

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas De ZnO para el Desarrollo de Recubrimientos
Funcionales Anticorrosivos

Paula Andrea Uribe Barrera

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Director

John Jairo Castillo León
Doctor en Química

Co-directores

Jorge Andrés Gutiérrez Cifuentes, Doctor en Ciencias Químicas

Sergio Ismael Blanco Vásquez, Doctor en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

Agradecimientos

A mis padres, Rafael Uribe y Amanda Barrera, porque sin ellos no sería la persona que soy actualmente, les debo y reconozco todos mis logros. Por su sacrificio, su buen ejemplo, su paciencia, por motivarme a cumplir todas las metas propuestas, por esto y por todo agradezco a Dios por tenerlos en cada etapa de mi vida y aprender de ella al lado de ustedes.

Gracias infinitas a ustedes dos.

A mis hermanos María Fernanda y Tomas Felipe, mi sobrina María Camila y a toda mi familia por el apoyo y la compañía durante toda esta etapa universitaria.

Al grupo de Investigación en Bioquímica y Microbiología (GIBIM) por permitirme elaborar mi tesis en su laboratorio y a cada una de las personas que pertenecen al grupo, por las ayudas, risas, y el día a día. Especialmente a la línea de nanotecnología.

A mi director John Jairo Castillo por la guía y los aportes que me brindó durante la realización del proyecto de la manera más amable.

A mis co-directores Jorge Andrés Gutiérrez y Sergio Ismael Blanco, especiales agradecimientos por la excelente orientación que me brindaron en la realización de este proyecto, por darle solución a mis dudas de la mejor manera y animarme a superarme continuamente.

A mis amigas y compañeras de estudio Laura G, Lizeth, Alejandra y Laura D, por los consejos, el tiempo dedicado, la compañía y todos los momentos compartidos que hicieron que toda esta carrera estuviera acompañada de personas únicas.

Al laboratorio de Fisicoquímica y a Martica por toda la colaboración brindada mientras realizaba los ensayos electroquímicos.

A todas las personas que conocí y me orientaron durante toda la carrera, que contribuyeron a que lograra culminar esta etapa.

¡GRACIAS!

Tabla de Contenido

Introducción	16
1 Objetivos.....	19
1.1 Objetivo General	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2 Marco Teórico.....	20
2.1 Generalidades	20
2.2 Métodos de síntesis	22
2.3 Nanomateriales.....	23
2.4 Nanopartículas semiconductoras.....	25
2.5 Corrosión.....	26
2.6 Técnicas instrumentales	27
2.6.1 Espectroscopia de Ultravioleta visible (UV-Vis).	27
2.6.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	27
2.6.3 Espectroscopia de Emisión de Fluorescencia	28
2.6.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	28
2.6.5 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	29
2.6.6 Ensayos electroquímicos.....	29

3	Estado del Arte.....	30
4	Metodología	34
4.1	Materiales y reactivos.....	35
4.2	Síntesis en medio microheterogéneo.....	35
4.3	Síntesis en medio homogéneo	36
4.4	Preparación de las probetas (Acero al carbono).....	38
5	Resultados y Discusión	41
6	Conclusiones	69
7	Recomendaciones	71
8.	Divulgación de los Resultados.....	72
	Referencias.....	73
	Apéndice	81

Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Representación ilustrada de algunos compuestos a escala nanométrica. Adaptado de (Binns, 2010).....	20
<i>Figura 2.</i> Imagen del AOT (bis-(2-etilhexil)-sulfosuccinato de sodio).....	23
<i>Figura 3.</i> Solución coloidal de ZnONPs obtenidas por medio de micelas inversas a un $W_s=10$.	36
<i>Figura 4.</i> Solución ZnONPs obtenidas por medio homogéneo.....	37
<i>Figura 5.</i> Acero al carbono antes y después de desbastar.	38
<i>Figura 6.</i> Montaje experimental de la celda electroquímica conectada al Potenciostato-Galvanostato. Electrodo de referencia (Fucsia), electrodo de trabajo (amarillo) y electrodo auxiliar (naranja).	39
<i>Figura 7.</i> Espectro UV-vis del sistema de ZnO en Hx/AOT.....	42
<i>Figura 8.</i> ZnONPs obtenidas por medio de Micelas Inversas (a) Diámetro hidrodinámico (b) Histograma de medidas.....	43
<i>Figura 9.</i> Espectro Infrarrojo del sistema de ZnO en Hexano/AOT (línea roja) y blanco de Hexano/AOT (línea negra) a) estiramiento del carbonilo C=O del AOT b) estiramiento asimétrico y simétrico del grupo SO_3^- del AOT.....	44
<i>Figura 10.</i> Espectro de emisión de fluorescencia del sistema de ZnO en Hexano/AOT a diferentes longitudes de onda de excitación.	46
<i>Figura 11.</i> Micrografías TEM de ZnONPs obtenidas a través de Micelas Inversas a $W_s= 10$...	47
<i>Figura 12.</i> Espectro UV-vis del sistema de ZnO en Etanol.	48

<i>Figura 13.</i> ZnONPs obtenidas por metodología en medio homogéneo (a) Diámetro hidrodinámico (b) Histograma de medidas.	49
<i>Figura 14.</i> Espectro IR del sistema de ZnONPs en medio homogéneo y calcinado a 600 °C.	50
<i>Figura 15.</i> Espectro de emisión de fluorescencia del sistema de ZnO en medio homogéneo a diferentes longitudes de onda de excitación.	51
<i>Figura 16.</i> Micrografía TEM de ZnONPs obtenidas por la metodología en medio homogéneo.	52
<i>Figura 17.</i> Diagrama de Nyquist de acero desnudo desde 10 KHz hasta 0,01 Hz.	54
<i>Figura 18.</i> Circuito equivalente del sistema de EIS de acero sin recubrimiento.	55
<i>Figura 19.</i> LSV del acero al carbono desnudo desde -30 mV vs OCP hasta -300 mV vs OCP a una velocidad de barrido de 1 mV·s ⁻¹	56
<i>Figura 20.</i> Voltamperograma cíclico de solución de PEI 0.5% a una velocidad de barrido de 1.0 mV·s ⁻¹ en una ventana de potencial de -1.5 V hasta 0.4 V.	58
<i>Figura 21.</i> Cronoamperograma de PEI 1% (línea negra) y ZnONPs obtenidas de micelas inversas recubiertas con PEI 1% (línea roja) a un potencial fijo de -850 mV.	59
<i>Figura 22.</i> Cronopotenciograma obtenido al realizar la deposición galvanostática de ZnONPs en medio homogéneo recubiertas con PEI 1%.	60
<i>Figura 23.</i> Diagrama de Nyquist de: acero sin recubrimiento (línea negra), PEI1% + PEI 1% ZnO (línea roja), PEI 1% (línea verde) y PEI 1% + ZnO(MI) (línea azul) desde 10 KHz hasta 0.01 Hz.	62
<i>Figura 24.</i> Representación gráfica de las nanopartículas depositadas sobre la superficie del acero con una capa previa de PEI a) ZnONPs menor tamaño b) ZnONPs mayor tamaño c) Balance de fuerzas sobre una nanopartícula cargada.	63

- Figura 25.* Diagrama de Bode de a) Impedancia total b) Fase. Acero sin recubrimiento (línea negra), PEI1% + PEI 1% ZnO (línea roja), PEI 1% (línea verde) y PEI 1% + ZnO(MI) (línea azul) desde 10 KHz hasta 0,01 Hz. 64
- Figura 26.* Circuito equivalente del sistema de EIS de acero con recubrimiento..... 65
- Figura 27.* LSV de acero sin recubrimiento (línea negra), PEI1% + PEI 1% ZnO (línea roja), PEI 1% (línea verde) y PEI 1% + ZnO(MI) (línea azul) desde -30 mV vs OCP hasta -300 mV vs OCP a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 67
- Figura 28.* Probetas después de los ensayos de corrosión. a) Probeta con ZnONPs sintetizadas a través de micelas Inversas. b) Probeta con ZnONPs sintetizadas en medio homogéneo. 67

