

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS CON
MATERIALES NANO ESTRUCTURADOS DE GO Y Fe_3O_4 OBTENIDOS POR
VÍA SUSTENTABLE Y QUÍMICA VERDE**

POR:

Lic. Raúl Rodríguez Batista

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

ENERO DE 2022

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS CON
MATERIALES NANO ESTRUCTURADOS DE GO Y Fe_3O_4 OBTENIDOS POR
VÍA SUSTENTABLE Y QUÍMICA VERDE**

POR:

Lic. Raúl Rodríguez Batista

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

ENERO DE 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Desarrollo de recubrimientos anticorrosivos con materiales nanoestructurados de GO y Fe₃O₄ obtenidos por vía sustentable y química verde”, realizada por el estudiante Raúl Rodríguez Batista, con número de matrícula 2033979, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dra. Dora Irma Martínez Delgado
Director

Dra. Nora Elizondo Villarreal
Co-director

Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor

Dr. Sadasivan Shaji
Revisor

Dr. Mitchel Abraham Ruiz Robles
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 514544

Acta Núm. 3997

Dedicatoria

- ✓ *A mis padres por el gran ejemplo que me han dado en la vida.*
- ✓ *A mi esposa e hijo por todo el cariño, esfuerzo y ánimos para sobrellevar todo este sacrificio.*
- ✓ *A mi hermano por su apoyo incondicional.*
- ✓ *A mis asesoras por todo su apoyo durante todo el proyecto.*
- ✓ *A mis amigos que han estado en todo momento no importa las distancias.*
- ✓ *A todas las personas que de una forma u otra contribuyeron tanto a mi formación como a la culminación en tiempo y forma de este proyecto.*

Agradecimientos

- ❖ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
- ❖ Universidad Autónoma de Nuevo León
- ❖ Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
- ❖ Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
- ❖ Facultas de Ciencias Químicas
- ❖ EAMSA

*Nunca pienses en el estudio como una obligación,
sino como una oportunidad para penetrar
en el bello y maravilloso mundo del saber.*

Albert Einstein

Tabla de contenido

Dedicatoria.....	4
Agradecimientos	5
Lista de Figuras.....	9
Lista de Tablas.....	12
Resumen	14
1. Introducción.....	16
1.1 Fenómeno de la corrosión y su efecto.....	16
1.2 Recubrimientos anticorrosivos	18
1.3 Recubrimientos epoxi	19
1.4 Materiales nanoestructurados.....	20
1.5 Óxido de grafeno y Magnetita	21
1.6 Sustentabilidad	25
1.7 Química verde	25
1.8. Justificación.....	27
1.9. Planteamiento del problema	28
1.10. Hipótesis.....	28
1.11. Objetivo General	29
1.12. Objetivos Específicos.....	29
2. Experimentación	30
2.1 Métodos empleados	30
2.2 Síntesis de las NPs de Fe ₃ O ₄ por el método de coprecipitación modificado con química verde.....	30
2.3 Funcionalización de las NPs Mg (nanopartículas magnetita)	31

2.4 Formación del compuesto f-NPsMg-GO	32
2.5. Incorporación del compuesto f_NPsMg-GO al recubrimiento	33
2.6. Recubrimiento de la superficie de las muestras	33
2.7. Material de prueba: acero ASTM A662.....	34
2.7.1 Cortes y análisis de composición de la aleación utilizada	35
2.7.2 Preparación metalográfica y análisis de la microestructura	36
2.7.3 Ensayos de microdureza.....	37
2.7.4 Preparación de la superficie de las muestras metálicas.....	37
3. Técnicas de caracterización empleadas.....	38
3.1 Caracterización del compuesto.....	38
3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	38
3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	39
3.4. Espectroscopía de infrarrojo ATR-FTIR	40
3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	41
3.6. Ensayos electroquímicos y prueba de tribología	41
3.6.1 Potencial de circuito abierto (OCP).....	41
3.6.2 Curvas de polarización potenciodinámicas (CP)	42
3.6.3 Ensayos de abrasión para recubrimientos orgánicos	44
4. Resultados y discusión	45
4.1. Síntesis de las nanopartículas magnéticas.....	45
4.2. Funcionalización de las NPsMg.....	47
4.3. Obtención del compuesto GO-f ₂ -Fe ₃ O ₄	54
4.4 Preparación del recubrimiento	57
4.5 Aplicación del recubrimiento en las muestras.....	58

4.6. Análisis de composición química	59
4.7. Preparación metalográfica y análisis de la microestructura.....	59
4.8. Análisis de microdureza	60
4.9. Pruebas electroquímicas.....	61
4.10. Confección del equipo de abrasión.....	66
4.11. Pruebas de tribología	67
5. Conclusiones y Recomendaciones	69
6. Referencias bibliográficas	70

Lista de Figuras

Figura 1. Modelo general del óxido de grafeno [16].	21
Figura 2. Pieza de acero donada.	35
Figura 3. Corte inicial.	35
Figura 4. Muestras cortadas para pruebas electroquímicas.....	35
Figura 5. Cortes para pruebas de tribología.	35
Figura 6. Solución cítrica calentándose.....	45
Figura 7. Extracto de limón.	45
Figura 8. Solución de sales de hierro más solución cítrica.....	45
Figura 9. Mezcla final con el NaOH.	45
Figura 10. Proceso de filtrado de las partículas.	45
Figura 11. Secado de las partículas en el horno.....	45
Figura 12. Partículas de óxido de hierro secas.....	46
Figura 13. Pulverizado de las partículas.....	46

Figura 14. Nanopartículas obtenidas.	46
Figura 15. Caracterización DRX NPs sintetizadas. Fuente propia.	46
Figura 16. DRX estándar de la magnetita. JCPDS No.19-0629.	46
Figura 17. Incorporación del AO a las NPs.	47
Figura 18. Preparación de la mezcla.	47
Figura 19. Mezcla calentada.	47
Figura 20. Proceso de lavado.	47
Figura 21. Proceso de secado.	47
Figura 22. Preparación de la mezcla.	48
Figura 23. Ultrasonido a la mezcla.	48
Figura 24. Calentamiento de la mezcla.	48
Figura 25. Lavado de la mezcla.	48
Figura 26. Secado de la muestra.	48
Figura 27. Nanopartículas secas.	48
Figura 28. Nanopartículas recolectadas por ambos métodos.	48
Figura 29. XPS de la muestra f_1	49
Figura 30. XPS de la muestra f_2	49
Figura 31. Ajustes del espectro XPS para la muestra Fe-2p_ f_1	50
Figura 32. Ajustes del espectro XPS para la muestra Fe-2p_ f_2	50
Figura 33. Ajustes del espectro XPS para la muestra O1s_ f_1	51
Figura 34. Ajuste del espectro XPS para la muestra O1s_ f_2	51
Figura 35. Ajuste del espectro XPS para la muestra C1s_ f_1	52
Figura 36. Ajuste del espectro XPS para la muestra C1s_ f_2	52
Figura 37. ATR-FTIR: espectro para f_1	53

Figura 38. ATR-FTIR: espectro para f_2 .	53
Figura 39. Espectro infrarrojo de referencia [33].	53
Figura 40. GO.	54
Figura 41. Solución de GO y DMF.	54
Figura 42. Ultrasonido a la solución GO-DMF.	54
Figura 43. f_2 - Fe_3O_4 .	54
Figura 44. Preparación calentándose.	54
Figura 45. Filtrado de la solución final.	54
Figura 46. Secado del compuesto.	55
Figura 47. Recolección del compuesto obtenido.	55
Figura 48. Imagen de TEM compuesto GO-f_ Fe_3O_4 . 10k.	55
Figura 49. Imagen de TEM compuesto GO-f_ Fe_3O_4 . 30k.	56
Figura 50. Imagen de TEM compuesto GO-f_ Fe_3O_4 . 100k.	56
Figura 51. Resultado del análisis de composición química.	59
Figura 52. Muestra de acero para ensayos electroquímicos.	59
Figura 53. Montaje de la muestra en la resina Phenolic.	59
Figura 54. Proceso de pulido de la muestra.	59
Figura 55. Acabado espejo.	60
Figura 56. Imagen de microscopía óptica corte longitudinal.	60
Figura 57. Imagen de microscopía óptica corte transversal.	60
Figura 58. Microdureza en corte transversal.	61
Figura 59. Microdureza en corte longitudinal.	61
Figura 60. Evolución del potencial de circuito abierto para las muestras evaluadas.	62
Figura 61. Celda electroquímica montada.	63

Figura 62. Muestra sin recubrimiento una vez terminadas las pruebas.....	63
Figura 63. Curva de polarización de la muestra sin recubrimiento.	63
Figura 64. Curva de polarización con ajustes correspondientes.	63
Figura 65. Curva de polarización muestras recubrimiento Acqua 100.....	64
Figura 66. Curva de polarización con ajustes correspondientes.	64
Figura 67. Curva de polarización muestras recubrimiento Acqua 100 + 0,5% NPs.....	65
Figura 68. Curva de polarización con ajustes correspondientes.	65
Figura 69. Curva de polarización muestras recubrimiento Acqua 100 +1% NPs.....	65
Figura 70. Curva de polarización con ajustes correspondientes.	65
Figura 71. Equipo de abrasión fabricado, vista 1.....	66
Figura 72. Equipo de abrasión fabricado, vista 2.....	66
Figura 73. Esquema del equipo, norma GMW15487.....	66
Figura 74. Muestra colocada en el equipo de abrasión.....	67
Figura 75. Muestra una vez comenzado el ensayo de abrasión.....	67
Figura 76. Área desgastada muestra con Acqua 100.....	68
Figura 77. Área desgastada muestra con Acqua 100 + 0,5% NPs.....	68
Figura 78. Área desgastada muestra con Acqua 100 + 1% NPs.....	68

Lista de Tablas

Tabla 1. Sustancias utilizadas en la síntesis de magnetita.....	30
Tabla 2. Materiales utilizados para la funcionalización de la magnetita (f1-Fe ₃ O ₄).	31
Tabla 3. Materiales utilizados para la funcionalización de la magnetita (f2-Fe ₃ O ₄).	32
Tabla 4. Materiales para la síntesis del compuesto f_NPsMg-GO.....	32

Tabla 5. Cantidad de nanopartículas por cada método.....	48
Tabla 6. Energía de enlace obtenida a partir de los ajustes realizados a los espectros de XPS (Fe-2p) de las muestras f1 y f2.	50
Tabla 7. Energía de enlace obtenida a partir de los ajustes realizados a los espectros de XPS (O-1s) de las muestras f1 y f2.	51
Tabla 8. Energía de enlace obtenida a partir de los ajustes realizados a los espectros de XPS (C-1s) de las muestras f1 y f2.	52
Tabla 9. Comparativa rangos de absorción de los grupos funcionales.....	53
Tabla 10. Valores promedio de potencial de corrosión.....	62
Tabla 11. Comparativa resultados prueba potenciodinámica.....	66
Tabla 12. Valores de la prueba de tribología.....	67

Resumen

En el presente documento se reflejan las pautas para el desarrollo de la investigación correspondiente a la tesis de titulación de maestría, bajo el título: “Desarrollo de recubrimientos anticorrosivos con materiales nano estructurados de GO y Fe₃O₄ obtenidos por vía sustentable y química verde”. Se presentan los antecedentes que dieron origen a esta investigación, la justificación del proyecto, los objetivos que se trazan la metodología que se llevó a cabo para el desarrollo de la presente investigación, así como los resultados obtenidos hasta la fecha, las conclusiones correspondientes y la bibliografía consultada.

Se desarrolló un compósito a partir de nanopartículas de Fe₃O₄ y GO mediante una síntesis responsable con el medio ambiente. Para lograr el compósito final, matriz/nanopartícula: se funcionalizaron las nanopartículas de magnetita con ácido oleico para una mejor dispersión en el recubrimiento y posteriormente se añadieron las nanopartículas de óxido de grafeno, la matriz polimérica utilizada fue el esmalte de acrílico Acqua 100. El recubrimiento obtenido a partir del compósito se aplicó sobre la superficie de acero (ASTM A-662), se evaluaron propiedades anticorrosivas a través de técnicas electroquímicas de potencial a circuito abierto y potenciodinámica y pruebas de desgaste por abrasión. Los resultados mostraron buenas propiedades anticorrosivas y resistencia a la abrasión provenientes de una buena dispersión homogénea dentro de la matriz de nuestro recubrimiento, así como su estructura laminar y su propiedad de bloquear los pequeños poros que puedan existir, convirtiendo este compósito en un candidato prometedor para la preparación de revestimientos anticorrosivos.

Abstract

This document reflects the guidelines for the development of the research corresponding to the master's degree thesis, under the title: "Development of anticorrosive coatings with GO and Fe₃O₄ nano-structured materials obtained by sustainable and green chemistry". The background that gave rise to this research, the justification of the project, the objectives that are outlined, the methodology that was carried out for the development of this research, as well as the results obtained to date, the corresponding conclusions and the bibliography consulted are presented.

A composite was developed from Fe₃O₄ and GO nanoparticles through an environmentally responsible synthesis. To achieve the final composite, matrix/nanoparticle: magnetite nanoparticles were functionalized

with oleic acid for better dispersion in the coating and then the graphene oxide nanoparticles were added, the polymeric matrix used was Acqua 100 acrylic enamel. The coating obtained from the composite was applied on the steel surface (ASTM A-662), anticorrosive properties were evaluated through electrochemical techniques of open circuit potential and potentiodynamic and abrasion wear tests. The results showed good anticorrosive properties and abrasion resistance coming from a good homogeneous dispersion within the matrix of our coating, as well as its lamellar structure and its property of blocking small pores that may exist, making this composite a promising candidate for the preparation of anticorrosive coatings.

1. Introducción

La mayoría de los materiales, tanto los naturales como los desarrollados por el hombre, están expuestos a la corrosión. Este fenómeno es capaz en gran medida de producir cambios perjudiciales en las propiedades de los materiales, provocando la destrucción parcial o total del mismo. Debido al gran impacto que puede causar la corrosión en las industrias, ciudades, medio ambiente y personas de manera general, se le debe prestar un especial interés a estudios que aborden una mejora en los mecanismos de protección de los materiales frente a este problema.

El acero y las aleaciones de hierro no están exentas a este problema, el cual causa grandes pérdidas no sólo económicas, sino también humanas y medioambientales. Como consecuencias de este fenómeno se pueden mencionar: fallas en estructuras desde las más leves hasta las más graves como derrumbes de puentes y edificaciones, roturas en tuberías que transportan desde agua, gas o petróleo, daños en los tubos de escape de vehículos y muchos otros ejemplos donde la corrosión es la causa principal de importantes pérdidas.

Al comprender que la corrosión es inevitable bajo condiciones ambientales a las cuales están expuestos la mayoría de los materiales, nuestra meta sería buscar la manera de poder retardar cada vez más la aparición de este fenómeno y desarrollar recubrimientos que nos permitan proteger de manera más efectiva a nuestros materiales de una forma sostenible y sustentable. Por tal motivo y considerando a los recubrimientos poliméricos como una opción viable, este trabajo se basa en desarrollar un recubrimiento a partir de una base polimérica e incorporarle nanopartículas de óxido de grafeno y magnetita obtenidas por vías sustentables y química verde para mejorar las propiedades anticorrosivas del recubrimiento.

1.1 Fenómeno de la corrosión y su efecto

Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), el fenómeno de la corrosión se puede considerar como toda aquella reacción interfacial de un material con el medio que lo rodea, la cual da como resultado que el material se consuma o disuelva en alguna especie presente en su entorno. Otra acepción, pero en el campo de la metalurgia, podemos decir que la corrosión será la tendencia espontánea que presente el metal por recuperar su estado natural oxidado en el que se encontraba en la naturaleza. Producto de este fenómeno, los metales pierden su estado elemental, y van a tender a restablecer el estado combinado de origen, transformando sus átomos en iones y cediendo sus electrones a un no metal, como pueden ser, el oxígeno, el azufre u otro elemento no metálico.

