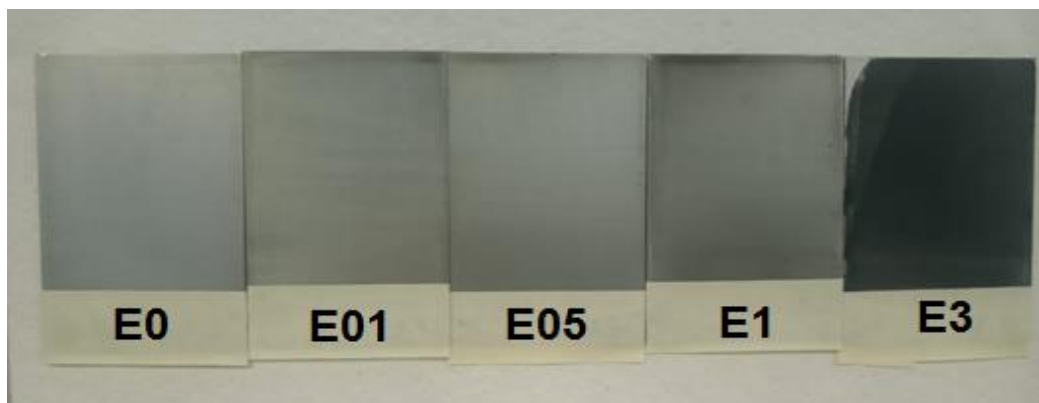


Figura 3.2 Recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 de resina epóxica obtenidos sobre acero al carbón.

3.1 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

En la Figura 3.3 se muestran los espectros de la resina DER331 y de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 después de haber sido depositados sobre los sustratos de acero al carbón y después del proceso de curado. Por medio de esta técnica se dio seguimiento a los grupos funcionales epoxi, los cuales son importantes para dar seguimiento a la reacción de curado, los espectros de infrarrojo muestran las bandas de absorción características del grupo epoxi las cuales se encuentran en el número de onda 863, 916 y 970 cm^{-1} , la aparición de éstas significan la presencia de este grupo, y su desaparición o atenuación indican que el proceso de curado de la resina epóxica se ha llevado a cabo; al mismo tiempo otro indicativo de esta reacción es la formación de las bandas características presentes en la región de 3500 a 3300 cm^{-1} generadas por los grupos hidroxilos formados debido a la apertura de los anillos oxirano y las bandas entre 1070 cm^{-1} que corresponden a los enlaces éter (C-O-C), que se forma al llevarse a cabo dicha polimerización o curado de las resinas epoxi.

La Figura 3.4 muestra una ampliación de los números de onda de los grupos oxirano donde se puede observar con mayor detalle el cambio en la intensidad de las bandas de absorción de los recubrimientos sintetizados después del proceso de curado. La presencia de la banda de absorción correspondiente al grupo oxirano se observa con menor intensidad en las muestras E0, E01, E05, E1, y E3; esto indica que el grupo oxirano reaccionó completamente para estas muestras.

La Tabla 3.1 muestra los números de onda de las bandas de absorción de los espectros de FTIR-ATR de los recubrimientos resina epóxica-GO.

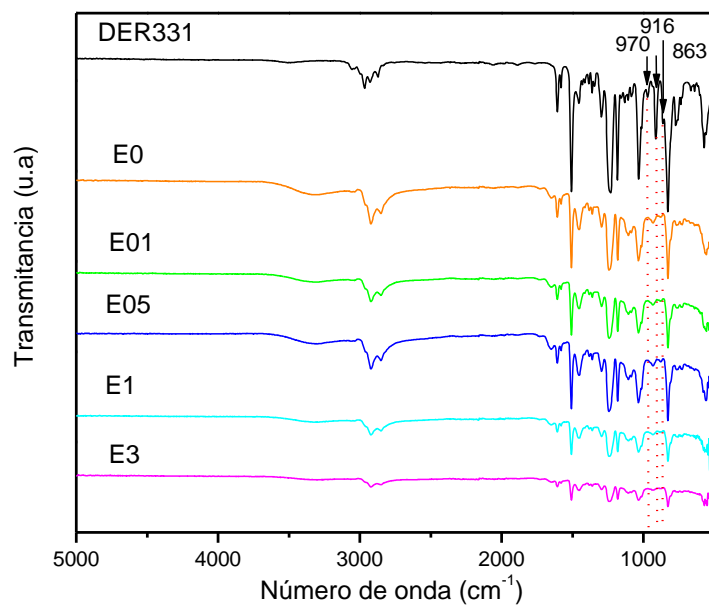


Figura 3.3 Espectros FTIR-ATR de los recubrimientos E0, E01, E05, E1, y E3.

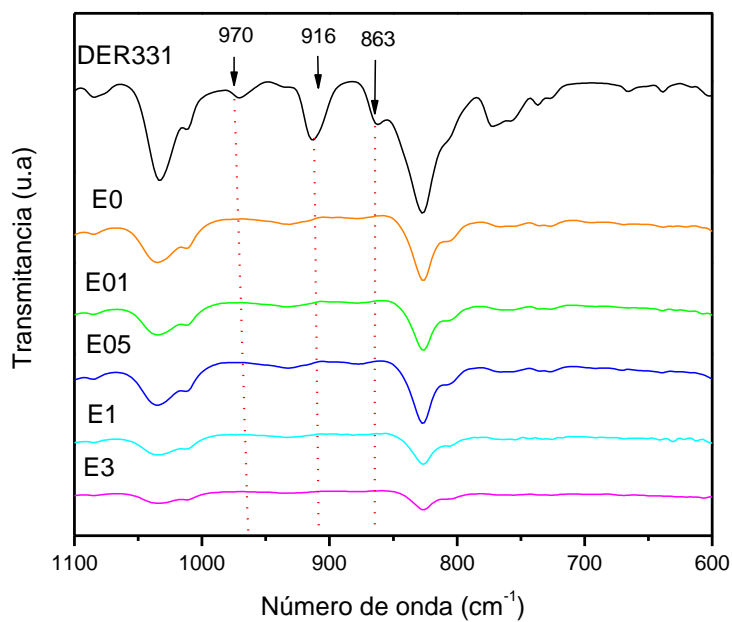


Figura 3.4 Espectros FTIR-ATR de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 con ampliación del rango de frecuencia de 1100-600 cm⁻¹.

Tabla3.1 Números de onda de las bandas de absorción de los espectros de FTIR-ATR de los recubrimientos resina epóxica-GO.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asignado
3053	CH
2967	CH ₃
2874	CH ₂
1608	C=C
1508	C=C
1237	R-O-R´
970	Epóxido
916	Epóxido
863	Epóxido
823	Sustituciones aromáticas

3.3 Caracterización por análisis termogravimétrico

En la Figura 3.5 se muestran las curvas de pérdida de masa de los recubrimientos E0, E01, E05, E1, y E3 en función de la temperatura, se pueden diferenciar tres zonas fundamentales, en la primera zona inicia la pérdida de peso de los recubrimientos debido a la pérdida de materiales volátiles, donde pierde hasta el 15 % de su masa en el rango de temperatura de 25 a 335 °C, en la segunda zona el recubrimiento presenta una pérdida de masa abrupta debido al proceso de degradación, disminuyendo su peso del 15% al 85% en un corto incremento de temperatura, desde 335 °C a 450 °C y la tercer zona en donde se llega a peso relativamente constante, desde los 450 hasta 800 °C.

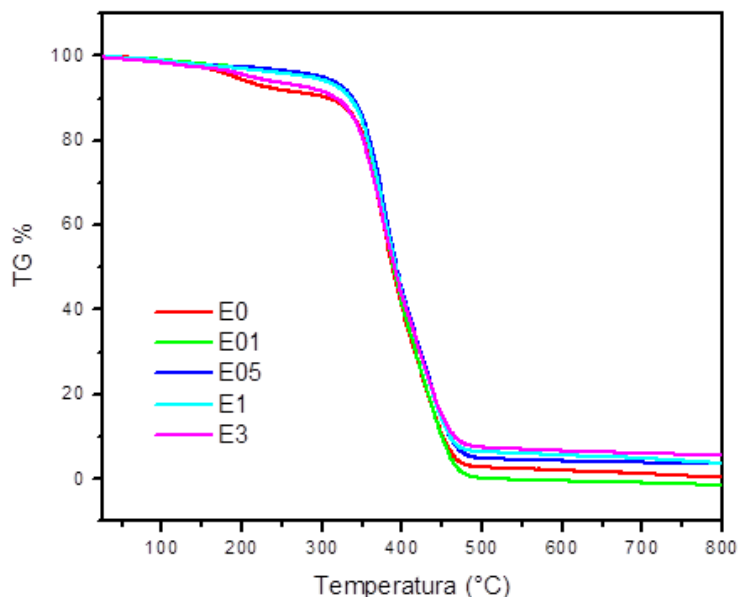


Figura 3.5 Termogramas de los recubrimientos epóxicos E0, E01, E05, E1 y E3.

En la misma Figura 3.5 se observa que la mayor estabilidad térmica le corresponde al recubrimiento E05 E01 y E1 y la menor estabilidad térmica corresponde a la muestra sin óxido de grafeno.

En la Tabla 3.2 se muestra la masa total remanente al final del análisis termogravimétrico, el recubrimiento con mayor porcentaje de masa restante es el E3, siendo su porcentaje en masa a los 800 °C de 5.45%, seguido de los recubrimientos E1, E05 con porcentaje de masa remanente de 3.65%, 3.48%, mientras que los recubrimientos con menor porcentaje de masa remanente fueron el E0 y E01 con 0.23% y 0%, respectivamente.

El óxido de grafeno se descompone rápidamente cuando se calienta a temperaturas moderadamente altas (280–300 °C), formando carbono amorfo, el cual contiene cristales microscópicos de grafito, el grafito es un material extremadamente refractario, siendo poco afectado por temperaturas superiores a los 3,000 °C, lo cual puede explicar el menor nivel de descomposición de las muestras con mayor contenido de GO.

Tabla 3.2 Degradación de los recubrimientos acorde a Figura 3.5

Muestra	Masa (%) restante a los 800 °C
E0	0.23
E01	0
E05	3.48
E1	3.65
E3	5.45

3.4 Caracterización por difracción de rayos X

La Figura 3.6 muestra el difractograma correspondiente al grafito y óxido de grafeno. El difractograma del grafito, muestra un pico de difracción característico localizado a 26.5 grados sobre el eje 2 theta y corresponde al plano [002]. Mientras que en el difractograma correspondiente al óxido de grafeno se pueden observar los picos de difracción característicos localizados aproximadamente a 10.7 y 21.5 grados sobre el eje 2 theta y que corresponde a los planos [001] y [002] respectivamente.

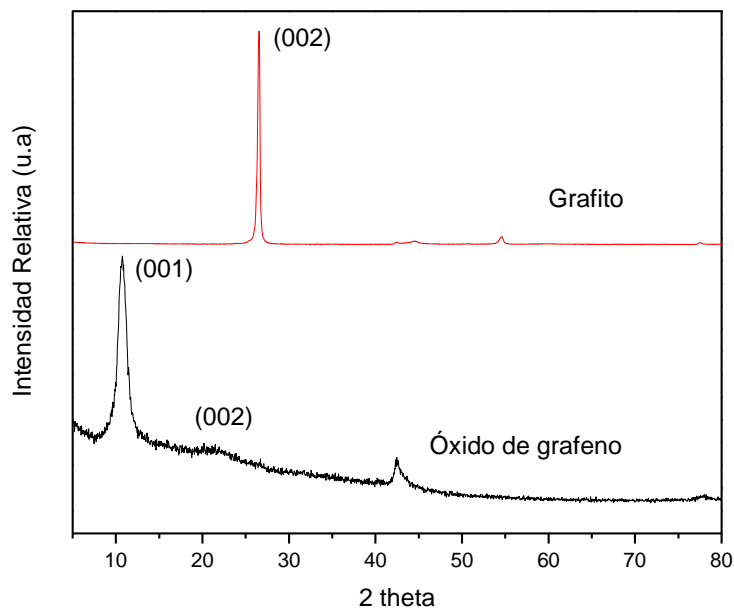


Figura 3.6 Difractograma del óxido de grafeno (GO) y grafito.

En la figura 3.7 se observan los difractogramas de DRX correspondientes al grafito y a los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 después de la deposición y del proceso de curado. En todos los difractogramas de los recubrimientos se observa un amplio pico aproximadamente a 16° en el eje 2 theta, este pico amplio es consecuencia de la naturaleza amorfa de la resina epóxica, la cual se encuentra en mayor proporción en todos los recubrimientos. También se puede observar en los difractogramas E05, E1 y E3 un pequeño pico de difracción localizado aproximadamente a 26.5° en el eje 2 theta. Este pico de difracción coincide con el plano (002) del grafito, esto podría indicar que después del proceso de curado de los recubrimientos a 120 grados, el óxido de grafeno pierde los grupos funcionales oxigenados, obteniéndose nuevamente grafito.

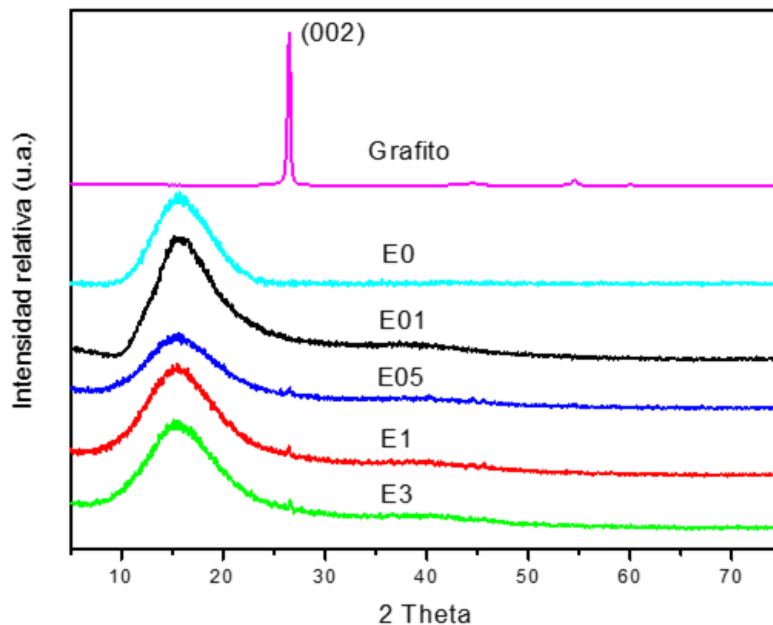


Figura 3.7 Difractogramas de los recubrimientos E0, E01, E05, E1, E3 y grafito.

3.5 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.8 se muestran las micrografías de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3, obtenidas por SEM las cuales fueron tomadas a 500 aumentos, la

superficie de los recubrimientos se puede observar que es homogénea y no presenta defectos como poros ni grietas, también se observa que la rugosidad aumenta conforme aumenta la concentración de óxido de grafeno.

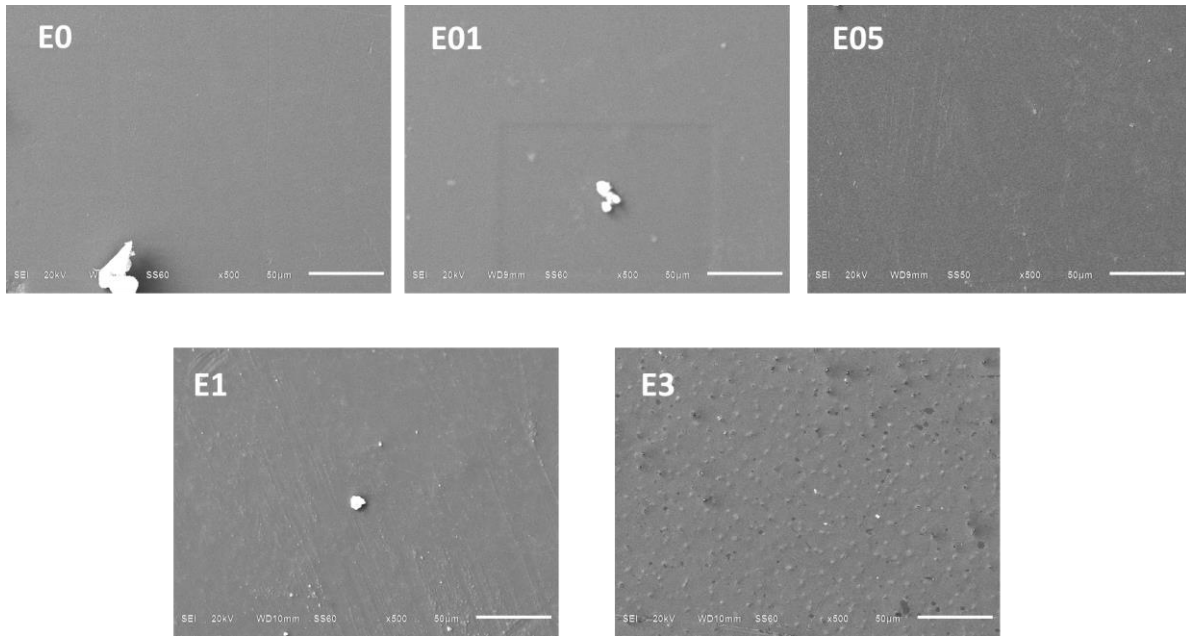


Figura 3.8 Micrografías obtenidas por SEM de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3.

En la Figura 3.9 se observan las micrografías de los recubrimientos obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido. Las imágenes, tomadas a 500 aumentos muestran cortes transversales en los recubrimientos., observándose los diferentes espesores de los recubrimientos.