El efecto de la corrosión se puede apreciar tanto a corto, mediano como a largo plazo, depende de las condiciones existentes para que se lleve a cabo dicho proceso a una menor o mayor velocidad. Los problemas que conlleva son tan diversos que se plantea no existe casi ningún metal que este exento de ellos, estos van desde un cambio estético del material, inicios de fracturas, pérdidas de resistencia mecánica en partes de maquinarias o estructuras, fugas, o casos más graves como la destrucción total del material. Todos estos efectos de la corrosión conllevan a grandes pérdidas económicas, efectos perjudiciales al medio ambiente y en algunos casos a lamentables pérdidas humanas.

La corrosión puede ser clasificada en tres categorías basadas en el mecanismo de sus reacciones: química, física y electroquímica. La *corrosión química* es cuando el fenómeno está presente únicamente debido a las leyes básicas de la cinética química de las reacciones heterogéneas y se refiere a los casos de corrosión que no vayan acompañados de generación de corriente eléctrica, por ejemplo, el ataque a las superficies metálicas durante el grabado. La *corrosión física* está presente cuando metales sólidos están en contacto con metales líquidos. Las reacciones de corrosión electroquímicas son aquellas donde intervienen reacciones tanto de oxidación donde se producen los electrones, como de reacciones de reducción donde son consumidos; ambas reacciones deben ocurrir simultáneamente y a la misma velocidad para así poder evitar la concentración de carga eléctrica que pueda tener el metal.

La corrosión metálica es el proceso de oxidación del metal debido a la reacción con el medio que lo rodea, se ve reflejada en la oxidación del metal y por consiguiente en la pérdida de sus propiedades. Cuando estamos en presencia de condiciones como temperatura ambiente y una atmósfera de por sí seca, la corrosión metálica va a ocurrir a lentas velocidades convirtiéndola en la mayoría de los casos en imperceptible y cuando esta se manifiesta ya es un daño irreversible. Por otro lado, en presencia de catalizadores o agentes que aceleren este proceso, adquiere una mayor manifestación y es perceptible en poco tiempo.

Para que ocurra la corrosión, además del oxígeno, deben estar presentes el metal que se oxida (ánodo), una solución electrolítica generalmente conductora (formada por sales y humedad del ambiente) y un camino que lleve hasta otro metal u otra parte del mismo material (cátodo) que cierra el circuito [1]. De tal manera, si se bloquea o elimina uno de estos cuatro elementos no se producirá corrosión.

La corrosión es problema que abarca a la tecnología, pero también a la economía, por tanto, debería analizarse desde estas dos vertientes. Los costes directos de la corrosión por actividades industriales se estiman como un importante valor del Producto Nacional Bruto, alrededor del 3%, para la mayoría de los países [2].

1.2 Recubrimientos anticorrosivos

Evitar la corrosión en un material: prolonga el tiempo de servicio, reduce su mantenimiento, reduce los costos por pérdidas económicas directas e indirectas (cortes de producción, pérdida y contaminación de productos, pérdidas de rendimientos, ayuda a cuidar el medio ambiente y en casos más extremos salva vidas humanas.

Para proteger a los metales de la corrosión se pueden cometer varias acciones: conectar al metal a un ánodo de sacrificio, aplicarles un galvanizado o recubrimientos de acero con zinc, dejando que se forme de manera natural una película (óxido metálico) sobre el material, aplicándoles inhibidores de corrosión al medio electrolítico al que están expuestos, mediante recubrimientos anticorrosivos orgánicos o inorgánicos, entre otras acciones que logren su cometido que es prolongar la vida útil de nuestro material y evitar el mal funcionamiento a causa de la corrosión. Elegir uno u otro va a depender de factores económicos y de las prestaciones que el material debe ofrecer.

Los recubrimientos pueden funcionar como barreras térmicas, cambiar algunas propiedades de metal base, como puede ser, la disminución de la fricción entre las superficies que se encuentren en contacto directo. También ayudan a preparar la superficie o incluso gran parte de la pieza que haya experimentado algún tipo de desgaste. Por otro lado, una de sus funciones más importantes es la de servir como barrera anticorrosiva, al poder disminuir el contacto directo que pueda tener la superficie del material con el entorno y a su vez aportarle nuevas propiedades superficiales a este[3]. Debido al desarrollo que se ha tenido en técnicas de instrumentación para la deposición y el análisis de capas, entre muchas otras ramas, la investigación y utilización de los recubrimientos ha tenido grandes cambios importantes en los últimos años.

No obstante, la aplicación de los recubrimientos es a menudo obstaculizada por su susceptibilidad a los daños por abrasión de la superficie y el desgaste [4]. También muestran una escasa resistencia a la iniciación y propagación de grietas. Tales procesos introducen defectos localizados en el recubrimiento y entorpecen su apariencia y resistencia mecánica [5]. Los defectos también pueden actuar como vías de aceleración de la entrada de agua, oxígeno y especies agresivas sobre el sustrato metálico, que resulta en su corrosión localizada. Además, algunos de estos al ser de naturaleza hidrófila como los recubrimientos epoxi experimentan gran contracción de volumen tras el curado y pueden absorber agua del entorno [6].

Los poros que están presentes en los recubrimientos epoxi favorecen a la acumulación de agua absorbida y a otras sustancias en la interfaz metal-epoxi, provocando así que comience la corrosión del sustrato metálico y la delaminación del recubrimiento. El rendimiento de la barrera de los recubrimientos se puede mejorar

mediante la incorporación de una segunda fase dispersa en la matriz polimérica, disminuyendo la porosidad y zigzagueo de la trayectoria de difusión para las especies perjudiciales. Por ejemplo, partículas de relleno inorgánicas a escala nanométrica se pueden dispersar dentro de la matriz orgánica para formar un nanocompuesto.

1.3 Recubrimientos epoxi

A partir 1930 cuando Pierre Castán en Suiza, y Sylvian Greenlee en EE. UU, logran sintetizar exitosamente, y de manera independiente, la resina epoxi a partir de una reacción entre epíclorohidrina y bisfenol-A, se comienza a trabajar con este y a ver resultados muy alentadores, por lo que, en 1946, se introduce a su producción industrial en el mercado, desde ese momento su uso se ha extendido de forma considerable. Por su versatilidad estas resinas están presentes en muchas aplicaciones como: recubrimientos, en la electrónica, la industria aeronáutica, e infraestructuras civiles, así como fabricación de instrumentos y diversos utensilios en la industria química. Producto a su baja densidad, alrededor de 1.3 g/cm^3 , su buena adhesión y sus propiedades mecánicas, las resinas epoxi son un excelente material para aplicaciones de alto rendimiento en la industria del transporte, generalmente, en forma de materiales compuestos utilizando fibras o estructuras laminares [7].

Gracias a su bien desempeño, las pinturas epóxicas están presentes en diversas aplicaciones en la rama industrial como agentes de protección de materiales, ya que estas son capaces de cumplir con los estándares en este sector de: alta resistencia mecánica, resistencia a la humedad y a los agentes químicos, así como excelente resistencia a la corrosión. Se podría comentar que el surgimiento de las pinturas en polvo proviene de las resinas epóxicas sólidas y de su aditivo de entrecruzamiento. Los buenos resultados que se iban obteniendo con este tipo de pinturas permitieron desarrollar aún más rápido las investigaciones en estos recubrimientos lo que conllevó a un buen desarrollo de este tipo de tecnología [8].

Estos recubrimientos epoxi, se han convertido en los preferidos para el mantenimiento en la industria, ya que su buena adherencia sobre los diversos sustratos, su función de barrera anticorrosiva y su resistencia a varios agentes químicos los coloca entre los más prometedores en el mercado.

Un gran porcentaje de las pinturas más comunes están constituidas por tres componentes: una fase líquida, una matriz polimérica y unas partículas que pueden ser (pigmentos, cargas o extendedores). Por motivos medioambientales, esta fase líquida es muy común que sea agua o una mezcla de agua con polialcohol, como el glicerol, que se utiliza para mejorar la solubilidad de los componentes orgánicos que están presentes y favorecer el sacado de las capas[9], [10]. La naturaleza de la matriz polimérica va a determinar las

propiedades tanto físicas como químicas que presenten las pinturas; los de naturaleza vinílica o fenólica como (metileno, R-CH₂-R) conceden una elevada resistencia a la introducción del agua y los álcalis, mientras que las resinas de naturaleza epoxi y los correspondientes derivados de la celulosa admiten desarrollar películas resistentes a la corrosión atmosférica [11].

1.4 Materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados pueden ser definidos como aquellos materiales cuyos elementos estructurales como aglomerados, cristales o moléculas tienen dimensiones en el rango de 1 hasta 100 nanómetros. Dichos materiales se encuentran en una constante y rápida evolución debido a los avances tecnológicos en los últimos años que resulta en diferentes metodologías sintéticas, así como muy variadas técnicas de caracterización.

Los principales factores que causan que los nanomateriales se comporten de manera distinta a sus análogos macroscópicos son el efecto superficial (fracción de átomos en la superficie) y efecto cuántico (mostrando un comportamiento discontinuo debido a efectos de confinamiento cuántico en materiales con electrones deslocalizados). Estos factores influyen en la reactividad química de los materiales, así como en sus propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas [12].

El empleo de cargas nanoestructuradas en los sistemas epoxi es de gran relevancia en las investigaciones de compuestos termoestables. Una de las variantes más estudiadas es la adición de silicatos laminares a la matriz epoxi. De esta manera estos sistemas presentan mejoras en las propiedades del material con respecto a su correspondiente polímero virgen o cuando se forman micro y macro compósitos comunes. Estas mejoras en el material pueden llegar a ser desde un mayor módulo de Young, una mayor resistencia mecánica y térmica, la disminución en la permeabilidad y flamabilidad y un incremento en la biodegradabilidad de los polímeros [13].

Los materiales a nanoescala comúnmente presentan un comportamiento intermedio entre los sólidos microscópicos y lo que son los sistemas atómicos o moleculares. Si tomamos como ejemplo el caso de un cristal inorgánico de pocos átomos, en este el número de átomos en la superficie es una fracción significativa del número total de átomos y por eso tienen una gran influencia en todas las propiedades del cristal. Una de las propiedades de las nanopartículas es su alta relación de área de superficie a volumen, la cantidad de espacio que ocupan, es mucho mayor que para los materiales a granel. Esto cambia su capacidad de reaccionar químicamente y sus propiedades físicas. Por tanto, este cristal presenta una reactividad química

superior que la correspondiente al sólido en bulto, lo cual es ventajoso para aplicaciones industriales y nos proporcionan un potencial de aplicaciones industriales enorme [14], [15].

1.5 Óxido de grafeno y Magnetita

El óxido de grafeno (GO) es un material en capas y uno de los derivados más importantes del grafeno, que produce una unión no homogénea de grupos funcionales de oxígeno (por ejemplo, grupos hidroxilo, carboxilo y epóxido, etc.) en los planos de las hojas. La existencia de grupos funcionales de oxígeno hace que GO sea particularmente atractivo para su uso en nanocompuestos poliméricos y, por lo tanto, los polímeros que contienen GO han despertado un gran interés debido a sus propiedades, como: estabilidad mecánica, eléctrica, térmica, efecto barrera y área de superficie específica. No obstante, las láminas de GO en la matriz polimérica tienden a formar agregaciones severas, debido a su gran área de superficie, la interacción de Van Der Waals y la filtración al vacío en el proceso de preparación [14]. Los investigadores que trabajan con este material han informado que los polímeros a base de grafeno presentan propiedades anticorrosivas [16].

El GO es amorfo lo que le confiere cierta complejidad a la hora de determinar sus propiedades, debido a que no tenemos bien definida su estructura, aunque se ha llegado al consenso de que, a grandes rasgos, el GO se puede describir como una lámina bidimensional que contiene átomos de carbono en forma de panel de abeja con grupos funcionales de hidróxido y oxígeno [17].

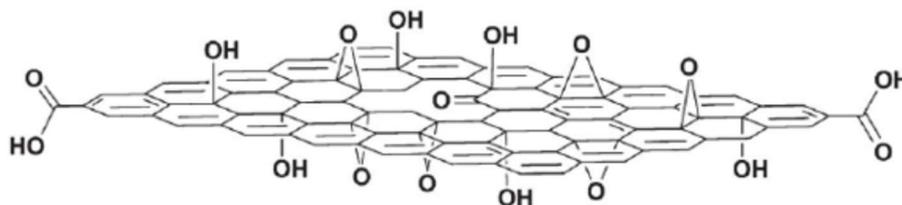


Figura 1. Modelo general del óxido de grafeno [17].

Las propiedades y aplicaciones del óxido de grafeno obedecen al grado de oxidación que presente. Entre sus características podemos encontrar que es hidrofílico por lo que se dispersa fácilmente en agua y otros solventes orgánicos para formar coloides acuosos estables, tiene una gran área superficial, se puede mezclar con cierta facilidad con polímeros y otros materiales, se puede depositar en una enorme cantidad de sustratos, presenta propiedades de aislante eléctrico y se puede reducir para obtener grafeno de menor costo y alto volumen [18].

De manera general, existen tres métodos principales por los cuales el GO es sintetizado; ya sea por el método de Brodie, de Staudenmair, o de Hummer. Aunque podemos mencionar que estos métodos se rigen por el mismo principio, la oxidación del grafito en varios niveles. Los dos primeros métodos realizan una reacción química a través de dos compuestos, Clorato de Potasio (KClO_3) y Ácido Nítrico (HNO_3) para lograr oxidar el grafito. Por otra parte, el método de Staudenmair se caracterizaba por añadir el clorato en múltiples partes iguales durante toda la reacción; esta diferencia permitió obtener una mayor oxidación del grafito, obteniendo resultados similares al primer método realizándolo varias veces; de esta manera es mucho más práctico oxidar el grafito con una sola reacción, aunque como desventaja se puede decir que este método produce CO_2 . Mientras que el método Hummer, el cual es uno de los más utilizados en la actualidad, permite obtener una mejor homogeneidad en la estructura del óxido de grafeno, lo que conlleva a que sus propiedades varíen menos en cierto rango, con esta forma alternativa de oxidación del grafito; se utiliza dos compuestos diferentes a las reacciones anteriormente presentadas: Permanganato de Potasio (KMnO_4) y Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4), de esta manera se logra que con esta otra variante no se produzca el contaminante CO_2 [17].

El método Hummers, tiene tres ventajas importantes sobre las técnicas anteriores: la reacción se puede completar en unas pocas horas, KClO_3 fue reemplazado por KMnO_4 para mejorar la seguridad de la reacción, evitando la evolución de ClO_2 explosivo y el uso de NaNO_3 en lugar de humear HNO_3 elimina la formación de niebla ácida [19].

Sin embargo, el método de Hummers todavía tiene dos defectos: el procedimiento de oxidación libera gases tóxicos como NO_2 y N_2O_4 y en los residuos los iones de Na^+ y NO_3^- son difíciles de eliminar a partir de las aguas residuales formadas por los procesos de síntesis y purificación de GO. Por tales motivos el método Hummers fue modificado excluyendo el NaNO_3 y aumentando la cantidad de KMnO_4 , en una relación 9:1 (por volumen) en la mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$ [19].

Una lámina de óxido de grafeno de una sola capa libre de defectos es impermeable contra el uso de iones, agua y oxígeno. Las excelentes propiedades de barrera del óxido de grafeno provienen de su gran superficie específica. Sin embargo, la dispersión de nano hojas de óxido de grafeno en recubrimientos poliméricos sigue siendo el gran desafío entre los investigadores. Hay abundantes grupos funcionales polares en las láminas de GO, es decir, carboxílico, hidroxilo y epóxido, lo que la hace incompatible con la mayoría de los polímeros [15].

Para evitar la aglomeración del GO en polímeros, se suelen usar láminas decoradas con nanopartículas (NPs) para lograr una excelente dispersión. Hay muchas NPs disponibles, como sílice, aluminio, óxido de zinc y magnetita (Fe_3O_4). Las NPs de Fe_3O_4 son materiales amigables con el medio ambiente con buenas

propiedades mecánicas, proceso de fácil preparación, bajo costo operativo y excelentes propiedades anticorrosivas, que han sido ampliamente utilizado en el campo de los materiales, como: electrodos, portadores de catalizadores, pigmentos y recubrimientos anticorrosivos [20]–[22]. Además, los compuestos basados en NPs de Fe_3O_4 presentan una forma eficiente de separación en proceso de preparación, cuando se aplican en polímeros, es ambientalmente aceptable y ha proporcionado una adhesión relativamente buena con la matriz compuesta [23].

El óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4) o magnetita, es un compuesto color gris oscuro, o negro con brillo metálico. Este óxido de hierro tiene dos estados de oxidación diferentes 2^+ y 3^+ , y está formado por: tres átomos de hierro y cuatro átomos de oxígeno. La magnetita como su nombre lo indica, presenta propiedades magnéticas, se considera un compuesto estable a altas temperaturas, aunque a temperaturas bajas o en presencia de aire húmedo a temperatura ambiente se oxida lentamente y forma óxido férrico [11].

La magnetita es uno de los materiales industriales más importantes actuales debido a las excelentes propiedades magnéticas, y las NPs de Fe_3O_4 (NPsMg) se han utilizado para diversas aplicaciones, como materiales de grabación, pigmentos, etc. Recientemente, las bioaplicaciones de las NPsMg se han utilizado en sensores, imagen de resonancia magnética, sistema de suministro de medicamento y terapia contra el cáncer [24].

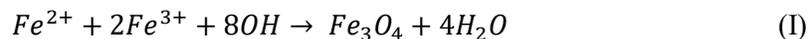
Estudios de laboratorio han comprobado que las NPsMg forman una capa de óxido protector que detiene el avance de ataques corrosivos sobre estructuras metálicas. La incorporación de nano-óxidos de hierro en pinturas y barnices mejora significativamente el comportamiento de estos recubrimientos frente a las sales y cloruros, evitando la disminución de su transparencia y de su brillo [25].

Entre los métodos más comunes para sintetizar las NPsMg están: sol-gel, hidrotermal, poliol y coprecipitación:

- El método sol-gel es uno de los más apropiados para la síntesis de NPS de óxidos metálicos, el mismo consiste en la hidroxilación y condensación de moléculas precursoras en solución, originando un *sol* de partículas nanométricas. Este *sol* es secado a través de una extracción con un solvente o mediante una reacción química para lograr sistemas tridimensionales de óxidos metálicos. Las propiedades del *gel* dependen de la estructura creada durante el proceso de secado. El solvente más usado en este tipo de reacciones es el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, pero los precursores pueden llegar a ser hidrolizados por un ácido o por una base. De esta forma tenemos una catálisis ácida que produce una forma polimérica del gel y una catálisis básica que favorece a la formación de un gel coloidal.

Estas reacciones se realizan a temperatura ambiente y sólo se precisa de altas temperaturas cuando se vaya a conseguir el estado cristalino final [26].

- En el método hidrotermal las reacciones se realizan en medios acuosos dentro de reactores o autoclaves, donde la presión puede llegar a ser de 2000 psi y la temperatura puede alcanzar los 200°C. Este método consiste en hidratar o deshidratar sales metálicas en condiciones extremas, y los óxidos metálicos que se obtienen presentan una muy baja solubilidad en agua, lo que produce condiciones de supersaturación. Las partículas obtenidas se distribuyen y aumentan su tamaño en relación con la concentración del precursor de hierro introducido, mientras que el tiempo de residencia es un factor crucial para el control del tamaño de las nanopartículas. Con este método se pueden obtener nanopartículas mono-dispersas una vez que el tiempo de residencia sea bajo. A través de la optimización de los parámetros: como la temperatura, la concentración de los precursores metálicos, el tiempo de residencia en el reactor o autoclave, más otros parámetros como la estequiometría de los reactivos, el tipo de disolvente y la adición de agentes de nucleación, se puede llegar a controlar la morfología de las nanopartículas obtenidas [27].
- Con el método poliol se pueden obtener partículas de hierro del orden de 100 nm a partir de hidróxido de hierro en un medio orgánico. Disolventes como el polietilenglicol, permiten obtener importantes propiedades como: grandes constantes dieléctricas, permiten disolver compuestos inorgánicos de una mejor manera y poseen puntos de fusión elevados, lo que permite el manejo de rangos de temperaturas considerables. Estos disolventes también sirven como agentes reductores y estabilizadores en el control del crecimiento de las partículas inorgánicas y previenen la agregación [26].
- El método de coprecipitación es uno de los más simples y eficientes químicamente para obtener nanopartículas magnéticas. Los óxidos de hierro (Fe_3O_4 o bien γFe_2O_3) se preparan generalmente con una mezcla estequiométrica entre sales ferrosas y férricas en medio acuoso [11].



En la reacción (I), la completa precipitación de Fe_3O_4 se obtiene a partir de un pH entre (8 – 14), una relación estequiométrica de 2:1 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) en una atmósfera sin oxígeno para evitar la oxidación del hierro, ya que la magnetita no es muy estable y es sensible a la oxidación.

Cabe señalar que la magnetita es capaz de oxidarse aún más en presencia de aire y esto permite que ocurra una transformación de magnetita en maghemita. En condiciones ácidas y anaeróbicas, la superficie de los iones Fe^{2+} formará complejos hexa-aqua en solución, mientras que, en condiciones básicas, la oxidación de la magnetita producirá reacciones redox en la superficie de ésta [11].

Una de las ventajas más importantes de la utilización de este método es que permita producir una cantidad considerable de nanopartículas, aunque es bueno señalar que en cuanto al control de tamaños de la distribución de estas nanopartículas resulta un poco limitado, debido a que los factores que controlan este crecimiento del cristal son cinéticos. Mientras que para poder controlar de una mejor manera el tamaño y la forma de las nanopartículas se debe ajustar correctamente el pH, la fuerza iónica, la temperatura, la naturaleza de las sales, o el coeficiente de concentración Fe^{2+} / Fe^{3+} . Se ha demostrado que mediante la adición de aniones orgánicos quelantes como el ácido oléico, entre otros, o mediante el uso de polímeros superficiales que actúen como agentes complejantes como el dextrano, alcohol polivinílico u otros en el proceso de formación de la magnetita se puede controlar el tamaño de las nanopartículas [11].

El método seleccionado para la síntesis de las NPs de magnetita será el de coprecipitación ya que resulta el más viable y con este, se puede obtener una mayor cantidad de NPs, este método será modificado y se realizará con la ayuda de la química verde convirtiéndolo en un método original, ecológico y sustentable que permita obtener una buena cantidad de NPs con un mayor control en sus propiedades.

1.6 Sustentabilidad

A grandes rasgos la sustentabilidad consiste en buscar un equilibrio entre el uso de los recursos naturales y afectar lo menos posible al medio ambiente. La definición en si del término: sustentabilidad, ha sido modificado a lo largo del tiempo hasta llegar al concepto moderno donde se busca un equilibrio entre las tres dimensiones centrales del desarrollo sustentable: la económica, la social y la ambiental.

“Sustentabilidad es la habilidad de lograr una prosperidad económica sostenida en el tiempo protegiendo al mismo tiempo los sistemas naturales del planeta y proveyendo una alta calidad de vida para las personas.”[28]. Se concibe un futuro sustentable cuando el desarrollo económico, el bienestar social y el medio ambiente están unidos equilibradamente. Esta sociedad, a su vez, tiene la capacidad de satisfacer sus necesidades actuales sin perjudicar la habilidad de que las generaciones futuras puedan satisfacer las suyas.

En el presente trabajo se busca cumplir con características propias de la sustentabilidad, aplicadas a:

- que la actividad económica sea capaz de mantener o mejorar el sistema ambiental
- que la actividad económica mejore la calidad de vida de todos, no sólo de unos pocos
- buscar utilizar los recursos eficientemente
- promover el máximo de reciclaje y reutilización

1.7 Química verde

La química verde es una metodología basada en la química orgánica la cual está asociada con la prevención de la contaminación del medio ambiente mediante el diseño de procesos y productos químicos que no sean

perjudiciales a este. De acuerdo con el Instituto de Química Verde, su principal objetivo consiste en: “promover el desarrollo y uso de tecnologías químicas e innovadoras que reduzcan o eliminen el uso o generación de sustancias dañinas en el diseño, manufactura y uso de productos químicos”. La química verde está regulada por doce principios desarrollados por Warner y Arnas, los cuales nos dan una medida a la hora de analizar un proceso y determinar qué tan “verde” puede ser una reacción química, un proceso industrial o un producto [29]. Estos principios son:

- 1. Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.*
- 2. Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso.*
- 3. Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.*
- 4. Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan su eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.*
- 5. Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación, etcétera), y en el caso de que se utilicen se procurará que sean lo más inocuas posible.*
- 6. Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.*
- 7. La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.*
- 8. Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).*
- 9. Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible) en vez de reactivos estequiométricos.*
- 10. Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.*

11. Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.

12. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Para que una síntesis pueda considerarse “verde” debe cumplir, con al menos uno de los requerimientos antes mencionados [30]. En este trabajo se cumplen con los principios 3, 4, 5 y 7.

De manera de resumen podemos abordar que la incorporación de nanopartículas a las resinas ofrece ambientalmente soluciones benignas para mejorar la integridad y durabilidad de los recubrimientos, ya que las partículas finas dispersas en revestimientos pueden llenar cavidades, como la causa de grietas puente y grietas de deflexión [31]. Las nanopartículas tienden a ocupar defectos pequeños actuando como un puente de interconexión entre las moléculas. Esto se traduce en un volumen libre total reducido, así como un aumento en la densidad de reticulación [32]. Los recubrimientos que contienen nanopartículas ofrecen propiedades de barrera significativas para protección contra la corrosión y reducen la tendencia para el recubrimiento a formar burbujas y desprenderse [9]. Sin embargo, todavía hay dos principales desafíos para obtener un nanocompuesto polimérico de alto rendimiento. El primero es, la calidad de dispersión del nanorelleno en la matriz polimérica, y el otro es la interacción interfacial entre las cargas y el alojamiento de la matriz polimérica [33].

Una forma adecuada para mejorar el problema de dispersión y mejorar la interacción interfacial polímero-carga es mediante el uso adecuado de agentes de acoplamiento, surfactantes y poliméricos [34]. Se han probado muchos métodos de tratamiento de superficies; experimentalmente se ha demostrado con eficiencia, que el uso de ácidos como (láurico, oleico y etilendiamino tetraacético) han sido útiles para mejorar la dispersión e interaccionar interfacialmente con el nano-relleno sirviendo como agente de acoplamiento[35]. En nuestro trabajo se utilizará el ácido oleico para lograr la funcionalización de las NPSMg y así obtener un material más disperso y sin aglomeraciones que interaccione de una mejor manera con el GO y la matriz polimérica.

1.8. Justificación

La corrosión es un problema que no solo afecta a la industria sino a las personas y al medio ambiente. Desafortunadamente una vez que se den las condiciones para que esta ocurra no es posible evitarla, pero si podemos lograr a través del uso de recubrimientos y mecanismos prevenir o retardar este fenómeno

minimizando así sus efectos. Varios estudios han sido realizados con materiales nanoestructurados con el objetivo de conseguir una mayor protección y vida útil de los materiales afectados.

El GO y Fe_3O_4 son materiales que han despertado un gran interés usándolos como recubrimientos nanoestructurados sobre aceros y sus aleaciones para lograr una barrera física en contra de la corrosión, estos óxidos tienen entre sus ventajas: ser no volátiles, presentar una buena adherencia al metal, disminuir en gran medida los defectos de otros recubrimientos como poros y grietas, presentar un transporte bajo de iones y mantener las propiedades mecánicas del metal o aleación donde se aplique dicho recubrimiento.

1.9. Planteamiento del problema

La mayoría de los metales sufren el fenómeno de la corrosión, y los aceros industriales no son la excepción. Estos tipos de aceros, específicamente los utilizados en el transporte de hidrocarburos, están expuestos tanto directa como indirectamente a ambientes corrosivos. El uso de recubrimientos en estos materiales ha sido una buena práctica para así minimizar el impacto de la corrosión y por ende las consecuencias nefastas que puede traer consigo. Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado que el rendimiento de estos recubrimientos ha sido comprometido debido a los daños que sufren estos aceros en la superficie, como son: el desgaste, la abrasión y el agrietamiento. Por tal motivo es necesario encontrar una manera de mejorar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos que son utilizados en estos aceros, para así lograr una mejor eficiencia en cuanto a reducir la velocidad de corrosión y por consiguiente la vida útil del material, con el objetivo de disminuir los gastos económicos en mantenimientos y sustitución de piezas afectadas por la corrosión, ayudar al medio ambiente evitando cualquier tipo de desastre provocado por una falla en el material y a su vez salvando en muchos casos vidas humanas.

Las excelentes propiedades de barrera de las NPs de GO y Fe_3O_4 provenientes de su gran superficie específica y un excelente rendimiento de compatibilidad, las hacen muy atractivas para recubrimientos anticorrosivos. Por lo tanto, el uso de estos materiales nanoestructurados en recubrimientos poliméricos es un enfoque prometedor para fabricar recubrimientos con propiedades adecuadas para la protección de aceros contra la corrosión.

1.10. Hipótesis

El compuesto de GO y Fe_3O_4 de una sola capa libre de defectos es impermeable contra el uso de iones, agua y oxígeno; por lo que lo convierte en un recubrimiento prometedor en contra de la corrosión para los aceros.

1.11. Objetivo General

Desarrollar y evaluar recubrimientos anticorrosivos con materiales nanoestructurados de óxido de grafeno y magnetita obtenidos por vía sustentable y química verde para ser utilizados en la protección de aceros en contra de la corrosión.

1.12. Objetivos Específicos

1. Realizar la síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por:

a) Coprecipitación con el uso de extractos de plantas

2. Funcionalización de las nanopartículas de Fe_3O_4 :

a) Obtener *f-NPsMg* (nanopartículas de magnetita funcionalizadas)

3. Crear el compuesto *f-NPsMg-GO*:

a) Desarrollar el compuesto *f-NPsMg-GO* usando la sonicación en su proceso.

b) Formación del compuesto con la matriz polimérica y las nanopartículas

4. Evaluar la funcionalidad del nuevo recubrimiento con material activo nano estructurado en aceros a través de pruebas electroquímicas y tribológicas.

2. Experimentación

2.1 Métodos empleados

Para la realización de esta investigación fueron empleados varios métodos experimentales: coprecipitación para la síntesis de las NPsMg (nanopartículas de magnetita) y su posterior funcionalización, método de sonificación para el desarrollo del compuesto f-NPsMg-Go, y el método de inmersión en el proceso de recubrimiento de las muestras de acero, con y sin el compuesto desarrollado.

2.2 Síntesis de las NPs de Fe₃O₄ por el método de coprecipitación modificado con química verde

Para la síntesis de las NPsMg se utilizó el método de coprecipitación, el cual fue modificado con el empleo de la química verde, usando extracto natural de Citrus Aurantifolia Swingle (limón verde) como agente estabilizador del pH de la solución, sustituyendo así a los ácidos que se usan comúnmente.

La síntesis consiste en hacer precipitar soluciones de sales de hierro Fe²⁺ y Fe³⁺ con el extracto de limón a una temperatura de 85°C. Fueron empleados para nuestro experimento 100g de limón a los cuales se les *extrajo su jugo y se descartó* (no se utiliza el jugo, ya que se busca demostrar que con este método se podrían aprovechar los desechos de limón de los lugares donde se consumen en grandes cantidades y no son reutilizados), y se utilizó el resto, cortándolo en partes más pequeñas para acelerar el proceso de calentamiento. Posteriormente fueron colocadas en un recipiente con 300ml de agua desionizada y calentado a 115°C con el objetivo de lograr el extracto de limón deseado.

En la tabla 1 que aparece a continuación se muestran los reactivos que fueron empleados en la síntesis de la magnetita.

Tabla 1. Sustancias utilizadas en la síntesis de magnetita.