Se puede observar desprendimiento en el recubrimiento E3 al sustrato metálico, por su parte el recubrimiento E1 también presenta desprendimiento, aunque en menor grado, sin embargo se puede observar que los recubrimientos E0, E01, Y E05 no presentan desprendimiento.

La Tabla 3.3 Muestra el promedio de los espesores de los recubrimientos medidos por SEM. Revisar figura 3.9

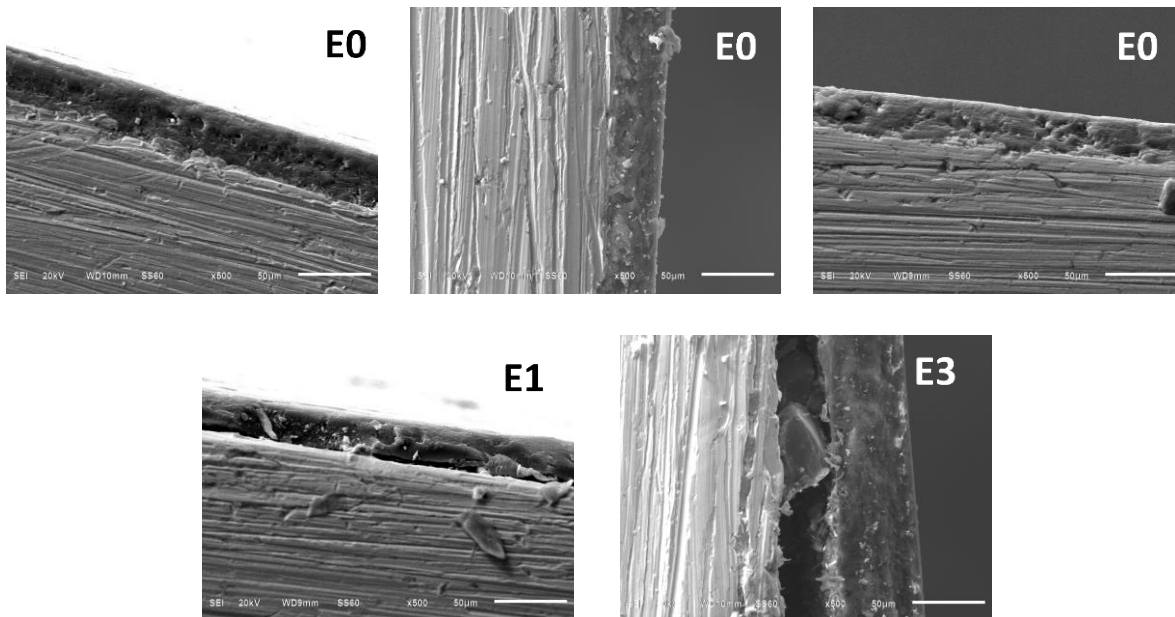


Figura 3.9. Micrografías obtenidas por SEM de la sección transversal de los recubrimientos E0, E01, E05, E1, E3.

Tabla 3.3 Espesor de los recubrimientos

Recubrimiento	Promedio (μm)
E0	34
E01	36
E05	29
E1	26
E3	54

3.6 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos

Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Figura 3.10 muestra de manera comparativa el comportamiento de los cinco recubrimientos diferentes expuestos a la solución de NaCl al inicio de la prueba (0 h), en la cual se observa que el recubrimiento con mayor impedancia a una frecuencia de 0.01 Hz es el E05, siendo dicha impedancia de $2.41 \times 10^{10} \Omega$, muy cercano a este valor, el recubrimiento E1 presenta una impedancia de $1.36 \times 10^{10} \Omega$,

seguido del recubrimiento E01 con $3.38 \times 10^9 \Omega$ y el E3 con $7.69 \times 10^8 \Omega$, finalmente el recubrimiento E0 presenta la impedancia más baja, siendo esta de $2.31 \times 10^7 \Omega$.

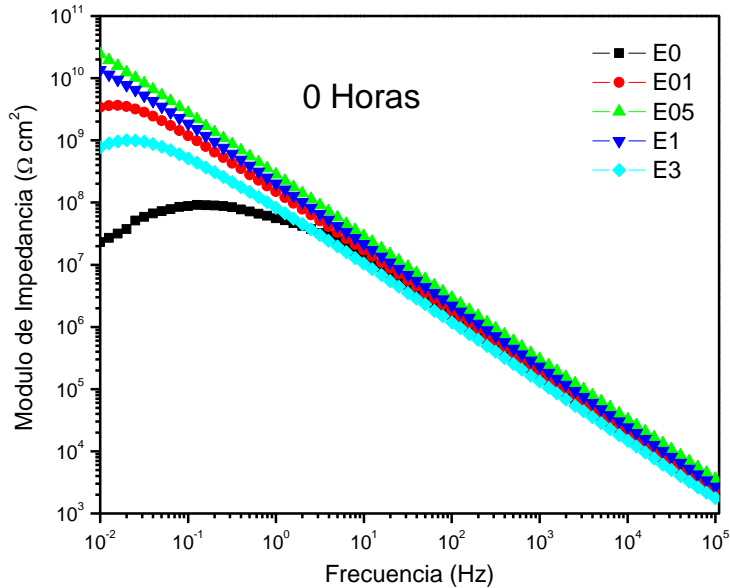


Figura 3.10 Diagrama de Bode de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a las 0 horas de exposición de electrolito de NaCl al 5%.

La Figura 3.11 muestra la continuación de la prueba de exposición de los recubrimientos a una solución de NaCl al 5% a las 150 h, en esta gráfica se puede observar que el recubrimiento E05 se mantiene con la mayor impedancia a una frecuencia de 0.01 Hz, esta impedancia es de $7.1 \times 10^9 \Omega$, las impedancias de los recubrimientos E1 y E01 son muy similares siendo estas de $2.82 \times 10^7 \Omega$ y $2.66 \times 10^7 \Omega$ respectivamente, seguido del recubrimiento E3 cuya impedancia baja a $6.96136 \times 10^6 \Omega$ y finalmente el recubrimiento E0 continua siendo el de menor impedancia con 21573.86Ω .

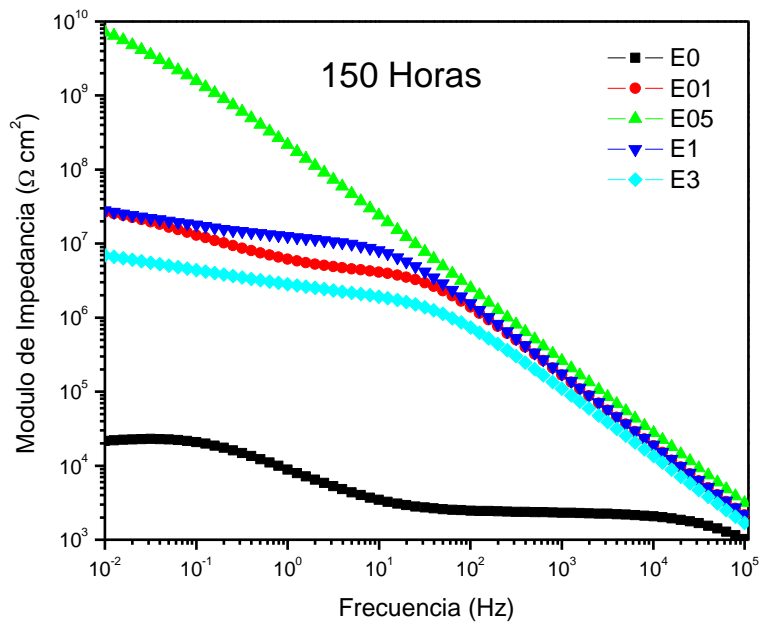


Figura 3.11 Diagrama de Bode de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a las 150 horas de exposición en electrolito de NaCl al 5%.

El desempeño de los recubrimientos después de 300 horas de exposición en una solución de NaCl al 5 % en peso, se muestra en la figura 3.12, se observa como el recubrimiento E05 continua con la mayor impedancia a una frecuencia de 0.01 Hz, siendo esta de $3.71 \times 10^9 \Omega$, los recubrimientos E1, E01 y E3 disminuyen su impedancia a $1.12 \times 10^7 \Omega$, $3.44233 \times 10^6 \Omega$ y $1.70909 \times 10^6 \Omega$ respectivamente, mientras que el recubrimiento E0 continua siendo el de menor impedancia con 21573.86Ω .

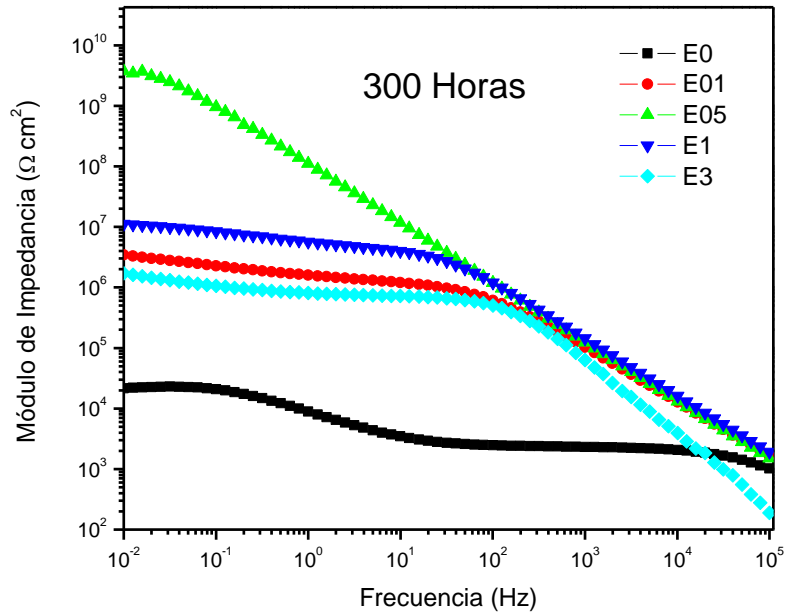


Figura 3.12 Diagrama de Bode de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a las 300 horas de exposición en un electrolito de NaCl al 5%.

Finalmente la Figura 3.13 muestra el fin de la prueba electroquímica de los cinco recubrimientos bajo una exposición de una solución de NaCl al 5% trascurridas 500 h, el recubrimiento E05 se mantuvo con la mayor impedancia a $7.56 \times 10^6 \Omega$, los recubrimientos E1, E01, E3 nuevamente permanecieron similares, a 934656Ω , 607261.6Ω y 499719.7Ω respectivamente, mientras que el recubrimiento E0 presentó de nuevo la menor impedancia, siendo esta de 7780.49Ω .

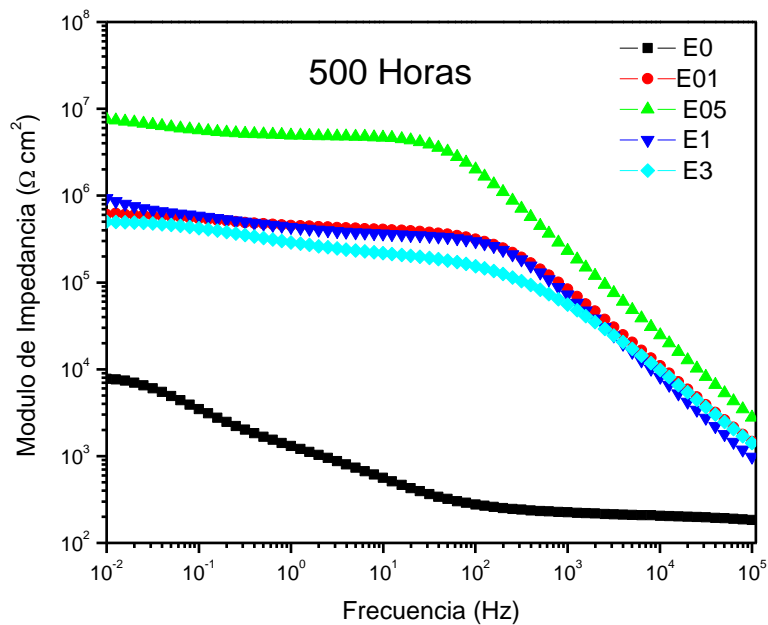


Figura 3.13 Diagrama de Bode de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a las 500 horas de exposición de electrolito de NaCl al 5%

En la Figura 3.14 se muestran los diagramas de Bode de los cinco recubrimientos sintetizados, donde se puede observar la evolución de las propiedades anticorrosivas de cada recubrimiento a través del tiempo.

En la Figura 3.14a se observa el comportamiento del recubrimiento E0 a través del tiempo en un diagrama de Bode, al inicio de la prueba la impedancia tiene un valor de 2.31×10^7 ohms, posteriormente después de 150 h de inmersión, la impedancia del recubrimiento decae dos órdenes de magnitud a 2.34×10^5 ohms, pasadas 300 h la impedancia disminuye a 2.15×10^4 ohms y pasadas 500 h el valor de la impedancia continúa disminuyendo a 7.78×10^3 ohms. Todos estos valores de impedancia son los más bajos con respecto a los otros recubrimientos, estando en concordancia con las imágenes de SEM de la sección transversal correspondiente a la Figura 3.9 E0 donde se observa una separación en la interfase recubrimiento-sustrato metálico, este desprendimiento es el causante de un proceso de corrosión más acelerado para este sistema.

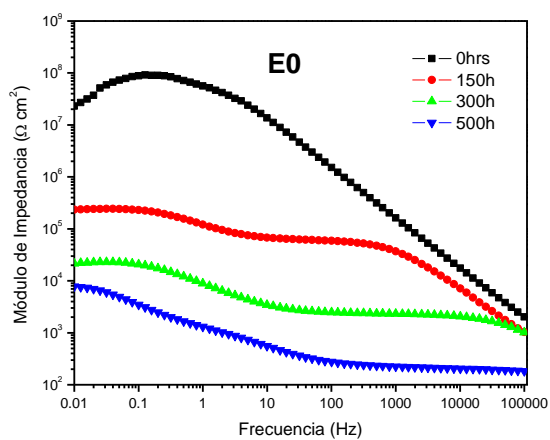
Para el recubrimiento E01, la Figura 3.14b muestra en un diagrama de Bode la evolución de sus propiedades anticorrosivas a través del tiempo, se observa que al inicio de la prueba, es decir a las 0hrs, la impedancia del recubrimiento es de 3.38×10^9 ohms, posteriormente después de 150 h la impedancia disminuye dos órdenes de magnitud a 2.66×10^7 ohms, una vez pasadas 300 h disminuye una orden más la impedancia a 3.44×10^6 ohms y para el final de la prueba a las 500 h la impedancia del recubrimiento es de 6.07×10^5 ohms.

La Figura 3.14c expone el comportamiento en horas de la evolución del recubrimiento E05 a través del tiempo, a las 0hrs la resistencia del recubrimiento es de 2.41×10^{10} ohms, este valor es el mejor que presentó toda la prueba considerando todos los recubrimientos, después de 150 h la resistencia del recubrimiento baja un orden a 7.1×10^9 ohms y pasadas 300 h se mantiene en el mismo orden a 3.71×10^9 ohms sin embargo transcurridas 500 h la impedancia del recubrimiento baja 3 órdenes de magnitud a 7.56×10^6 ohms. Este sistema fue el que conservó los valores de impedancia más altos durante toda la prueba de inmersión en la solución de NaCl al 5 % en peso, estos resultados están en concordancia con las imágenes de SEM de la sección transversal de la figura 3.9 E05, donde se observa una excelente adhesión del recubrimiento con el sustrato metálico.

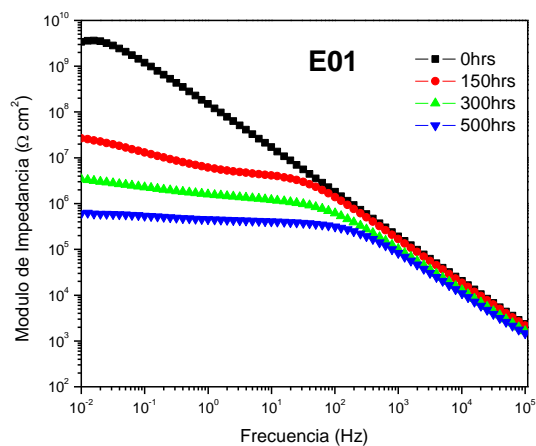
La figura 3.14d describe la evolución del recubrimiento E1 a través del tiempo, a las 0hrs la resistencia del recubrimiento es de 1.36×10^{10} ohms, transcurridas 150 h el valor de impedancia disminuye 3 unidades a 2.82×10^7 ohms, a las 300 h la resistencia del recubrimiento se mantiene en el mismo orden a 1.12×10^7 ohms y al fin de la prueba a las 500 h el valor de impedancia disminuye a un valor de 9.34×10^5 ohms.

Por último, la evolución del recubrimiento E3 a través del tiempo se muestra en figura 3.14e, al inicio de la prueba la resistencia de este recubrimiento es de 7.69×10^8 ohms, pasadas 150 h la resistencia del recubrimiento disminuye 2 órdenes de magnitud a un valor de 6.96×10^6 ohms, al llegar a las 300hrs el valor de la impedancia se mantiene en el mismo orden, siendo este de 1.70×10^6 ohms y al término de la prueba a las 500 h la resistencia final disminuye a 4.99×10^5 ohms. Se

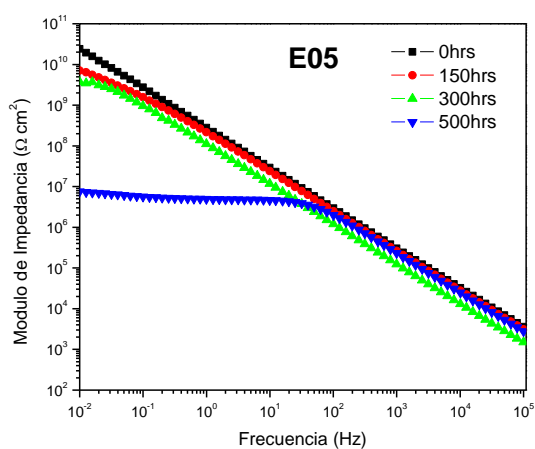
puede observar en la imagen de SEM de la Figura 3.9 E3 que el recubrimiento está totalmente desprendido del sustrato metálico, esta condición proporciona una baja protección al sustrato metálico provocando que el electrolito penetre al interior del recubrimiento e inicie rápidamente el proceso de corrosión, esta condición se confirma por medio de los resultados de EIS, observándose una baja impedancia para este recubrimiento al final de la prueba.