H ₂ O	FeCl ₃	FeSO ₄	NaOH	Extracto de limón
600 ml	8,1 g	16,68 g	300 ml	40,5 ml

El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

- En 600ml de H₂O desionizada se disuelven las sales (FeCl₃ y FeSO₄) con ayuda de un mezclador magnético por 10 min a una temperatura de 50°C.
- El extracto de limón se filtra y se comprueba su pH el cual debe estar entre 3-4, posteriormente se comienza a agregar 3 ml por cada minuto a la solución de sales de hierro antes preparada hasta terminar de añadir los 40,5 ml de extracto de limón.
- Se le agrega a la preparación, 300 ml de la solución básica de NaOH a una razón de 6 ml por cada minuto y se mantiene en agitación a una temperatura de 85°C por 1h más. Luego se retira del agitador y se filtra la solución final con ayuda de un extractor de aire y papel de filtro.
- Se lava la muestra obtenida con 1L de H₂O desionizada a una temperatura de 85°C para que la muestra quede libre de impurezas indeseadas. Se retira el papel de filtro donde están depositadas de las partículas sintetizadas y se coloca en un horno para su secado a una temperatura entre 80°C y 100°C durante 1h.
- Se retiran con cuidado las partículas del papel de filtro luego del secado en el horno y se pulverizan con ayuda de un mortero, para almacenarlas después en un tubo de muestras.

2.3 Funcionalización de las NPsMg (nanopartículas magnetita)

Con el objetivo de que las nanopartículas no se aglomeren en el momento de realizar el compuesto con el óxido de grafeno, es necesario funcionalizarlas. Para su funcionalización se empleó ácido oleico como agente de acoplamiento.

El ácido oleico (AO) es una sustancia oleosa líquida a temperatura ambiente e incolora, al estar expuesto a bajas temperaturas (<10°C) se torna de color blanco opaco y con una consistencia sólida blanda. Su fórmula química es C₁₈H₃₄O₂. Presenta un sólo doble enlace en su estructura química lo que lo convierte en un ácido graso monoinsaturado. Es insoluble en agua a temperatura ambiente, pero soluble en benceno, alcohol, éter y otros disolventes orgánicos.

La tabla 2 y 3 nos muestran los materiales empleados para la funcionalización de las nanopartículas de magnetita con el ácido oleico. Fueron realizadas dos preparaciones para determinar cuál procedimiento podría ser el más adecuado para nuestra funcionalización.

Tabla 2. Materiales utilizados para la funcionalización de la magnetita (f1-Fe₃O₄).

NPsMg	AO	H ₂ O	Alcohol etílico
0,5 g	1,14 ml	15,48 ml	80 ml

Tabla 3. Materiales utilizados para la funcionalización de la magnetita (f2-Fe₃O₄).

NPsMg	AO	H₂O	Alcohol etílico
0,59 g	1,36 ml	16,93 ml	90 ml

Los procedimientos se realizaron de la siguiente manera:

f1-Fe₃O₄:

- Se depositan las NPsMg en un recipiente y se le agrega el AO y el agua desionizada en las proporciones antes mencionadas.
- La mezcla se coloca en una plancha magnética con un pez magnético a una temperatura de 80°C con agitación constante por 30 min.
- La preparación se deja enfriar por otros 30min y se mide su pH, si su pH es inferior a 7 se debe lavar con alcohol etílico varias veces hasta estabilizar el pH en valor cercano a 7.
- Posteriormente se filtra y se pone a secar en una estufa a 40°C durante 48h.

f2-Fe₃O₄:

- Se colocan las NPsMg en un recipiente y se le agrega el AO y el agua desionizada, y se somete a ultrasonido la mezcla por 1h a una temperatura de 60°C.
- Luego se coloca la solución en una plancha a 80°C durante 20min.
- Posteriormente se mide el pH, se lava y se pone a secar la muestra en una estufa a 40°C por 48h.

2.4 Formación del compuesto f-NPsMg-GO

Para preparación del compósito se utilizó una estequiometría de 1:5, en la relación f-NPsMg y GO [23]. La tabla 4 muestra los materiales utilizados para obtener este compuesto.

Tabla 4. Materiales para la síntesis del compuesto f₁-NPsMg-GO.

GO	f-NPsMg	DMF	H₂O	Alcohol etílico
0,42 g	0,083 g	200 ml	200 ml	300 ml

El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

- Se coloca la cantidad correspondiente de GO en un recipiente y se le agrega DMF (Dimethylformamide) para posteriormente colocarlos en un baño de ultrasonido durante 30min.
- Posteriormente se le agregan las nanopartículas funcionalizadas y se continúa en ultrasonido la mezcla por otros 30min.
- La preparación se retira del ultrasonido y se coloca ahora en una plancha magnética donde se mantendrá durante 5h mediante agitación constante a una temperatura de 105°C.
- Luego se retira de la plancha y se procede a filtrar, lavar con alcohol etílico y secar en una estufa a 60°C durante 24h.

2.5. Incorporación del compuesto f_NPsMg-GO al recubrimiento

El compuesto obtenido se incorpora a una matriz polimérica para posteriormente utilizarlo como recubrimiento en las piezas metálicas.

Se utilizó como matriz polimérica: el esmalte de acrílico Acqua 100 para formar el compósito matriz/nanopartícula. Para la preparación de la suspensión se tomaron 3 frascos, los cuales se rellenaron con 40 ml de pintura cada uno, variando la cantidad de partículas agregadas a la matriz, formando así las combinaciones: R1 (recubrimiento sin nanopartículas), R2 (recubrimiento con un 0,5% en peso de nanopartículas) y R3 (recubrimiento con un 1% en peso de nanopartículas).

Para la incorporación de las nanopartículas a la matriz se empleó el siguiente procedimiento:

- Se agregó el porcentaje de nanopartículas correspondientes a cada frasco con pintura (0%, 0,5% y 1%).
- Posteriormente nuestros sistemas se sometieron a agitación mecánica y baño en ultrasonido durante 2h [11], para favorecer la dispersión homogénea en toda la matriz.

2.6. Recubrimiento de la superficie de las muestras

Existen varios métodos para recubrir la superficie de una muestra, en nuestro caso particular para recubrir aceros de grado industrial. Seleccionar el más adecuado es crucial para minimizar las cantidades del producto a utilizar, lograr un adecuado revestimiento que cumpla con su función primaria que es la de proteger al metal de la corrosión y no comprometer sus propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, entre

otras. Para nuestra investigación el método más adecuado a la hora de aplicar el recubrimiento es el método de inmersión.

Para la aplicación de un recubrimiento industrial existen cinco métodos principales:

- Pulverización de aire: es un método que pulveriza la pintura, expandiéndola en una especie de neblina o rocío. Existen varios pulverizadores lo que permite tener diferentes niveles de presión y así conseguir un acabado adecuado a la pieza que se desee recubrir. Por lo general se usa para piezas industriales de grandes dimensiones.
- Rodillo: este método consiste en pasar un rodillo con pintura sobre la superficie del material, existen muchas formas y tamaños de los rodillos en correspondencia con la superficie a recubrir. Se emplea generalmente para superficies planas como paredes y pisos lisos.
- Brochas: este método se basa en pasar una brocha con pintura sobre la superficie del material, existen diversas formas y tamaños de las brochas que van en correspondencia con las necesidades de utilización. Es una gran opción para recubrir pequeños detalles o piezas pequeñas donde su acabado no sea tan importante.
- Pulverización sin aire: este método de aplicación consiste en la atomización de la pintura a una presión mucho más alta que un pulverizador de aire. Este tipo de aplicación es perfecto para pintar grandes áreas industriales a gran velocidad, por ejemplo, el suelo de una fábrica. Permite pintar revestimientos más gruesos.
- Recubrimiento por inmersión: este método consiste en sumergir la pieza en la pintura de tal manera que se cree una capa uniforme en el material, de esta forma se puede ahorrar producto y conseguir acabados muy homogéneos y de gran calidad, sobre todo si la pintura presenta buenas propiedades de adhesión.

2.7. Material de prueba: acero ASTM A662

Para nuestro trabajo se utilizará una pieza de tubería de acero grado ASTM A662, esta aleación se utilizaba como gaseoducto. Se realizó la caracterización química y microestructura de la aleación a realizar la protección con el recubrimiento nano estructurado, fue necesario realizarle varias pruebas al mismo con el objetivo de identificar el tipo de aleación y algunas características microestructurales más detalladas que nos pudieran brindar más información sobre nuestro sujeto de prueba.

2.7.1 Cortes y análisis de composición de la aleación utilizada

Primeramente, la muestra fue seccionada en varias partes para las diferentes pruebas que se le iban a realizar.

- Se cortaron muestras regulares de aproximadamente 10mm de arista para los ensayos electroquímicos.
- Otras muestras de 2,5 cm de arista para el análisis de composición química
- Otras muestras de 5 cm de largo y 3 cm de ancho para los ensayos de tribología

El análisis de composición química en nuestro caso era muy importante realizarlo ya que de esta manera se podía estimar la capacidad de resistencia a la corrosión que iba a presentar nuestro sujeto de prueba, una vez identificado el tipo de aleación con el que se iba a trabajar. Este análisis fue realizado por la empresa CYPMA (Consultoría y Pruebas de Materiales S.A), mediante la norma ASTM E415. Una vez entregado el informe del análisis se pudo determinar el tipo de aleación con la que se iba a trabajar.

A partir de la muestra de una tubería de acero utilizada en procesos de conducción de gas natural, se procedió a la preparación del material. En nuestro caso era necesario realizar diversos cortes con el objetivo de clasificar las muestras atendiendo al tipo de prueba que se le iba a realizar tal como fue descrito en epígrafes anteriores. A continuación, un conjunto de imágenes relacionadas con los cortes realizados.



Figura 2. Pieza de acero donada.



Figura 3. Corte inicial.



Figura 4. Muestras cortadas para pruebas electroquímicas.



Figura 5. Cortes para pruebas de tribología.

2.7.2 Preparación metalográfica y análisis de la microestructura

Las muestras de acero fueron preparadas para realizarles pruebas de metalografía con el objetivo de conocer su microestructura y posteriormente ensayos de microdureza. La preparación se llevó a cabo mediante la norma ASTM E3 y su micro ataque según la norma ASTM E407.

La preparación metalográfica fue realizada de la siguiente manera:

- Las muestras fueron montadas en caliente con el uso del equipo Bainmount Metco, para ello se empleó la resina (Phenolic Thermosetting black M126)
- Se registraron en el equipo los parámetros de temperatura de fundición (180°C), tiempo de calentamiento (9 min) y tiempo de enfriamiento (6 min).
- Fueron empleados dos métodos para determinar la cantidad adecuada de resina que se necesitaba para conseguir una pieza con las dimensiones más favorables para la realización de posteriores pruebas como la de determinación de la microestructura y los ensayos electroquímicos, para ello fueron utilizadas las cantidades de 37,5 cm³, y 22,5 cm³.
- Una vez montadas las muestras se procedió al lijado y terminación de la superficie la cual iba a estar expuesta para los análisis de las posteriores pruebas.

Las muestras preparadas se dividen en dos grupos:

- Grupo A: las que serán utilizadas para la metalografía, microdureza y pruebas electroquímicas (sin recubrimiento)
- Grupo B: las que serán utilizadas para los ensayos de tribología y pruebas electroquímicas (con recubrimientos)

Grupo A:

Estas muestras fueron trabajadas hasta alcanzar una superficie de acabado espejo. La misma se logró según la norma correspondiente, empleando papel de lijas de desbastes desde tamaños de granos más grandes hasta tamaños más pequeños y para el pulido, un paño con una solución de alúmina al (0,3 y 0,05) μm respectivamente. El equipo que se utilizó fue Bainpol Metco Polishing Machine, y los papeles de lijas (80, 120, 220, 320, 500, 600, 800, 1200) respectivamente.

Grupo B:

Las muestras de este grupo fueron preparadas de manera similar al anterior con los mismos equipos solo que su terminación fue hasta el papel de lija 1200. En este caso no se empleó el paño con alúmina. Pues no se requería de una terminación acabo espejo para estas muestras.

Para analizar la microestructura de nuestra aleación, se tomó una muestra del grupo A y se le realizó un ataque químico tal como sugiere la norma correspondiente. En este caso fue usado Nital al 3% para el micro ataque químico con el objetivo de poder revelar la microestructura de la pieza. El Nital utilizado fue preparado: 97% de alcohol etílico y 3% de ácido nítrico. El equipo empleado para realizar esta prueba fue el microscopio óptico Zeiss Axionvision.

2.7.3 Ensayos de microdureza

Se realizó un ensayo de microdureza según la norma ASTM E384. La misma se realiza para conocer más características de la aleación con la que se va a trabajar, a pesar de que no podemos relacionar de manera directa las propiedades anticorrosivas del material a partir del resultado que se obtenga con esta técnica, sí podemos tener más detalles sobre nuestro sujeto de prueba y quizás poder relacionar algún comportamiento de este a partir de los valores complementarios arrojados con este ensayo.

El ensayo fue realizado con el equipo: Shimadzu HMV-2 Micro Hardness Tester, y los parámetros de dicha prueba: 2,94 N de fuerza aplicada y un tiempo de penetración de 10 s.

2.7.4 Preparación de la superficie de las muestras metálicas

Antes de recubrir nuestras muestras es necesario prepararlas adecuadamente para así asegurar una buena adhesión del recubrimiento sobre la mismas, así como eliminar cualquier otro tipo de sustancia que esté alojada en la muestra o imperfección que pueda presentar. De manera general toda superficie a recubrir debe estar libre de óxido, grasa, pintura en mal estado, humedad, suciedad, etc.

El procedimiento seguido para dicha preparación se detalla a continuación:

- Las muestras correspondientes para este estudio son las del Grupo B, las cuales tuvieron una preparación de su superficie mediante el desbaste con papeles de lija hasta el (1200) como se explicó en epígrafes anteriores.
- Antes de proceder al recubrimiento de la superficie se limpió con acetona cada una de las muestras

3. Técnicas de caracterización empleadas

En esta sección se detallan todas las caracterizaciones realizadas: DRX, XPS, ATR-FTIR y TEM, tanto a las nanopartículas, como al compuesto. Estas técnicas empleadas sirven para identificar la presencia de las fases deseadas, la morfología, el tamaño y los grupos funcionales que lo componen.

3.1 Caracterización del compuesto

Con el objetivo de obtener el recubrimiento deseado con la calidad requerida, fue necesario caracterizar previamente cada componente antes de desarrollar nuestro compuesto final. Por tal motivo se siguió el siguiente esquema de caracterizaciones:

- Caracterizar las nanopartículas de magnetita sintetizadas a través de DRX
- Caracterizar las nanopartículas funcionalizadas a través de XPS y ATR-FTIR
- Caracterizar el compuesto GO-f₂Fe₃O₄ a través de TEM y ATR-FTIR
- Caracterizar el recubrimiento Acqua100-GO-f₂Fe₃O₄ a través de ATR-FTIR

Las caracterizaciones antes mencionadas fueron las seleccionadas teniendo en cuenta los análisis que se necesitaban realizar y a su vez la disponibilidad de los equipos con los que se contaban y se podían hacer estos ensayos en un tiempo aceptable, para lograr que la investigación se pudiera concluir en tiempo y forma.

3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X nos permite abordar la identificación de fases cristalinas, esto debido a que los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, soluciones sólidas, medida de tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, entre otros, son realizados a través de esta técnica [36].

La difracción de rayos X es un fenómeno físico, este ocurre cuando un haz de rayos X interactúa con una muestra cristalina a una determinada longitud de onda, estos rayos son difractados por los grupos de átomos o moléculas presentes dentro de la muestra cristalina. Los rayos difractados pueden sufrir dos tipos de interferencia la destructiva o la constructiva, para el caso de esta técnica se asocia a la interferencia

constructiva. La interferencia constructiva aparece al sumarse los efectos de dos ondas en fase, haciendo cumplir así la ley de Bragg (ecuación 1).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

Para la cual:

- n : orden de la difracción
- λ : longitud de onda de los rayos X
- d : la distancia interplanar
- θ : ángulo de incidencia de la radiación

Una vez ocurrida la difracción, la intensidad de los rayos X se puede evaluar generando un patrón de difracción en forma de gráfico. Los datos obtenidos brindan información sobre la distancia que hay entre los diferentes planos del material que se está analizando. Debido a que dicha distancia es única para cada elemento cristalino, con esta técnica podemos analizar la composición de nuestro material.

En nuestro estudio el análisis por DRX fue realizado en un difractograma de Rayos-X. Bruker D8 Advanced operado a 35 Kv y 25 mA con ánodo de Cu que emite una longitud de onda de radiación incidente ($\text{CuK}\alpha$) de 1,5404 Å. El barrido se realizó de (10-80) ° con un paso de 0.02. Esta técnica se empleó para determinar si las nanopartículas sintetizadas de óxido de hierro correspondían a la fase deseada de magnetita.