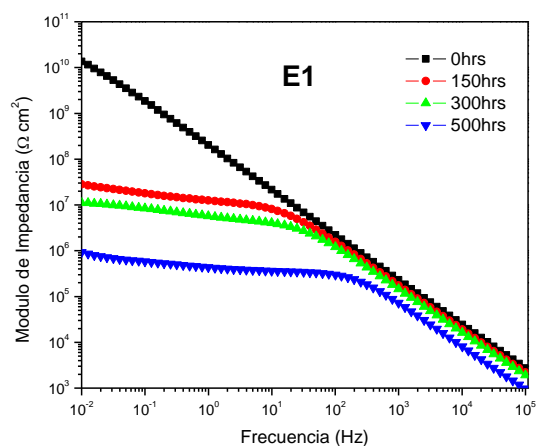
a)



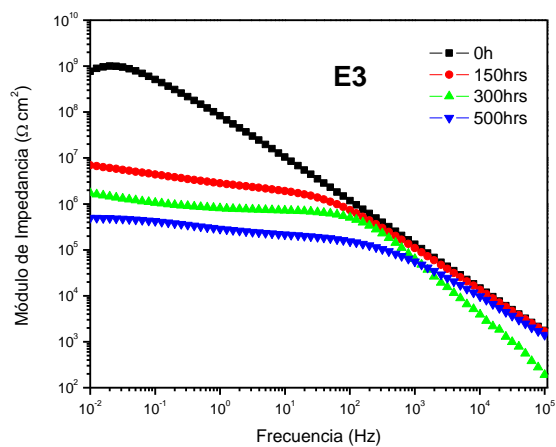
b)



c)



d)



e)

Figura 3.14 Diagramas de Bode de los recubrimientos con respecto al tiempo (a: E0, b: E01, c: E05, d: E1, e: E3).

La frecuencia más relevante en el estudio de EIS es la frecuencia de 0.01 Hz la cual es la más baja, esto significa que se requieren 100 segundos para completar un ciclo de onda a esta frecuencia. La Figura 3.15 muestra la evolución de la impedancia de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a una frecuencia de 0.01 Hz a las 500 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5%, En esta gráfica se puede ver claramente que el recubrimiento E05 es el que mantuvo las impedancias más altas durante toda la prueba, demostrando que este recubrimiento fue el que tuvo el mejor desempeño anticorrosivo. También en la misma grafica se puede observar que el recubrimiento que tuvo el valor más bajo de impedancia durante toda la prueba fue el recubrimiento E0, confirmando que este sistema tuvo el peor desempeño anticorrosivo. En la Tabla 3.4 se muestran los datos utilizados en la gráfica mencionada.

Tabla 3.4 Datos de impedancia para cada recubrimiento con respecto al tiempo en una frecuencia de 0.01 Hz.

Muestra	Impedancia a una frec. de 0.01 Hz y 0 h	Impedancia a una frec. de 0.01 Hz y 150 h	Impedancia a una frec. de 0.01 Hz y 300 h	Impedancia a una frec. de 0.01 Hz y 500 h
E0	2.31×10^7	2.34×10^5	2.15×10^4	7.78×10^3
E01	3.38×10^9	2.66×10^7	3.44×10^6	6.07×10^5
E05	2.41×10^{10}	7.10×10^9	3.71×10^9	7.56×10^6
E1	1.36×10^{10}	2.82×10^7	1.12×10^7	9.34×10^5
E3	7.69×10^8	6.96×10^6	1.70×10^6	4.99×10^5

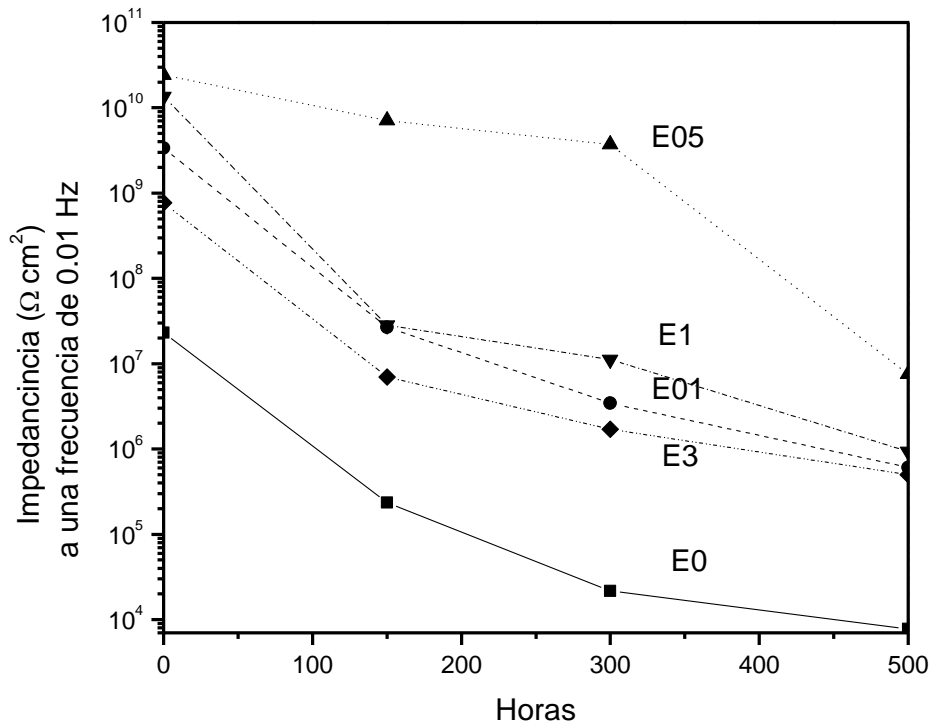


Figura 3.15 Evolución de la impedancia de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 a una frecuencia de 0.01 Hz a 0,150, 300 y 500 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5%.

Cálculo de la resistencia (Rc) y capacitancia (Cc) del recubrimiento

Circuito eléctrico equivalente utilizado

La técnica de EIS permite calcular parámetros importantes de los sistemas anticorrosivos donde están implicado recubrimientos protectores. Entre los parámetros más importantes de un recubrimiento se encuentran la resistencia y capacitancia del recubrimiento. Para realizar el cálculo de la resistencia y capacitancia del recubrimiento es necesario establecer un circuito eléctrico equivalente del sistema electroquímico utilizado.

La Figura 3.16 muestra el circuito equivalente propuesto para un metal que se corroe bajo la exposición de una solución de NaCl al 5% en peso y se encuentra recubierto por una película no conductora de electricidad.

El presente modelo emplea elementos de fase constante (CPE) en vez de capacitores, con un CPE equivalente a $1/C(j\omega)^\alpha$, donde α es el factor de frecuencia de dispersión que va desde un rango de 1 a 0 (donde $\alpha=1$, C puede ser considerada una capacitancia real).

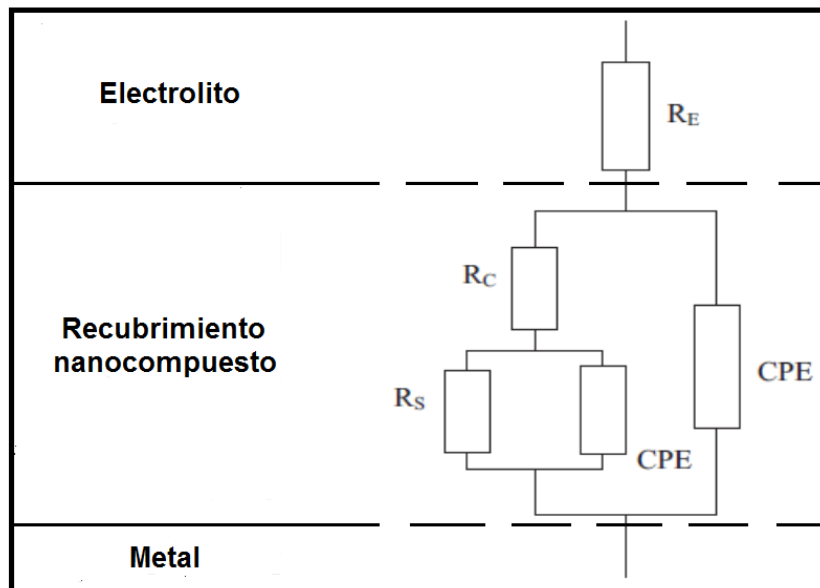


Figura 3.16 Circuito eléctrico equivalente utilizado.

Las Figuras 3.17 y 3.18 muestran los resultados obtenidos de la resistencia y capacitancia, en función del tiempo inmersión para los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3, se determinaron usando el software Gamry Echem Analyst con el circuito equivalente utilizado que se muestra en la figura 3.16 y se obtuvo desde 0 a 500 horas de inmersión en la solución electrolítica de NaCl al 5% en peso.

En la Figura 3.17 se observa que a las 0 horas, la resistencia de los recubrimientos E0, E01, E05, E1 y E3 fue de 3.820×10^7 , 5.287×10^9 , 1.598×10^{11} , 3.734×10^7 y 1.156×10^9 $G\Omega\text{cm}^2$, respectivamente. Estos resultados indican que la adición del óxido de grafeno mejora la resistencia de los recubrimientos

Durante este periodo de exposición la muestra E05, muestra mejor desempeño anticorrosivo, encontrándose 4 órdenes de magnitud por encima de la muestra de referencia E0, pasadas 150 h la resistencia del recubrimiento E05 baja de un orden 11 a orden 9, los recubrimientos E01, E05 y E1 presentan orden 6, mientras que el recubrimiento de referencia E0 baja a orden 3.

Después de 300 horas de inmersión en solución electrolítica, la resistencia de los recubrimientos continúa bajando paulatinamente sin embargo permanecen en la misma magnitud de orden, siendo estos valores de E0: $2.326 \times 10^3 \text{ G } \Omega \text{ cm}^2$, E05: $4.698 \times 10^9 \text{ G } \Omega \text{ cm}^2$, E1: $3.900 \times 10^6 \text{ G } \Omega \text{ cm}^2$, E3: $1.321 \times 10^6 \text{ G } \Omega \text{ cm}^2$, a excepción del recubrimiento E01 que baja una magnitud de orden, siendo este valor de $8.987 \times 10^5 \text{ G } \Omega \text{ cm}^2$.

Finalmente transcurridas 500 horas de la prueba, el recubrimiento E05 presenta la resistencia más alta, esta es de $4.797 \times 10^6 \text{ G } \Omega \text{ cm}^2$, seguidas por los recubrimientos E01, E1 y E3, cuya resistencia es de orden 5, mientras que el recubrimiento E0 presenta la resistencia más baja siendo esta de orden 3.

Los resultados de resistencia nuevamente confirman que el recubrimiento E05 tuvo los valores de resistencia más altos durante toda la prueba y por lo tanto fue el recubrimiento con el mejor desempeño.

En cuanto a los valores de capacitancia de un recubrimiento, se ha reportado un comportamiento en tres etapas: un aumento inicial rápido debido a la absorción de agua, seguido de una meseta de saturación y finalmente un aumento rápido a medida que se acumula más agua en el recubrimiento o por debajo éste.

Este comportamiento lo presenta el recubrimiento E0 como se puede observar en la figura 3.18, ya que a las 0 horas su capacitancia es de $1.326 \times 10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$, pasadas 150 horas aumenta a $1.004 \times 10^{-8} \text{ F cm}^{-2}$, a las 300 horas permanece en $1.004 \times 10^{-8} \text{ F cm}^{-2}$ y finalizadas 500 horas aumenta $1.980 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$, es decir 5 órdenes en total. Este recubrimiento tuvo la capacitancia más alta confirmando que fue el sistema que más agua absorbió y con el peor desempeño anticorrosivo,

confirmando los resultados obtenidos anteriormente por medio de SEM, diagramas de Bode y resistencia.

Por su parte los recubrimientos E01, E05, E1 y E3 aumentan su capacitancia en menor medida, esto puede indicar que absorben agua en menor cantidad.

El recubrimiento que presenta la capacitancia más baja es el recubrimiento E05, el cual al inicio de la prueba posee una capacitancia de $5.969 \times 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$, pasadas 150 h aumenta ligeramente pero permanece en el mismo orden, transcurridas 300 h aumenta un orden y a las 500 h baja de nuevo un orden. La baja capacitancia observada durante toda la prueba confirma una baja absorción de agua y por lo tanto un bajo nivel de corrosión, lo cual está en concordancia con las imágenes de SEM, las gráficas de Bode y resistencia del recubrimiento.

El recubrimiento E1 presenta la segunda capacitancia más baja, siendo esta de $8.700 \times 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$, dicho recubrimiento continúa en aumento de forma regular hasta llegar a un orden mayor pasadas las 500 horas.

Por su parte los recubrimientos E01 y E3 son los siguientes que presentan la menor capacitancia, estos muestran un patrón de aumento de capacitancia similar, el cual es muy ligero, este inicia en un orden 9 y transcurridas las 500 horas permanece en orden 9. Los valores de capacitancia y resistencia anteriormente mencionados se presentan en la Tabla 3.5.

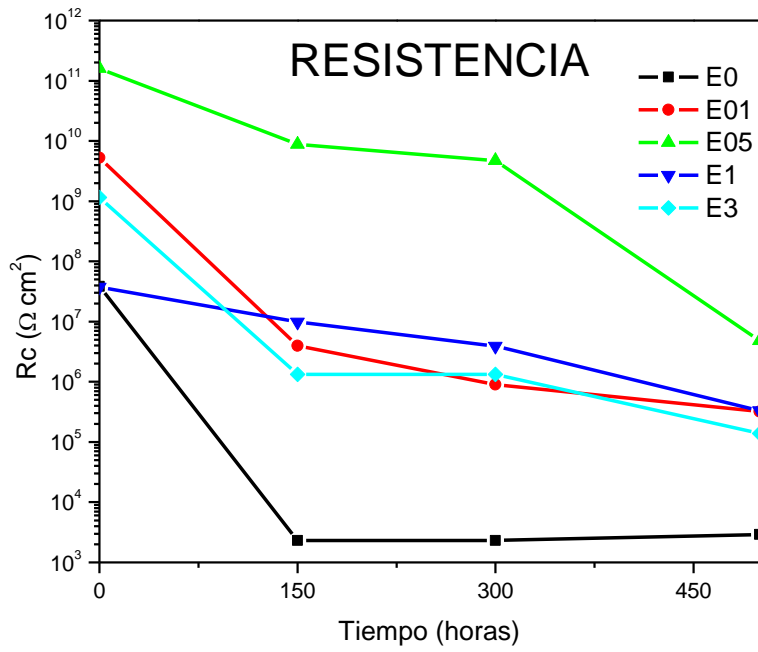


Figura 3.17 Evolución de la resistencia para los recubrimientos estudiados.

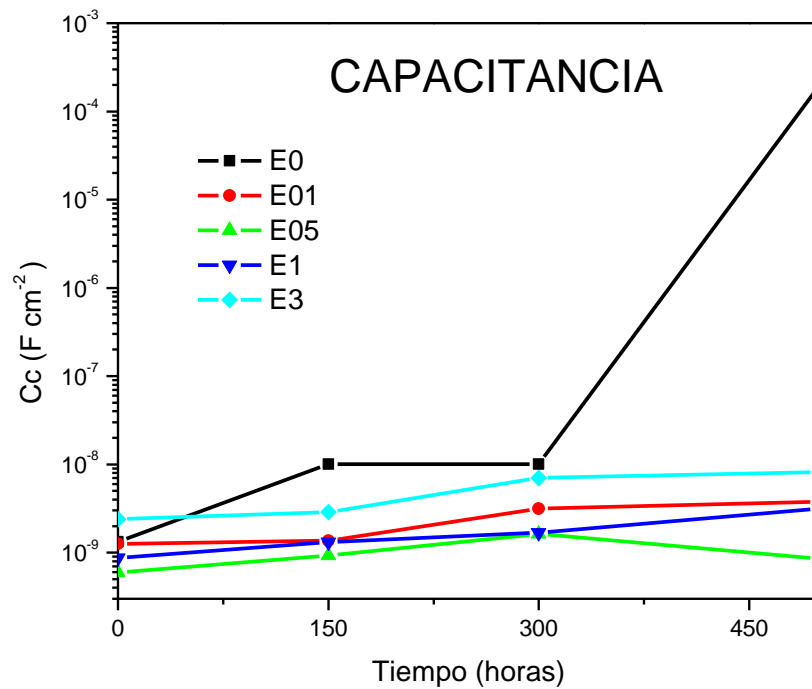


Figura 3.18 Evolución de la capacitancia para los recubrimientos estudiados.

Tabla 3.5. Valores de resistencia y capacitancia ajustados a circuito equivalente utilizado.