3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica cuantitativa que se utiliza para medir la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y electrónico de los elementos que existen dentro de un material [35]. El espectro XPS se obtienen a partir de la irradiación de un material con un haz de rayos X, y la medición simultánea de la energía cinética y el número de electrones que salen de la superficie del material. Esta técnica puede analizar muestras entre 1-10 nm de espesor y requiere para su óptimo funcionamiento condiciones de ultra alto vacío.

El empleo de esta técnica nos brinda información tanto cualitativa como cuantitativa de los elementos presentes en nuestra muestra en concentraciones superiores al 0,1 % con excepción del H y el He. También podemos conocer el estado de oxidación y los orbitales moleculares. La energía de enlace que se mide con esta técnica se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos [35].

La física que describe esta técnica se basa en la ecuación del proceso de fotoemisión descrito por Albert Einstein (ecuación 2).

$$E_B = h\nu - KE \quad (2)$$

Para la cual:

- E_B : energía de enlace del electrón
- $h\nu$: energía de la fuente de rayos X
- KE : energía cinética del electrón medida por el equipo de XPS

En nuestro estudio el análisis por XPS se realizó con un espectroscopio que contaba con una fuente de rayos X de Al K alpha, fueron analizados mediante el modelo estándar con paso de energía para el análisis de la superficie de 200 eV, y para los análisis más detallados con un paso de 50 eV.

3.4. Espectroscopía de infrarrojo ATR-FTIR

La espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR) es una que se basa en el principio espectrometría molecular, donde las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia o vibración [11].

En la región del espectro infrarrojo, las vibraciones de una molécula se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares. Un grupo funcional es un conjunto de dos o más átomos, enlazados de una manera específica. Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las 67 bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas. Un espectrómetro infrarrojo funciona a partir de una muestra que es colocada en una celda, donde se somete a una irradiación con una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta por ejemplo 500 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de la muestra [11].

Por otra parte, la reflectancia total atenuada (ATR) es un método que introduce luz en una muestra para adquirir información tanto estructural como de su composición. La ATR es una de las tecnologías de muestreo más usadas para la espectroscopia FTIR debido a su versatilidad, ya que permite analizar tanto

muestras sólidas como líquidas. Mediante la ATR el espesor de la muestra no influye en su resultado por tal motivo no es necesario una gran preparación de la muestra para poder realizar este estudio.

El equipo que fue utilizado para la realización de esta caracterización fue un espectrofotómetro IR con Transformadas de Fourier (FT-IR) de la marca Perkin Elmer, Modelo Spectrum Two, que cuenta con dispositivo de ATR. El rango de barrido de longitudes de onda fue de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Con esta técnica se busca identificar las bandas características de los enlaces presentes en nuestras muestras.

3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión consiste en acelerar los electrones en un rango entre 100 KeV hasta 1 MeV. En esta técnica los electrones son capaces de atravesar una muestra delgada (película que se deposita en un porta-muestras especial) por medio de una lente condensadora. Al pasar los electrones estos pueden ser desviados o no por las vacancias existentes en la red cristalina, lo cual permite obtener el patrón de difracción de la muestra.

La dispersión de los electrones a través de la muestra determina el tipo de información obtenida. En la dispersión elástica se modifican las trayectorias del haz de electrones dentro del espécimen, sin alterar la energía cinética de los electrones (electrones retrodispersos) y en la dispersión inelástica existe una transferencia de energía al espécimen que conduce a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, radiación electromagnética, plasmones, entre otros. Con esta técnica se puede alternar entre observar la imagen de la muestra y ver su patrón de difracción cambiando la potencia de la lente empleada. La alta resolución del TEM es el resultado de las pequeñas longitudes de onda a las que opera. Entre más grande sea el voltaje de operación del TEM, mayor será su resolución espacial lateral [37].

3.6. Ensayos electroquímicos y prueba de tribología

3.6.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

Los procesos de corrosión de un metal en un medio acuoso permiten relacionar las cantidades eléctricas de potencial (E), corriente (I) y resistencia (R) con los procesos químicos y de transporte de materia que se dan lugar durante la corrosión metálica [38]. En los procesos corrosivos existen dos tipos de reacciones, unas anódicas y otras catódicas. Estas reacciones ocurren simultáneamente en partes diferentes de la superficie del metal. La mayoría de estas reacciones no son reversibles, debido a que no corresponden a procesos en equilibrio e involucran especies reactivas diferentes. Las anódicas por lo general son reacciones

de disolución u oxidación metálica; mientras que las catódicas, están presentes en diferentes reacciones de reducción dependiendo de la naturaleza y concentración de las especies presentes en el medio.

El potencial en las anódicas estará definido por la relación metal-ion metálico, mientras que el potencial en las catódicas lo definirá el tipo de reacción o reacciones que predominen en el proceso catódico. Si partimos del principio de que toda la superficie es equipotencial, entonces el metal que sufre corrosión tiende a presentar un único potencial de electrodo, haciendo que todas las áreas anódicas y catódicas se polaricen entre sí para alcanzar un solo valor de potencial, el cual se conoce como potencial de circuito abierto (OCP) o potencial de corrosión (E_{corr}).

Los ensayos se realizaron según las normas ASTM (G1, G5, G59 y G102), para la preparación, montaje de la celda electroquímica y determinación de los valores de corrosión respectivamente. Más adelante se darán los detalles del montaje de la celda, así como de las muestras que se utilizaron.

Para nuestros ensayos de OCP se dejó estabilizar el potencial de las muestras cerca de 10 minutos para tener la lectura de un potencial más estable en términos de termodinámica. Una vez estabilizado el potencial se procedió a graficar el potencial en función del tiempo durante 15 minutos. Fueron colocados además los datos del peso equivalente (EW) y la densidad (ρ) de nuestro material respectivamente. Una vez concluido el ensayo se procede de manera automática con el siguiente el cual corresponde a la prueba de potenciodinámica.

3.6.2 Curvas de polarización potenciodinámicas (CP)

Esta técnica se empleará para conocer la tasa de corrosión aproximada que presenta nuestro material, así como la pérdida de masa por corrosión. Los ensayos se realizaron según las normas ASTM (G1, G5, G59 y G102), para la preparación, montaje de la celda electroquímica y determinación de los valores de corrosión respectivamente.

Las muestras por analizar se prepararon según la norma establecida y su metodología fue explicada en epígrafes anteriores. Para esta prueba son necesarias 3 grupos de muestras:

- Grupo 1: muestras de acero sin recubrimientos
- Grupo 2: muestras de acero con el recubrimiento Acqua 100
- Grupo 3: muestras de acero con el compuesto Acqua 100-GO-f_{Fe₃O₄} en este caso se dividen en dos subgrupos:

- Muestras con 0,5% en peso del compuesto con respecto al recubrimiento
- Muestras con 1% en peso del compuesto con respecto al recubrimiento

El procedimiento para el ensayo es el mismo para los tres grupos de prueba. Se realiza el montaje de una celda electroquímica de tres electrodos, donde se tienen los siguientes componentes:

- Electrodo auxiliar: se emplea el electrodo de Platino
- Electrodo de referencia: se utiliza el electrodo Calomel Saturado (SCE)
- Electrodo de trabajo: se utilizan las muestras de acero antes mencionadas (grupo 1, 2 y 3)

Las muestras por analizar se colocan en una solución de NaCl al 3,5 % previo a la realización del ensayo.

El ensayo se realiza con el equipo Galvanostato/ Potenciostato, el cual está operado por un software automatizado que cuenta con dos módulos (CorrWare 2 y ZView 2). Es necesario introducirle al programa las condiciones de la celda montada:

- Área de exposición del electrodo de trabajo (cm²)
- Peso equivalente de la aleación: 27,92
- Densidad de la aleación (g/cm³): 7,8
- Constante de Stern-Geary (26 mV)
- Electrodo de Referencia
- Potencial inicial
- Potencial final
- Velocidad de escaneo

Las especificaciones de este ensayo, así como los valores antes mencionados son válidos tanto para la prueba de OCP como para la CP. Durante la realización de ambas pruebas es necesario no perturbar al sistema para no introducir ruido indeseado en la medición. Una vez concluidos los ensayos se procede al tratamiento de los datos obtenidos para determinar el potencial de corrosión, la tasa de corrosión y la pérdida de masa.

3.6.3 Ensayos de abrasión para recubrimientos orgánicos

Con la finalidad de comparar el efecto que tiene la incorporación de nuestro compuesto al recubrimiento Acqua 100 y su influencia en la mejora de sus propiedades anticorrosivas y de desgaste, se realiza la prueba de resistencia al desgaste para recubrimientos orgánicos, según la norma GMW15487.

Para la realización de esta prueba, se tuvo el inconveniente de no contar con el equipo correspondiente para la realización de dicho ensayo, por tal motivo el grupo de investigación se dio a la tarea de confeccionarlo. El mismo fue elaborado a partir de los planos y las especificaciones que vienen contenidas en la norma GMW15487. Una vez fabricado el equipo se procedió a su correspondiente validación para así poder utilizarlo en nuestra investigación.

Con este ensayo se mide la capacidad que tiene el recubrimiento para resistir al desgaste, la prueba consiste en hacer caer un flujo constante de arena sobre la superficie de la muestra y calcular así el factor de resistencia el cual viene determinado por el espesor del recubrimiento y el volumen de arena que fue capaz de resistir hasta el momento de crearse una huella de aproximadamente 35 mm² en la superficie de la muestra.

Para dicho ensayo se utilizó grava (arena sílice) la cual fue previamente tamizada según la norma ASTM establecida:

- Se toman 3 muestras de arena de 100 g cada una y se les realiza un análisis de la granulometría de la grava.
- Dichas muestras son colocadas en el equipo Rotar por 15min y mediante diferentes mallas (12, 20, 30, 50, 70, 100, 140 y 200.) que fueron colocadas se determina la granulometría.

Una vez que está caracterizada la grava que se va a emplear en nuestro ensayo se procede al montaje de la pieza en el equipo. Previamente se determina el espesor del recubrimiento con un medidor de espesores magnético, se mide temperatura y humedad relativa. La pieza se debe colocar con un ángulo de inclinación de 45 grados, a una distancia del tubo de 25,4 mm, y se determina la cantidad de grava a utilizar por ciclo, en este caso se utiliza un volumen de 1 L por cada ciclo. En el caso de necesitar un volumen mayor de 100 L para lograr la huella deseada en nuestro ensayo se requiere cambiar la grava utilizada según especifica en la norma correspondiente.

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis de las nanopartículas magnéticas

Se realizó la síntesis de las nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) de acuerdo con la metodología propuesta anteriormente: método de coprecipitación y la variante de química verde, utilizando el extracto de limón. La cantidad final obtenida fue de 4.26 g de nanopartículas de magnetita.

A continuación, se muestran imágenes del proceso de síntesis realizado.



Figura 6. Solución cítrica calentándose.



Figura 7. Extracto de limón.



Figura 8. Solución de sales de hierro más solución cítrica.



Figura 9. Mezcla final con el NaOH.



Figura 10. Proceso de filtrado de las partículas.



Figura 11. Secado de las partículas en el horno.



Figura 12. Partículas de óxido de hierro secas.



Figura 13. Pulverizado de las partículas.



Figura 14. Nanopartículas obtenidas.

A las NPs obtenidas se les realizó un análisis de DRX para determinar la fase del óxido de hierro que se había obtenido con la síntesis.

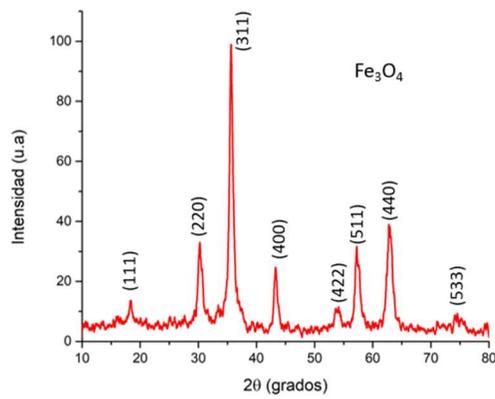


Figura 15. Caracterización DRX NPs sintetizadas. Fuente propia.

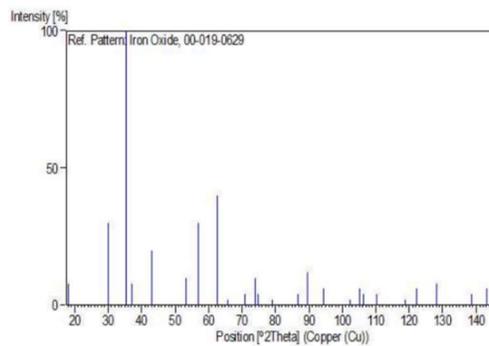


Figura 16. DRX estándar de la magnetita. JCPDS No.19-0629.

La Figura 16 muestra el DRX estándar de la magnetita JCPDS No. 19-0629, el cual nos proporciona los picos cristalográficos característicos en los planos (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), (5 3 3), correspondientes al rango de 10-80 grados [24].

En la Figura 15 se refleja el resultado del análisis de DRX de la muestra sintetizada, el cual presenta gran similitud con su estándar correspondiente en el rango de 10-80 grados, demostrando de esta manera que estamos en presencia de la fase magnetita, por lo que podemos decir que se logró sintetizar magnetita mediante el método de coprecipitación con el uso de la química verde.

4.2. Funcionalización de las NPsMg

La funcionalización se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito con anterioridad. A continuación, se presentan un grupo de imágenes del proceso de funcionalización para cada una de las variantes.

f₁_Fe₃O₄:



Figura 17. Incorporación del AO a las NPs.



Figura 18. Preparación de la mezcla.



Figura 19. Mezcla calentada.



Figura 20. Proceso de lavado.



Figura 21. Proceso de secado.

f_2 - Fe_3O_4 :

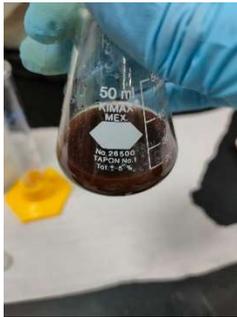


Figura 22. Preparación de la mezcla.



Figura 23. Ultrasonido a la mezcla.



Figura 24. Calentamiento de la mezcla.



Figura 25. Lavado de la mezcla.



Figura 26. Secado de la muestra.

Luego del proceso de secado de las muestras se procedió a la recolección, pulverización y almacenamiento de las nanopartículas funcionalizadas.

Tabla 5. Cantidad de nanopartículas por cada método.

f_1 - Fe_3O_4	f_2 - Fe_3O_4
0,4 g	0,52 g



Figura 27. Nanopartículas secas.



Figura 28. Nanopartículas recolectadas por ambos métodos.

Se puede apreciar a partir de la tabla 5, una pequeña diferencia en cuanto a la cantidad de nanopartículas obtenidas por cada método. Esto se debe a que durante el proceso de manipulación de f_1 , cierta cantidad de

material se queda adherido al pez magnético y no es posible recuperarla, cosa que no sucede para el método f_2 , debido a que en este procedimiento no se utiliza.

Las muestras f_1 -Fe₃O₄ y f_2 -Fe₃O₄ se caracterizaron mediante XPS y ATR-FTIR, para comprobar la funcionalización de las nanopartículas de magnetita y el ácido oleico, a continuación, se muestran los resultados. Las figuras 29 y 30 muestran las imágenes obtenidas por XPS para el espectro completo.

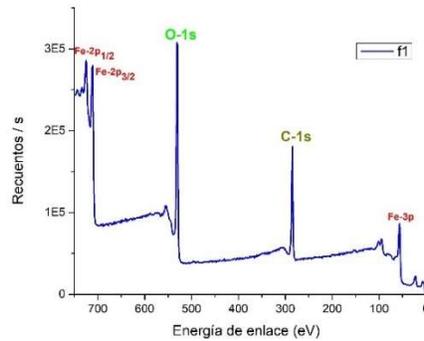


Figura 29. XPS de la muestra f_1 .