Tiempo Muestra	0 h	150 h	300 h	500 h
	<u>Resistencia</u>			
E0	3.820×10^7	2.326×10^3	2.326×10^3	2.902×10^3
E01	5.287×10^9	3.942×10^6	8.987×10^5	3.210×10^5
E05	1.598×10^{11}	8.732×10^9	4.698×10^9	4.797×10^6
E1	3.734×10^7	9.795×10^6	3.900×10^6	3.308×10^5
E3	1.156×10^9	1.321×10^6	1.321×10^6	1.378×10^5
	<u>Capacitancia</u>			
E0	1.326×10^{-9}	1.004×10^{-8}	1.004×10^{-8}	1.980×10^{-4}
E01	1.257×10^{-9}	1.365×10^{-9}	3.157×10^{-9}	3.786×10^{-9}
E05	5.969×10^{-10}	9.280×10^{-10}	1.532×10^{-9}	8.569×10^{-10}
E1	8.700×10^{-10}	1.320×10^{-9}	1.680×10^{-9}	3.160×10^{-9}
E3	2.405×10^{-9}	2.881×10^{-9}	7.013×10^{-9}	8.246×10^{-9}

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron recubrimientos nanocompuesto a base de resina epóxica de óxido de grafeno los cuales se aplicaron sobre una superficie corroíble como lo es el acero al carbón, los recubrimientos mostraron buen aspecto y una superficie homogénea.
- Las micrografías de SEM de los recubrimientos E0, E01 y E05 muestran recubrimientos uniformes, libres de defectos y bien unidos a los sustratos metálicos, sin embargo las micrografías de SEM de los recubrimientos E1 y E3 muestran recubrimientos con poco y mucho desprendimiento respectivamente.
- Los espectros FTIR de los recubrimientos muestran que las bandas de absorción del grupo oxirano disminuye casi hasta desaparecer en todas las muestras, por lo que se deduce que el grupo reaccionó completamente con los hidrógenos reactivos del endurecedor en el proceso de curado.
- Mediante la caracterización termogravimétrica se observa que la adición de óxido de grafeno a los recubrimientos aumenta su estabilidad térmica.
- Los difractogramas de los recubrimientos E05, E1, y E3 muestran un pequeño pico que coincide con el difractograma del grafito esto podría indicar que después del proceso de curado de los recubrimientos a 120 grados, el óxido de grafeno pierde los grupos funcionales oxigenados, obteniéndose nuevamente grafito.
- Los resultados del análisis de datos utilizando el circuito eléctrico equivalente mostraron que el recubrimiento E05 conserva los valores más altos de resistencia durante la prueba de inmersión.
- El recubrimiento con mejor desempeño anticorrosivo fue el E05 como lo muestra la prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica, el cual conservó sus propiedades anticorrosivas aún después de las 500 horas de inmersión (valor de resistencia 500h).
- Se observa que en general la adición de óxido de grafeno mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento, sin embargo las muestras E1

y E3 tuvieron el peor desempeño anticorrosivo, esto se puede confirmar por las imágenes de SEM donde se observa un desprendimiento del recubrimiento.

ANEXO A

TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

El concepto de resistencia eléctrica es bien conocido y definido por la ley de Ohm, la cual dice que:

Resistencia: Es la habilidad de un circuito a resistir el flujo de corriente, y matemáticamente se expresa: **$R= V/I$**

Donde:

R= resistencia (ohm)

V= voltaje (volts)

I=corriente (amperes)

Sin embargo esta relación se encuentra limitada a elementos de un solo circuito, en la vida real los sistemas son más complejos, para ello se sustituye el término con el de impedancia.

Impedancia: Es la medida de tendencia de un circuito a resistir el flujo de una corriente eléctrica alternante, y matemáticamente se expresa: **$Z= Vac/ Iac$**

Esta fórmula indica que:

- Las corrientes son alternantes, es decir que varían con el tiempo.
- Es necesario indicar no solo la medida de corriente y voltaje, si no también cómo - varían con el tiempo
- La variación del tiempo casi siempre depende de la frecuencia de la corriente y voltaje alternante

En la figura A1.1 se muestra una señal de onda aplicada a una celda electroquímica. Se observa como la respuesta de corriente y voltaje cambia con el tiempo, esto lo podemos expresar como un ángulo.

Por ejemplo, si un ciclo (360 °) de la señal de onda tarda 1 segundo en formarse y si el cambio de tiempo entre la corriente y voltaje de la señal de onda es 0.1 segundos, entonces el ángulo es de 36°.

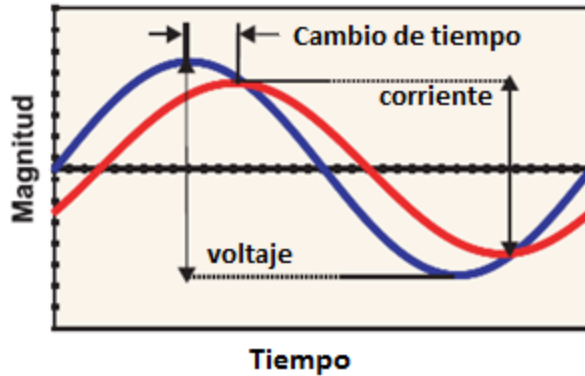


Figura A1.1 Corriente y voltaje en función del tiempo.

El tamaño de la impedancia en el anterior sistema puede ser expresado tomando el radio del tamaño de la señal de onda del voltaje (en voltios) y el de la corriente (en amperes), esto nos da la magnitud de la impedancia del sistema (en ohm), se puede ver escrito como $|Z|$. Para caracterizar la impedancia se debe especificar tanto la magnitud como el ángulo y la frecuencia a la cual fue medida (en ciclos por segundo o Hertz). Estos tres parámetros pueden graficarse en lo que se conoce como *diagrama de Bode* (Figura A1.2) Ya que la frecuencia puede ir en un rango de 100,000 a 0.001 Hz, este parámetro se grafica logarítmicamente en el eje de las “x”, de la misma manera $|Z|$ puede variar por un factor de un millón o más en un solo experimento por lo cual se grafica logarítmicamente en el eje de las “y”.

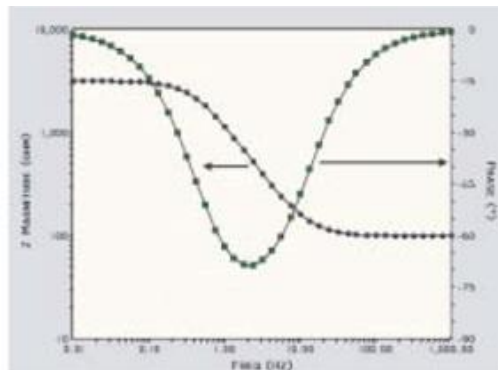


Figura A1.2 Diagrama de Bode.

El circuito Randle es un modelo simple pero útil que combina una capacitancia y dos resistencias (Figura A1.3).

Capacitancia: Componente eléctrico que consiste en dos conductores (armaduras) separados por un dieléctrico o medio aislante.

Este circuito eléctrico puede ser usado para representar un recubrimiento o un metal en corrosión ya que los electrodos y electrolitos se comportan de la misma manera cuando un voltaje alterno es aplicado. R1 representa la resistencia de la solución electrolítica entre la punta del electrodo de referencia y la superficie del recubrimiento, la capacitancia C representa el recubrimiento, R2 representa la resistencia del recubrimiento.

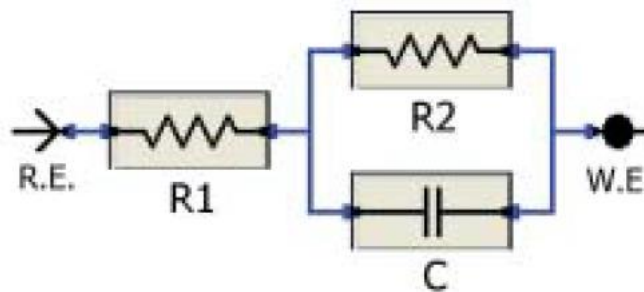


Figura A1.3 Circuito Randle.

La Figura A1.4 muestra una celda típica para realizar mediciones de impedancia. La celda se construye con un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contra electrodo que es inmerso en una solución electrolítica. El electrodo de referencia es frecuentemente un electrodo saturado de calomel y el contra electrodo usualmente es materia inerte como por ejemplo una malla de platino o una varilla de carbón.