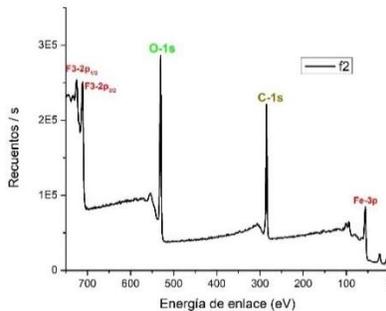


Figura 30. XPS de la muestra f_2 .

En ambas figuras podemos realizar un primer análisis de identificación de los picos correspondientes con las energías de enlace de: Fe(2p) y Fe(3p), así como del C(1s) y O(1s). En ambos casos se pudo comprobar la presencia de estos enlaces, lo que demuestra la correcta funcionalización de las nanopartículas. Posteriormente fueron realizadas mediciones con una resolución mayor en las regiones correspondientes al Fe, C y O, respectivamente, para hacer un análisis más detallado.

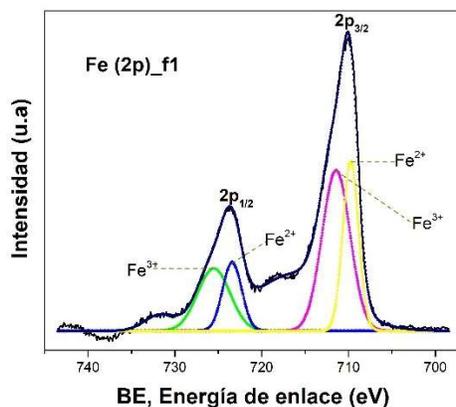


Figura 31. Ajustes del espectro XPS para la muestra Fe-2p_f1.

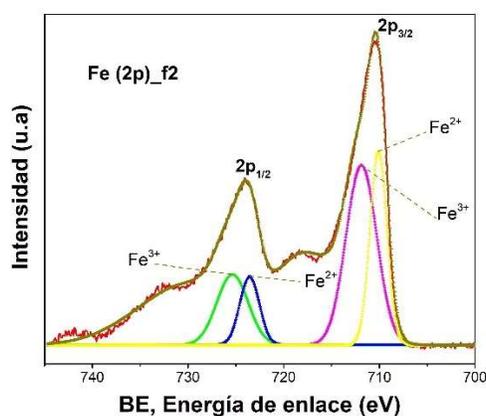


Figura 32. Ajustes del espectro XPS para la muestra Fe-2p_f2.

A partir de los resultados obtenidos en las figuras 31 y 32 se elaboró una tabla resumen donde se muestran los valores obtenidos de la energía de enlace para ambas preparaciones y se comparan con los valores de referencia [35].

Tabla 6. Energía de enlace obtenida a partir de los ajustes realizados a los espectros de XPS (Fe-2p) de las muestras f1 y f2.

BE (eV)	$Fe^{2+} - 2p_{3/2}$	$Fe^{3+} - 2p_{3/2}$	$Fe^{2+} - 2p_{1/2}$	$Fe^{3+} - 2p_{1/2}$
f1	709,72	711,40	723,46	725,54
f2	710,05	711,86	723,54	725,35
Referencia	710,42	711,68	723,72	725,28

En la tabla 6 se muestran los valores de la energía de enlace (BE) que se obtuvo de los ajustes realizados a los espectros de XPS de las muestras f1 y f2 respectivamente, así como los datos de la referencia consultada. Los resultados obtenidos demuestran una correcta funcionalización en ambas muestras.

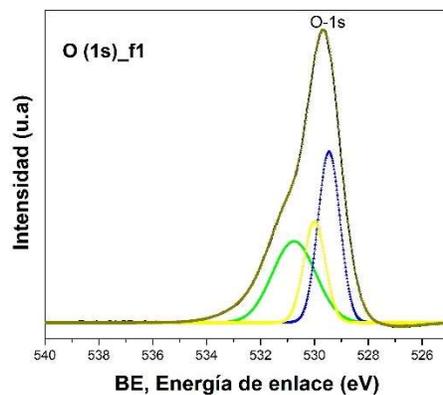


Figura 33. Ajustes del espectro XPS para la muestra O1s_f1.

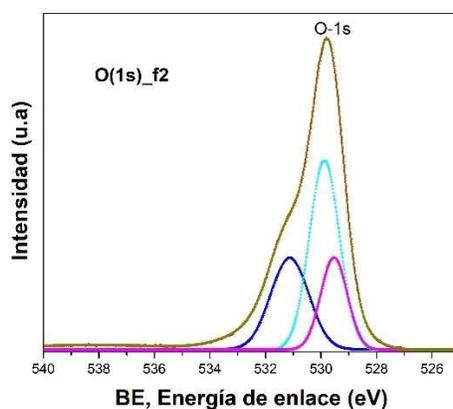


Figura 34. Ajuste del espectro XPS para la muestra O1s_f2.

A partir de los resultados obtenidos en las figuras 33 y 34 se elaboró una tabla resumen donde se muestran los valores obtenidos de la energía de enlace para ambas preparaciones y se comparan con los valores de referencia.

Tabla 7. Energía de enlace obtenida a partir de los ajustes realizados a los espectros de XPS (O-1s) de las muestras f1 y f2.

BE (eV)	O(1s) a	O(1s) b	O(1s) c
f1	529,45	530,00	530,85
f2	529,54	529,92	531,14
referencia	529,82	530,20	531,36

En la tabla 7 se muestran los valores de la energía de enlace (BE) que se obtuvo de los ajustes realizados a los espectros de XPS (O-1s) de las muestras f1 y f2 respectivamente, así como los datos de la referencia consultada. Los resultados obtenidos demuestran una correcta funcionalización en ambas muestras.

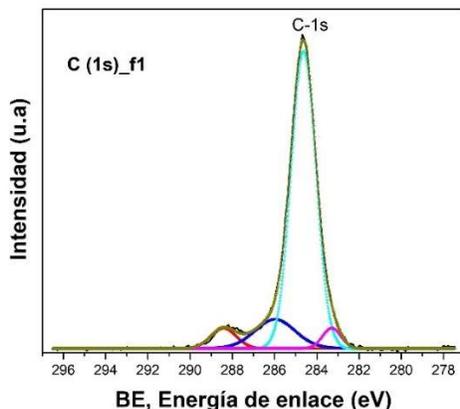


Figura 35. Ajuste del espectro XPS para la muestra C1s_f1.

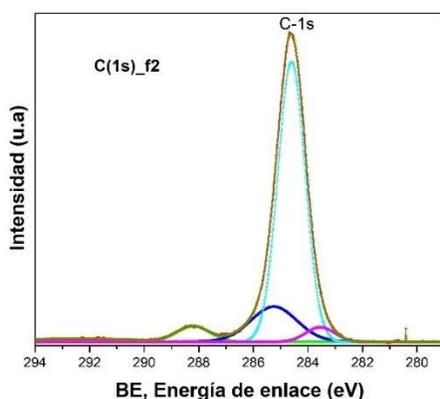


Figura 36. Ajuste del espectro XPS para la muestra C1s_f2.

A partir de los resultados obtenidos en las figuras 35 y 36 se elaboró una tabla resumen donde se muestran los valores obtenidos de la energía de enlace para ambas preparaciones y se comparan con los valores de referencia.

Tabla 8. Energía de enlace obtenida a partir de los ajustes realizados a los espectros de XPS (C-1s) de las muestras f1 y f2.

BE (eV)	C(1s) a	C(1s) b	C(1s) c	C(1s) d
f1	283,34	284,64	285,94	288,37
f2	283,52	284,58	285,31	288,25
referencia	283,10	284,55	285,50	288,12

En la tabla 8 se muestran los valores de la energía de enlace (BE) que se obtuvo de los ajustes realizados a los espectros de XPS (C-1s) de las muestras f1 y f2 respectivamente, así como los datos de la referencia consultada. Los resultados obtenidos demuestran una correcta funcionalización en ambas muestras.

Las figuras 37 y 38 muestran los resultados obtenidos a partir de la técnica de ATR-FTIR para las muestras f1 y f2 respectivamente. A su vez la figura 39 nos muestra la referencia para el espectro infrarrojo de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ácido oleico. De esta forma se pudo realizar una

basándonos específicamente en la cantidad de material obtenido de la funcionalización se determinó que el método f_2 , sería el sugerido para continuar con las demás preparaciones ya que nos proporciona una mayor cantidad de material.

4.3. Obtención del compuesto GO- f_2 -Fe₃O₄

Se realizó la formulación del compuesto según la metodología antes mencionada, se respetaron las proporciones correspondientes y se obtuvo el material deseado.

A continuación, se presentan un conjunto de imágenes referidas al proceso de preparación del compuesto.



Figura 40. GO.



Figura 41. Solución de GO y DMF.



Figura 42. Ultrasonido a la solución GO-DMF.



Figura 43. f_2 -Fe₃O₄.



Figura 44. Preparación calentándose.



Figura 45. Filtrado de la solución final.



Figura 46. Secado del compuesto.



Figura 47. Recolección del compuesto obtenido.

Una vez obtenido el compuesto se procede a su caracterización correspondiente, mediante las técnicas de ATR-FTIR y TEM.

En cuanto al análisis de nuestro compuesto mediante la técnica de ATR-FTIR, el mismo no fue efectivo ya que esta técnica nos resulta limitante para nuestra caracterización debido a que se preparó dicho compuesto con una cantidad 5 veces mayor de GO en cuanto a la cantidad de $f_Fe_3O_4$, esto trajo consigo que en los análisis realizados con esta técnica no fuera posible identificar a la magnetita funcionalizada dentro de nuestro compuesto, sin embargo cuando sometimos nuestra muestra a la influencia de un imán, podíamos apreciar que esta respondía magnéticamente, por lo que se requirió de otra técnica que pudiera darnos una mejor resolución para identificar al compuesto realizado, dicha técnica fue TEM.

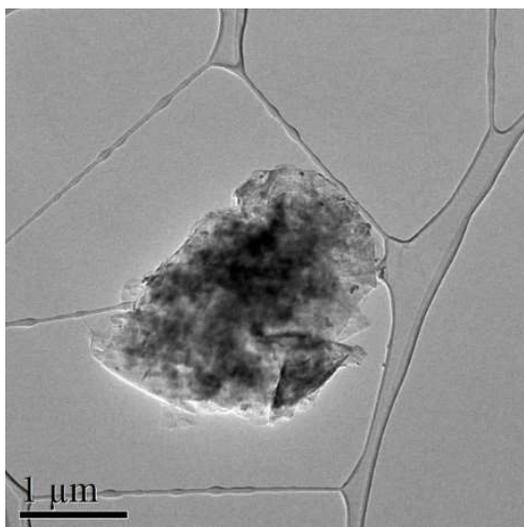


Figura 48. Imagen de TEM compuesto GO-f₃FeO₄. 10k.

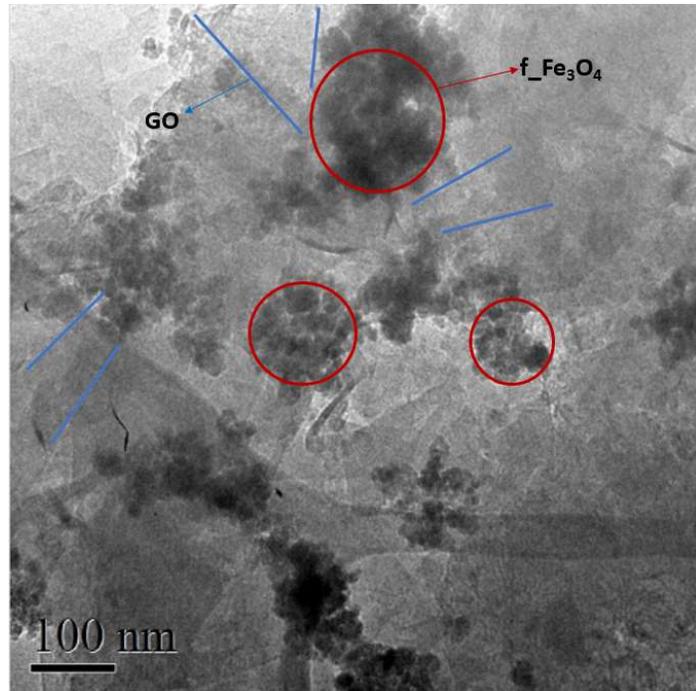


Figura 49. Imagen de TEM compuesto GO-f_Fe₃O₄. 30k.

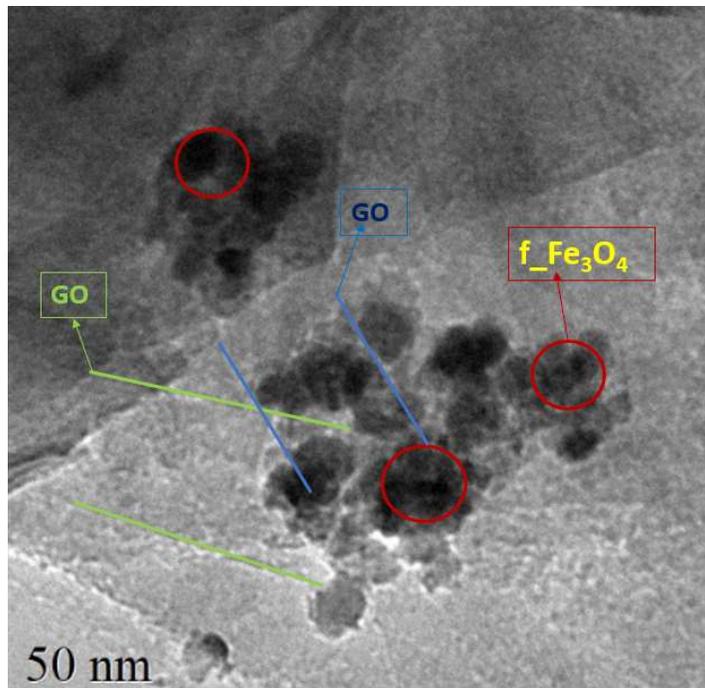


Figura 50. Imagen de TEM compuesto GO-f_Fe₃O₄. 100k.

Las figuras 48, 49 y 50, son imágenes obtenidas mediante la técnica de TEM de una muestra de nuestro compuesto GO-f₃O₄ para diferentes magnificaciones. En dichas imágenes se puede apreciar la presencia de láminas de óxido de grafeno y nanopartículas funcionalizadas de magnetita depositadas sobre estas láminas. Se observa también una buena distribución de la magnetita dentro del óxido de grafeno, lo cual era uno de los objetivos de nuestra preparación del compuesto para lograr el efecto de barrera deseado una vez que se agregue nuestro compuesto a la matriz polimérica Acqua 100.

4.4 Preparación del recubrimiento

Para la preparación del recubrimiento se procedió como se explicó en capítulos anteriores. Se hicieron 3 preparaciones: recubrimiento Acqua 100, recubrimiento Acqua 100 con un 0,5% wt de NPs (GO-f₃O₄) y otro con un 1% wt respectivamente.

Para el caso de las preparaciones con NPs fue necesario someterlas a agitación mecánica y posteriormente ultrasonido por 1h para conseguir una dispersión homogénea de las NPs dentro de la matriz polimérica. A continuación, se muestran algunas imágenes del procedimiento realizado.



Ilustración 1. Preparación compuesto Acqua 100 + 0,5% wt NPs.



Ilustración 2. Preparación compuesto Acqua 100 + 1% wt NPs.



Ilustración 3. Compuestos agitación mecánica.



Ilustración 4. Agitación mediante ultrasonido.



Ilustración 5. Agitación ultrasonido Acqua 100 + 0,5% wt NPs.



Ilustración 6. Agitación ultrasonido Acqua 100 + 1% wt NPs.

Se puede apreciar en las imágenes que una vez incorporadas las nanopartículas aparece un cambio de coloración en ambos compuestos, siendo los que de un color más oscuro los correspondientes a los que contenían 1% wt de NPs, esto es propio del tipo de partículas que estábamos utilizando, ya que en nuestra formulación hay mayor presencia de GO, el cual le da esa tonalidad a nuestro recubrimiento.

4.5 Aplicación del recubrimiento en las muestras

Una vez preparadas las distintas formulaciones se procedió al recubrimiento de las muestras, tal como se explicó con anterioridad. En este caso son 3 grupos de muestras, las que se recubrieron con el compuesto Acqua 100, las que contenían Acqua 100 + 0,5% wt de NPs y 1% wt de Nps respectivamente. El método que se empleó fue el de inmersión de la pieza en el recubrimiento por aproximadamente 30s y posteriormente se dejó secar por 48h en un lugar estable a temperatura ambiente y humedad relativa de 80%. A continuación, algunas imágenes de dicho proceso.



Ilustración 7. Muestras recubiertas para ensayos de tribología.



Ilustración 8. Muestras recubiertas para ensayos electroquímicos (Acqua 100 y Acqua100 + 0,5% NPs).

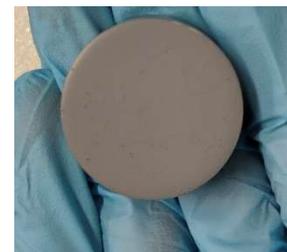


Ilustración 9. Muestra para ensayos electroquímicos Acqua 100 + 1% NPs.

Las imágenes anteriores son una muestra representativa de las piezas que fueron recubiertas para los distintos ensayos que se realizaron: electroquímicos y de tribología. Las muestras con una coloración más oscura corresponden a las que tienen 1% wt de NPs en su preparación.

4.6. Análisis de composición química

Como se planteó con anterioridad a la muestra de acero se le realizó un análisis de composición química para conocer a partir de los resultados que arroje este análisis el tipo de aleación con el que se va a trabajar.

Método Utilizado (Method used): Norma ASTM E - 415	Equipo Utilizado (Equipment Used): Espectrómetro de Emisión Óptica, CYPL-E-153	Procedimiento Interno (Internal Procedure): POC-01 Rev. 00	Temp. Prueba (Test Temperature)	C*	23.1	Espectrometría (Spectrometry)	<input checked="" type="checkbox"/>	Combustión (Combustion)							
Uexp: N/A	Trazabilidad: NIST								Absorción Atómica (Atomic Absorption)						
RESULTADOS DE LA COMPOSICION QUIMICA (CHEMICAL ANALYSIS TEST RESULTS), % PESO (WEIGHT)															
Identificación Interna (Internal ID)	Identificación Cliente (Customer ID)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Nb	Ti	V	N/A
1087 - 2	1A	0.197	0.193	0.834	0.008	0.004	0.065	0.019	0.045	0.092	0.026	0.024	0.0014	0.002	N/A
1087 - 3	1B	0.192	0.192	0.834	0.008	0.004	0.063	0.018	0.044	0.092	0.026	0.024	0.0014	0.0020	N/A

Figura 51. Resultado del análisis de composición química.

En la figura 51 se puede apreciar el resultado que arrojo el análisis realizado de la composición química de la aleación, de esta forma se determinó a partir de los porcentos en peso de cada elemento que contenía nuestra muestra el tipo de acero con el que se va a trabajar. El acero con el que contábamos es un acero al carbono bajo la norma ASTM A662, propio de equipos para válvulas y tubería de presión.

4.7. Preparación metalográfica y análisis de la microestructura

La preparación metalográfica se siguió de acuerdo con lo planteado con anterioridad, dividiendo las muestras en dos grupos A y B, los cuales corresponden a diferentes pruebas y debían tener distinto tratamiento. A continuación, se presentan algunas imágenes del proceso.



Figura 52. Muestra de acero para ensayos electroquímicos.



Figura 53. Montaje de la muestra en la resina Phenolic.



Figura 54. Proceso de pulido de la muestra.



Figura 55. Acabado espejo.

El análisis de la microestructura del acero se realizó con el microscopio óptico: *Zeiss Axionvision* el cual está acoplado a una computadora para permitir un mejor análisis de las imágenes obtenidas. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

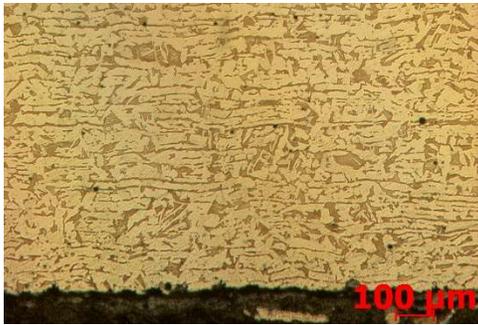


Figura 56. Imagen de microscopía óptica corte longitudinal.

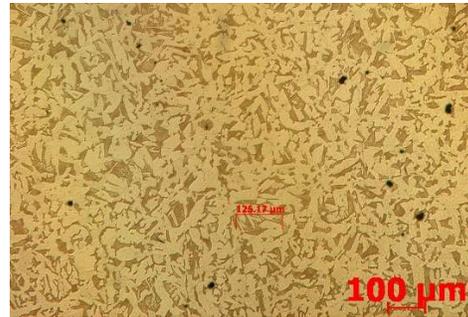


Figura 57. Imagen de microscopía óptica corte transversal.

Como se puede apreciar en las figuras 56 y 57, la microestructura que presenta nuestra muestra es homogénea, con una distribución de granos uniforme, lo cual es característico de productos tubulares.

4.8. Análisis de microdureza

El análisis de microdureza se realizó según la norma ASTM E384. El ensayo de microdureza Vickers se realizó con el empleo del equipo Shimadzu modelo HMV -2, los resultados que arrojó la prueba fueron de 173 Hv0.3 como valor promedio de microdureza, el cual corresponde a los valores que se manejan para este tipo de aleación.

A continuación, imágenes del ensayo.

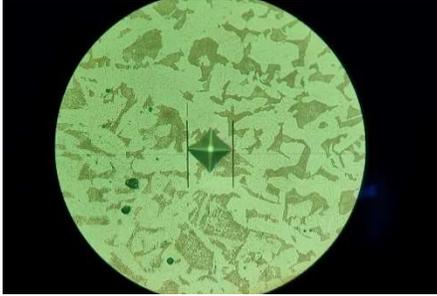


Figura 58. Microdureza en corte transversal.

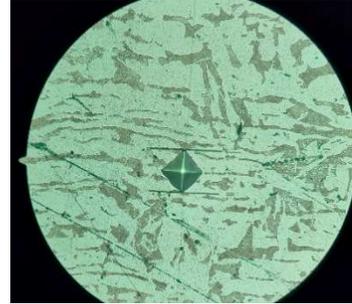


Figura 59. Microdureza en corte longitudinal.

4.9. Pruebas electroquímicas

Se realizaron los ensayos de potencial de circuito abierto y curvas de polarización potenciodinámicas con el arreglo de celda electroquímica antes mencionado.

Antes de realizar ambas pruebas es necesario sumergirlas en una solución electrolítica de 3,5% wt de NaCl en agua. Las muestras sin recubrimiento fueron expuestas durante 51h para lograr estabilizar las condiciones requeridas de los ensayos a realizar, mientras que para las muestras que estaban recubiertas (Acqua 100, Acqua100 + 0,5 % y 1%) respectivamente, estuvieron bajo esas condiciones durante 140h.

Para el ensayo de potencial de circuito abierto se utilizaron los parámetros siguientes:

- Peso equivalente (EW): 27,92
- Densidad del material (ρ): 7,8 g/cm³
- Tiempo del ensayo: 15 min

Luego de recopilados los datos que arrojó el ensayo se procedió al análisis de los resultados. Del grupo de muestras testeadas se seleccionaron las más representativas y a modo de comparación se plotearon los valores de potencial vs tiempo en un mismo gráfico, además fueron procesados los valores obtenidos del potencial de corrosión de todas las muestras y se reportan los promedios obtenidos para cada grupo: muestras solo con recubrimiento Acqua 100, con recubrimiento Acqua 100 y un 0,5% de nanopartículas, y con recubrimiento Acqua 100 y un 1% de nanopartículas.

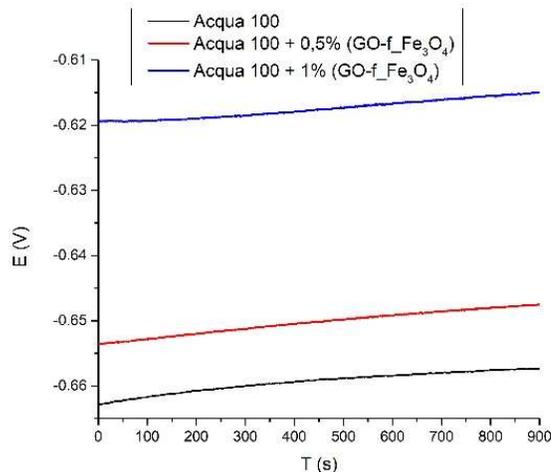


Figura 60. Evolución del potencial de circuito abierto para las muestras evaluadas.

En la figura 60 se puede ver la evolución que presentó el potencial de circuito abierto en las muestras testeadas. Tal como se aprecia en la gráfica las muestras que contenía nanopartículas en su recubrimiento presentaron valores de potencial menos negativos, lo que demuestra una mejora en el comportamiento anticorrosivo de nuestra formulación. Las muestras que contenían un 0,5% de nanopartículas de (GO-f_Fe₃O₄) en su recubrimiento presentaron valores promedios de potencial con un 1,44% superiores a las muestras que no contenían nanopartículas en su recubrimiento, y a su vez, las que contenían 1% de nanopartículas presentaron una mejora en cuanto al valor de potencial de corrosión de 6,38%.

Tabla 10. Valores promedio de potencial de corrosión.

Acqua 100	Acqua 100 + 0,5% de NPs	Acqua 100 + 1% de NPs
-0,6578 V	-0,6483 V	-0,6158 V

En la tabla 10, se expresan los valores promedios obtenidos de las muestras testeadas para cada grupo analizado. En ella se puede corroborar lo que se había expresado sobre los valores menos negativos de los grupos de muestras que cuentan con nanopartículas, demostrando que para este tipo de prueba el recubrimiento que contiene 1% de nanopartículas de GO-f_Fe₃O₄ en su formulación, presenta los mejores resultados.

Para los ensayos de potenciodinámica los parámetros utilizados fueron: potencial inicial de $-1V$, potencial final de $0,6V$ y una velocidad de barrido de $1,66 mV/s$. Luego de concluido el ensayo se procede al análisis de los datos y la obtención así de la tasa de corrosión y la pérdida de masa. Todos los datos fueron procesados con el software OriginPro 9.0.

Resultados para las muestras sin recubrimiento



Figura 61. Celda electroquímica montada.



Figura 62. Muestra sin recubrimiento una vez terminadas las pruebas.

Las figuras 61 y 62, son una representación de los ensayos electroquímicos realizados a las muestras sin recubrimientos (aleación sin protección superficial). En la Fig. 62 se aprecia el estado corrosivo en el que se encontraba la muestra una vez concluida ambas pruebas, se puede apreciar una corrosión total en la superficie.

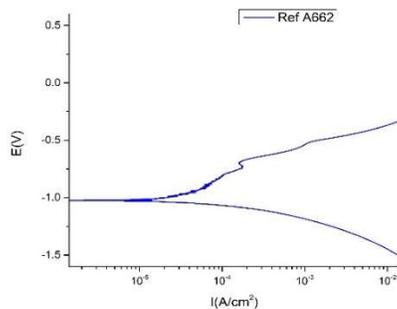


Figura 63. Curva de polarización de la muestra sin recubrimiento.

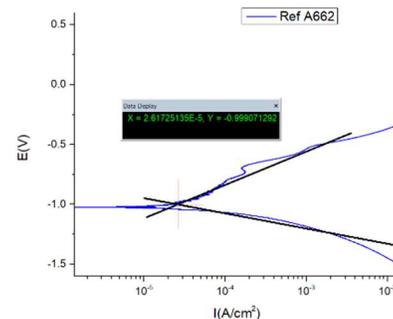


Figura 64. Curva de polarización con ajustes correspondientes.

En las figuras 63 y 64 se aprecian los resultados promedios graficados de la prueba de potenciodinámica para el grupo de muestras sin recubrimiento. Posteriormente se procedió a identificar la parte lineal de las ramas anódicas y catódicas. Una vez identificada esta parte lineal, se trazó una línea recta que atraviese la parte lineal de cada una de las rectas con una longitud tal que estas dos rectas se intercepten.

Una vez interceptadas las rectas, se obtiene las coordenadas de la intersección y de este modo obtenemos el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente (I_{corr}). Mediante la obtención de la densidad de corriente (I_{cor}) y el uso de la norma ASTM G 102 podemos calcular la tasa de corrosión $ec(3)$ y la pérdida de masa $ec(4)$ con las siguientes fórmulas:

$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (3)$$

$$MR = K_2 i_{corr} EW \quad (4)$$

Donde:

CR: Corrosion rate (mmPY)

$K_1 = 3,273 \times 10^{-3}$, g mm/ μ A cm yr

$K_2 = 8,954 \times 10^{-3}$ g cm²/ μ A m² d

i_{corr} = Densidad de Corriente (μ A/cm²)

ρ = Densidad de la aleación (gr/cm³)

EW: Peso equivalente (27,92)

Luego de realizar los cálculos correspondientes a partir de los datos obtenidos se pudo conocer que la tasa de corrosión de la aleación sin recubrimiento es de **0,30 mm/yr**, y la pérdida de masa es **6,54 g/m²d**.

Resultados para las muestras con recubrimiento Acqua 100

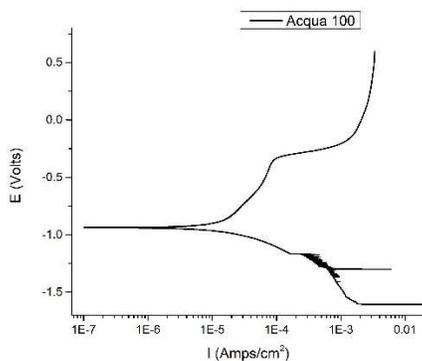


Figura 65. Curva de polarización muestras recubrimiento Acqua 100.

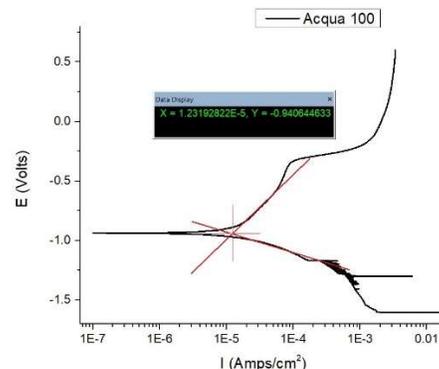


Figura 66. Curva de polarización con ajustes correspondientes.

En las figuras 65 y 66 se aprecian los resultados promedios graficados de las curvas de polarización potenciodinámica para el grupo de muestras con recubrimiento Acqua 100. Posteriormente se procedió a los cálculos de la tasa de corrosión y la pérdida de masa según las ec (3 y 4) respectivamente.

Luego de realizar los cálculos correspondientes se determinó que la tasa de corrosión promedio de las muestras con el recubrimiento Acqua 100 es de **0,14 mm/yr**, y la pérdida de masa promedio es de **3,07 g/m²d**.

Resultados para las muestras con recubrimiento Acqua 100 y un 0,5% wt de nanopartículas

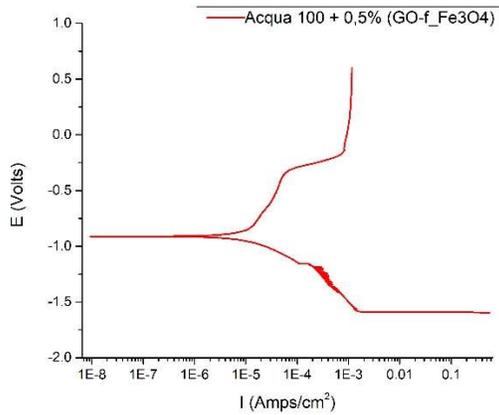


Figura 67. Curva de polarización muestras recubrimiento Acqua 100 + 0,5% NPs.