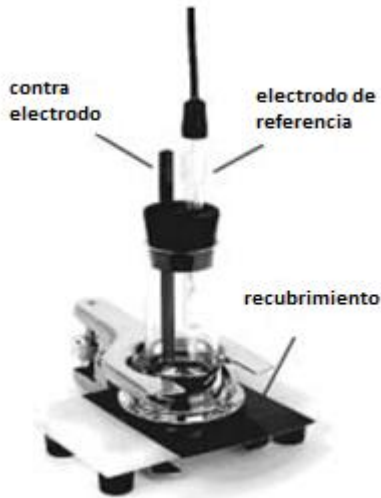


Figura A1.4 Celda electroquímica para mediciones EIS en recubrimientos

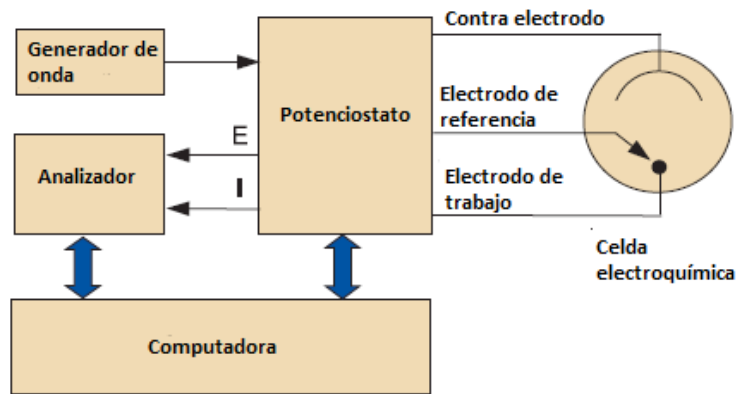


Figura A1.5 Diagrama de bloques de la instrumentación usada para realizar mediciones EIS

La instrumentación requerida (Figura A1.5) incluye un generador de onda para producir las ondas sinusoidales y un potenciostato para controlar el potencial, debe controlar el potencial dc, así como también la añadida excitación del voltaje. La instrumentación también debe contener un medio para medir de manera precisa los componentes de corriente alternante del voltaje y corriente, y la relación de ángulo entre ellos, estos datos se usan para calcular la impedancia del sistema, generalmente se usa una computadora con un analizador de respuesta de frecuencia para correr el experimento y mostrar los resultados en tiempo real.

La técnica EIS es útil para caracterizar un sustrato con recubrimiento ya que simultáneamente mide dos fenómenos, el deterioro del recubrimiento orgánico causado por la exposición al electrolito y también el incremento del rango de corrosión de la capa subyacente al sustrato debido al deterioro del recubrimiento y subsecuente ataque del electrolito.[28][29]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Quilliam, C (2005) "Conceptos básicos de la corrosión" Colombia, Ingenio libre.
- [2] Winston, R et al (2008) "Corrosion and corrosion control" New Jersey, John Wiley & Sons Inc
- [3] González, A (2018) "Síntesis y caracterización electroquímica de recubrimientos de multicapas metal cerámico de W/WN, Ti/TiN y WTiN" México, Revista Mexicana de Física 64.
- [4] Olaya, J (2012) "Resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica" Colombia, Redalyc.
- [5] Puca, M (2017) "Síntesis de nanocompuestos poliméricos con grafeno y su caracterización mecánica" Lima, Revista de Sociedad. Química de Perú, vol.83
- [6] Gómez, F (2004) "Manual básico de corrosión para ingenieros", España, Universidad de Murcia.
- [7] Salazar, J (2015) "Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales" Costa Rica, Tecnología en Marcha. Vol. 28, N° 3, (pp127-136)
- [8] Avalos, H, (2011) "Experiencias sobre corrosión en metales de uso cotidiano" España, Revista Eureka sobre enseñanza y divulgación de ciencias.
- [9] Brinker, G (1990) "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Boston, Academic Press, Inc.,
- [10] Kalpakjian, S (2002) "Manufactura Ingeniería y tecnología" México, Pearson Educación.
- [11] Zeno, W (2007) "Organic coatings science and technology" New Jersey Wiley interscience.
- [12] Castro, Y. (2003) "Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel." Madrid, Universidad Autónoma de Madrid Facultad de Ciencias.
- [13] Manasreh, O (2012) "Introduction to nanomaterials and devices", Hoboken, John Wiley & Sons.
- [14] Díaz, F (2012). "Introducción a los nanomateriales." Cuautitlán, Departamento de ingeniería UNAM,

- [15] Stupenengo, F (2011) "Materiales y materias primas. Materiales compuestos" Buenos Aires, Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
- [16] Alexandre, M et al (2000) "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials." Belgium, Materials Science and Engineering, vol28.
- [17] Wang, Y et al. (2016) "Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers." Madrid, Nanoadvances, pp1-16
- [18] Orozco, R, (2011)"Recubrimientos anticorrosivos", Veracruz, Instituto de Ingeniería Universidad Veracruzana.
- [19] Vega, J (2018)"Principios y aplicaciones de la energía fotovoltaica y de las baterías." Chile, Ediciones UC.
- [20] Martinez, G et al. (2011)"Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades." Madrid, Revista Iberoamericana de Polímeros, (pp 53-63).
- [21] Nguyen, P et al. (2019)."Nanomaterials-based coatings. Fundamentals and applications." Ámsterdam, Elsevier.
- [22] Jiang, F et al (2019)"Anti-corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with different aspect ratios", China, Progress in Organic Coatings, vol127 (pp70–79)
- [23] Yarahmadia, E et al (2018) "Development and curing potential of epoxy/starch-functionalized graphene oxide nanocomposite coatings."Tehran, Progress in Organic Coatings, (pp194-202)
- [24] Wang, M et al (2018)"Effect of oxygen-containing functional groups in epoxy/reduced graphene oxide composite coatings on corrosion protection and antimicrobial properties." Beijing, Applied Surface Science, (pp351-361)
- [25] Wolk, A et al. (2018) "Graphene oxide as flexibilizer for epoxy amine resins" Germany, Progress in Organic Coatings, (pp 280-289)
- [26] Ramenzanzadeh, R et al. (2016)"Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized grapheneoxide." Tehran, Corrosion Science, (pp283–304)

- [27] Farías, L. et al "Grafeno, el material del futuro, síntesis y propiedades" Universidad autónoma de Coahuila, Ciencia Cierta, México 2017
- [28] Loveday, D et al (2004) "Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy" Part 1: Fundamentals of EIS JCT Coatings Tech.
- [29] Loveday, D et al (2004) "Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy" Part 2: Application of EIS on coatings. JCT Coatings Tech.
- [30] Groover, M (1997) "Fundamentos de manufactura moderna (materiales, procesos y sistemas)" México, Pearson Educación
- [31] Ding, R et al. (2018) "A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide" China, Journal of Alloys and Compounds: Elsevier.
- [32] Manasreh, O (2012) "Introduction to nanomaterials and devices", Hoboken, John Wiley & Sons.
- [33] Orozco, R, et al (2007) "Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico." Veracruz, La ciencia y el hombre.
- [34] Dawson, J (1996) "Electrochemical noise measurements for corrosion applications" U.S.A, ASTM STP 1277.
- [35] Legat, A et al (1995) "Corrosion monitoring system based on measurements and analysis of electrochemical noise" U.S.A, Corrosion science 51.
- [36] Billmeyer, F (1978) "Ciencia de los polímeros" U.S.A Reverté.
- [37] Sánchez, M (2010) "Tecnología de materiales" México, Trillas.
- [38] Estrada, M (2016) "Preparación y caracterización de recubrimientos de resina epóxica/ montmorillonita curados por UV sobre acero al carbón" México, Superficies y Vacío.
- [39] López, R (2010) "Evaluación de recubrimientos orgánicos por medios potencioestáticos" México, UNAM.
- [40] Gerhardus, H et al (2011). "Corrosion cost and preventive strategies in the United States" U.S.A NACE report.
- [41] Milos, D (2013) "The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coating" Science Direct.
- [42] West, J, M (1980) "Basic Corrosion and oxidation" U.S.A Halsted Press.

- [43] Scully, JR et al (1993) "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation" ASTM, West Conshohocken, PA.
- [44] Álvarez, I (2011) "Visión general de la nanotecnología y sus posibilidades en la industria de los alimentos", Cali, Colombia Universidad del Valle.
- [45] Koleske, V (1995) "Paint and coating testing manual" ASTM Philadelphia.
- [46] Gao, W (2015) "Graphene Oxide, Reduction recipes, spectroscopy and applications" Springer, Los Alamos, U.S.A.
- [47] Dimiev, M (2017) "Graphene Oxide, fundamentals and applications", Pondicherry India Wiley,
- [48] Ashcroft, W.R. (1993) "Chemistry and technology of epoxy resins" Springer, Dordrecht.
- [49] Seippel, R (2003) "Fundamentos de electricidad" Reverté, Barcelona.
- [50] Vazquez, A, (2000) "Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos" Madrid, Consejo superior de investigaciones científicas.
- [51] Giménez, E (2008) "Nuevos retos en materiales poliméricos" España Universitat Jaume.
- [52] Mohammad, J (2018) "Polymer based nanocomposites for energy and environmental applications" United Kingdom, Woodhead publishing, El servier.
- [53] Milena, T (2019) "Polímeros, generalidades y tendencias de investigación en Colombia" Colombia, Editorial Universidad de Cauca.
- [54] Folgueras, J (2011) "V Latin American congress on biomedical engineering" Habana Cuba, Springer.
- [55] Olsen, D (2000) "Métodos ópticos de análisis" Barcelona Reverté.
- [56] Bosco, J (2017) "Grafeno, innovación, derecho y economía" España Bosch editor.