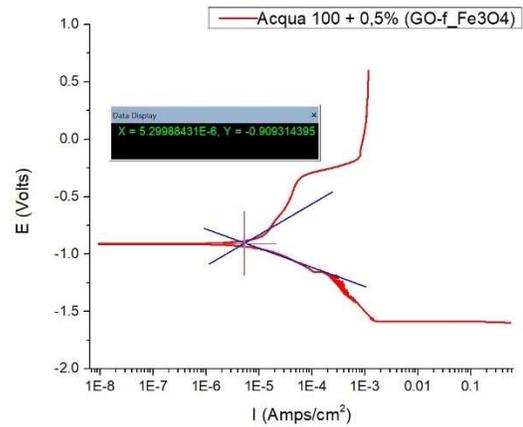


Figura 68. Curva de polarización con ajustes correspondientes.

En las figuras 67 y 68 se aprecian los resultados promedios graficados de las curvas de polarización potenciodinámica para el grupo de muestras con recubrimiento Acqua 100 y un 0,5% wt de nanopartículas (GO-f_Fe₃O₄). Posteriormente se procedió a los cálculos de la tasa de corrosión y la pérdida de masa según las ec (3 y 4) respectivamente.

Luego de realizar los cálculos correspondientes se determinó que la tasa de corrosión promedio de las muestras con el recubrimiento Acqua 100 y un 0,5% wt de NPs es de **0,06 mm/yr**, y la pérdida de masa promedio es de **1,32 g/m²d**.

Resultados para las muestras con recubrimiento Acqua 100 y un 1% wt de nanopartículas

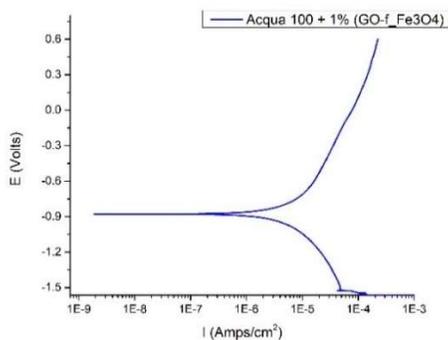


Figura 69. Curva de polarización muestras recubrimiento Acqua 100 +1% NPs.

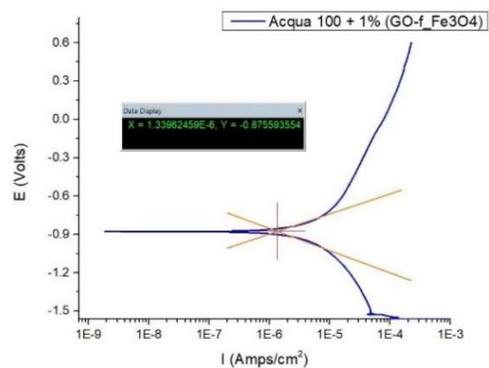


Figura 70. Curva de polarización con ajustes correspondientes.

En las figuras 69 y 70 se aprecian los resultados promedios graficados de las curvas de polarización potenciodinámica para el grupo de muestras con recubrimiento Acqua 100 y un 1% wt de nanopartículas (GO-f-Fe₃O₄). Posteriormente se procedió a los cálculos de la tasa de corrosión y la pérdida de masa según las ec (3 y 4) respectivamente.

Luego de realizar los cálculos correspondientes se determinó que la tasa de corrosión promedio de las muestras con el recubrimiento Acqua 100 y un 1% wt de NPs es de **0,02 mm/yr**, y la pérdida de masa promedio es de **0,33 g/m²d**.

Tabla 11. Comparativa resultados prueba potenciodinámica.

	Sin recubrimiento	Acqua 100	Acqua 100 + 0,5% wt	Acqua 100 + 1% wt
CR	0,30	0,14	0,06	0,02
MR	6,54	3,07	1,32	0,33

A partir de los resultados obtenidos con la prueba electroquímica potenciodinámica podemos afirmar que la incorporación de nanopartículas al recubrimiento Acqua 100 trajo consigo mejoras en los parámetros de tasa de corrosión y pérdida de masa, llegando a conseguir valores promedios de un 85 % superiores para la tasa de corrosión y un 89% superiores para la pérdida de masa de las muestras con un 1% wt de NPs con respecto al recubrimiento Acqua 100 sin NPs. Resaltar que para el caso de las muestras con un 0,5% wt de NPS también se obtuvieron valores superiores al del recubrimiento sin NPs.

4.10. Confección del equipo de abrasión

A continuación se presentan imágenes del equipo de abrasión confeccionado. Dicho equipo fue validado a partir de pruebas realizadas en el laboratorio, mostrando buenos resultados.



Figura 71. Equipo de abrasión fabricado, vista 1.



Figura 72. Equipo de abrasión fabricado, vista 2.

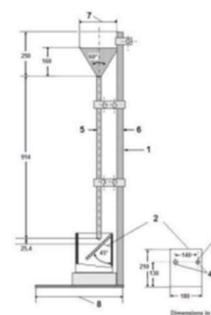


Figura 73. Esquema del equipo, norma GMW15487.

4.11. Pruebas de tribología

Para la realización de estas pruebas se tienen un conjunto de muestras que fueron recubiertas como se precisó en epígrafes anteriores, se cuenta con 3 grupos: recubiertas con Acqua 100, Acqua 100 + 0,5% wt y 1% wt de nanopartículas de Go-f_ Fe_3O_4 respectivamente.

Tabla 12. Valores de la prueba de tribología.

Muestras	Espesor (μm)	Volumen (L)	Factor de resistencia
Acqua 100	67,8	156	2,3
Acqua 100 + 0,5% wt NPs	69,34	178	2,56
Acqua 100 + 1% wt NPs	83,82	222	2,67

En la tabla 12 se tienen los valores promedios de los resultados obtenidos con la prueba de abrasión realizada. A partir de un análisis del espesor de cada conjunto de muestras se puede apreciar que las que contaban con nanopartículas presentaron un mayor espesor y a su vez fueron las que obtuvieron el factor de resistencia mayor. Las muestras con 1% wt de NPS lograron un 16% mayor de resistencia a la abrasión con respecto a las muestras que solo tenían Acqua 100.

A continuación, se muestran imágenes representativas de dicho ensayo.

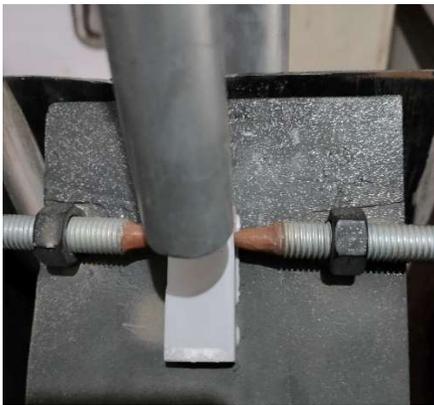


Figura 74. Muestra colocada en el equipo de abrasión.

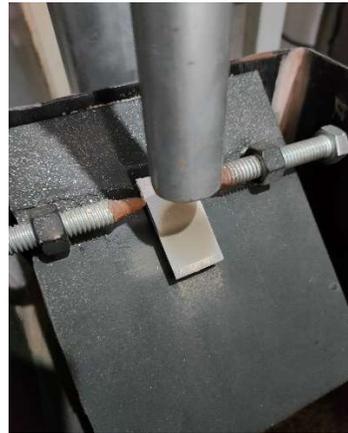


Figura 75. Muestra una vez comenzado el ensayo de abrasión.



Figura 76. Área desgastada muestra con Acqua 100.

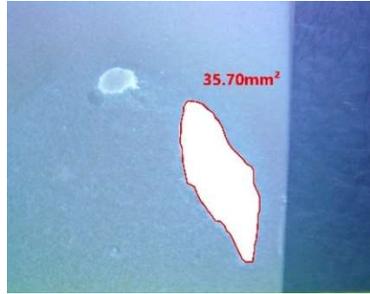


Figura 77. Área desgastada muestra con Acqua 100 + 0,5% NPs.



Figura 78. Área desgastada muestra con Acqua 100 + 1% NPs.

5. Conclusiones y Recomendaciones

Como conclusiones de nuestro trabajo podemos destacar que:

Se han obtenido las nanopartículas de magnetita mediante el método de coprecipitación con el aporte de la química verde lo que nos permite establecer este método como un aporte y a su vez una forma de aprovechar los residuos de limón.

La funcionalización con el AO se consiguió modificando el método existente mostrando buenos resultados. Esto debido a que el método para su funcionalización se realiza in situ en la síntesis de las nanopartículas. Pero en nuestro caso se realizó luego de tener ya las nanopartículas sintetizadas para que no interfirieran con la metodología de la química verde propuesta.

La velocidad de corrosión del acero recubierto con Acqua 100 + 1% wt de nanopartículas de GO-f_F₃O₄ es de **0,02 mm/yr**, la cual es un 85% inferior a la de las muestras recubiertas con Acqua 100 y su pérdida de masa es de 0,33 g/m² d, la cual es un 89% inferior a la de las muestras con Acqua 100.

La evaluación de la prueba tribológica presenta la confiabilidad para determinar el desempeño a la abrasión de los recubrimientos orgánicos. Las muestras recubiertas con Acqua 100 + 1% wt de nanopartículas de GO-f_F₃O₄ presentaron los valores más altos de factor de resistencia con un 16% mejora con respecto a las muestras recubiertas con Acqua 100.

Como recomendaciones:

Se propone modificar y ampliar la matriz de pruebas para buscar nuevos conocimientos en esta área de estudio y realizarla en la etapa de una posible aplicación de este desarrollo obtenido. Además, incluir nuevas técnicas de evaluación de nuestro recubrimiento ante la corrosión, como pueden ser el uso de cámara salina para determinar la pérdida de masa, entre otras que se puedan adaptar a los requerimientos y sea de ayuda a la hora de evaluar la influencia que tiene el uso de este tipo de recubrimiento en los aceros tanto para grado industrial como estructural.

6. Referencias bibliográficas

- [1] S. Arzola and J. Genescá, “The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 9, no. 4, pp. 197–200, 2005, doi: 10.1007/s10008-004-0579-9.
- [2] M. V. Biezma Moraleda and J. R. San Cristóbal Mateo, “Análisis económico de la corrosión,” *Ing. química*, vol. 418, pp. 93–96, 2004.
- [3] P. Pedferri, “Cathodic protection and cathodic prevention,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 10, no. 5 SPEC. ISS., pp. 391–402, Jul. 1996, doi: 10.1016/0950-0618(95)00017-8.
- [4] B. Wetzel, F. Hauptert, and M. Q. Zhang, “Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 14, pp. 2055–2067, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00115-5.
- [5] M. Q. Zhang, M. Z. Rong, S. L. Yu, B. Wetzel, and K. Friedrich, “Improvement of tribological performance of epoxy by the addition of irradiation grafted nano-inorganic particles,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, no. 2, pp. 111–115, 2002, doi: 10.1002/1439-2054(20020201)287:2<111::AID-MAME111>3.0.CO;2-I.
- [6] G. Shi, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, B. Wetzel, and K. Friedrich, “Friction and wear of low nanometer Si₃N₄ filled epoxy composites,” *Wear*, vol. 254, no. 7–8, pp. 784–796, 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00190-X.
- [7] E. SP, “Corrosion,” *Corrosion 11*, p. 51, 1955.
- [8] D. WS and J. EB, “Corrosion,” *Corrosion 15*, p. 299, 1959.
- [9] H. Miyagawa, M. J. Rich, and L. T. Drzal, “Amine-cured epoxy/clay nanocomposites. I. Processing and chemical characterization,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 23, pp. 4384–4390, 2004, doi: 10.1002/polb.20288.
- [10] J. Corredor and F. Echeverría, “Nanoparticled iron oxides synthesis,” *Sci. Tech.*, no. 36, pp. 993–998, 2007.
- [11] L. H. V. Domínguez, “Estudio y efecto de la viabilidad de la incorporación de nanopartículas de óxido de hierro a recubrimientos anticorrosivos base agua.” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2016.
- [12] B. DC, “Corrosion,” *Corrosion 35*, p. 136, 1979.
- [13] P. HT and A. BC, “Corrosion,” *Can J Chem* 57, p. 188, 1979.
- [14] S. DV, “Corrosion,” *Corrosion 37*, p. 611, 1981.

- [15] A. Davoodi, M. Babaiee, and M. Pakshir, "Imitating seasonal temperature fluctuations for the H₂S corrosion of 304L and 316L austenitic stainless steels," *Met. Mater. Int.*, vol. 19, no. 4, pp. 731–740, 2013, doi: 10.1007/s12540-013-4012-8.
- [16] C. H. Chang *et al.*, "Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 14, pp. 5044–5051, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.06.043.
- [17] B. Isaac and S. Lozano, "Óxido de grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones," no. 67, pp. 6–8, 2021.
- [18] D. W. Johnson, B. P. Dobson, and K. S. Coleman, "A manufacturing perspective on graphene dispersions," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 367–382, 2015, doi: 10.1016/j.cocis.2015.11.004.
- [19] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 64, no. 1, pp. 225–229, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055.
- [20] Y. F. Cheng and L. Niu, "Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 4, pp. 558–562, 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2006.10.035.
- [21] M. C. Li and Y. F. Cheng, "Corrosion of the stressed pipe steel in carbonate-bicarbonate solution studied by scanning localized electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 2831–2836, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.10.077.
- [22] Z. Liu, G. Zhai, X. Li, and C. Du, "Effect of deteriorated microstructures on stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in acidic soil environment," *J. Univ. Sci. Technol. Beijing Miner. Metall. Mater. (Eng Ed)*, vol. 15, no. 6, pp. 707–713, Dec. 2008, doi: 10.1016/S1005-8850(08)60275-3.
- [23] H. Di *et al.*, "Graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles with advanced anticorrosive properties of epoxy coatings," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 64, pp. 244–251, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.04.002.
- [24] W. Cai and J. Wan, "Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305, no. 2, pp. 366–370, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2006.10.023.
- [25] J. G. Castaño and C. Arroyave, "La funcionalidad de los óxidos de hierro," *Rev. Metal.*, vol. 34, no. 3, pp. 274–280, 1998, doi: 10.3989/revmetalm.1998.v34.i3.794.
- [26] S. F. Hasany, I. Ahmed, R. J., and A. Rehman, "Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles," *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 6, pp. 148–158, 2013, doi: 10.5923/j.nn.20120206.01.
- [27] M. Del Rio, "Aplicación de nanopartículas magnéticas de hierro a la eliminación de mercurio del

- agua,” *Univ. les Illes Balear.*, pp. 1–31, 2013.
- [28] I. A. M. Calvente, “El concepto moderno de sustentabilidad,” pp. 1–7, 2007.
- [29] J. Pérez and V. Silva, “Procesos industriales sostenibles,” vol. 16, no. 1, pp. 108–117, 2013.
- [30] N. P. Pájaro and J. T. Verbel, “Química verde: un nuevo reto,” *Cienc. e Ing. Neogranadina*, vol. 21, no. 2, pp. 169–182, 2011.
- [31] A. Hartwig, M. Sebald, D. Pütz, and L. Aberle, “Preparation, characterisation and properties of nanocomposites based on epoxy resins - An overview,” *Macromol. Symp.*, vol. 221, pp. 127–136, 2005, doi: 10.1002/masy.200550313.
- [32] L. H. Yang, F. C. Liu, and E. H. Han, “Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 53, no. 2, pp. 91–98, 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2005.01.003.
- [33] A. Kalendová and D. Veselý, “The properties of ZnFe₂O₄ as an anticorrosion pigment dependent upon the structure of initial Fe₂O₃,” *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 55, no. 4, pp. 175–190, 2008, doi: 10.1108/00035590810887673.
- [34] A. Mirmohseni and A. Oladegaragoze, “Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron,” *Synth. Met.*, vol. 114, no. 2, pp. 105–108, 2000, doi: 10.1016/S0379-6779(99)00298-2.
- [35] W. V. Trujillo Herrera, “Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental,” *Univ. Nac. Mayor San Marcos - Lima, Perú*, 2013.
- [36] I. R. Sánchez, *Compuestos Intermetálicos Micro Y Nano-Estructurados Basados En El Estaño Para Baterías De Ion-Litio*. 2008.
- [37] E. Cecil, *Microscopia Electrónica*, Ediciones. España: Mc Graw- Hill., 1970.
- [38] J. Calderón, Ó. Rossa Mattos, and O. Esteves Barcia, “Analysis of the of cobalt open-circuit-potential behavior in a slightly alkaline media,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, no. 38, pp. 20–30, 2006.