Lista de Tablas

<i>Tabla 1.</i> Compuestos usados como material anticorrosivo	33
<i>Tabla 2.</i> Datos obtenidos por DLS de las ZnONPs en Hexano/AOT a una relación molar de $W_s=10$	42
<i>Tabla 3.</i> Datos DLS del sistema de nanopartículas de ZnO obtenidas por la metodología en medio homogéneo.....	48
<i>Tabla 4.</i> Datos obtenidos de los ensayos de corrosión.	61

Lista de Apéndices

<i>APÉNDICE A.</i> Reactivos de grado analítico y HPLC.	81
<i>APÉNDICE B.</i> Equipos instrumentales: espectroscópicos, microscópicos, dispersión y potencióstato.	82
<i>APÉNDICE C.</i> Espectro FT-IR del precursor de Zn: Acetato de Zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$).....	83
<i>APÉNDICE D.</i> Diagrama de Pourbaix del Hierro y del Zinc.....	84
<i>APÉNDICE E.</i> LSV de acero desnudo y ejemplo de cálculo de las pendientes de Tafel.....	85
<i>APÉNDICE F.</i> Ensayos preliminares.	86

Lista de Abreviaturas

OCP: Potencial a circuito abierto

EIS: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

LSV: Curvas de polarización lineal

PEI: Polietilenimina

Ag/AgCl: Electrodo de Referencia

KHz: Kiloherztz

ZnONPs: Nanopartículas de óxido de zinc

NPs: Nanopartículas

E_{cell} : Potencial de celda

R_{elec} : Resistencia al electrolito

RCT: Resistencia a la transferencia de carga

C_{dl} : Carga de la doble capa eléctrica

R_{poro} : Resistencia del poro

E_{corr} : potencial de corrosión

R_{TOT} : Resistencia Total

$C_{máx}$: Capacitancia Máxima

β_a : Pendiente anódica

i_0 : densidad de corriente dada en $A \cdot cm^{-2}$

Vel: Velocidad de corrosión ($mm \cdot año^{-1}$)

Resumen

TÍTULO: Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnO para el desarrollo de potenciales recubrimientos anticorrosivos autoensamblados. *

AUTORA: Paula Andrea Uribe Barrera **

PALABRAS CLAVE: Nanopartículas, ZnO, corrosión, micelas inversas, recubrimientos.

DESCRIPCIÓN:

Las nanopartículas semiconductoras poseen propiedades sobresalientes con respecto a otra clase de materiales a escala nanométrica, es por esto que presentan gran utilidad en diferentes campos de la ciencia, una de estas es como potencial recubrimiento anticorrosivo para la generación de capas que protejan metales contra una destrucción sucesiva. Hoy en día, con el empleo de la nanotecnología y sus rápidos avances, se está buscando la generación de estos materiales que brinden una eficiente protección frente a esta dificultad, donde además de una defensa, se busca una economía en su fabricación y adicionalmente, que presente beneficios para el medio ambiente, entre otros.

De esta manera, en el presente trabajo se desarrollaron dos metodologías, para la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc, la primera mediante el empleo de micelas inversas de Hexano/AOT/ZnAc₂ y Hexano/AOT/NaOH. La segunda metodología consistió igualmente en la reacción de ZnAc₂ y NaOH, pero en medio homogéneo, no en un entorno confinado como la primera metodología. Los resultados obtenidos mostraron que el uso de micelas inversas brindó un control del tamaño y forma de las nanopartículas. En medio homogéneo, si bien la producción es mayor, las variables tamaño y forma son difíciles de modular, haciendo poco uniforme la síntesis. Finalmente, se evaluó la capacidad anticorrosiva de las diferentes de las nanopartículas al ser depositadas electroquímicamente sobre electrodos de acero al carbono, donde se vio favorecido el empleo de nanopartículas de menor tamaño en dicha aplicación, sobre las de mayor tamaño.

* Tesis de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: John Jairo Castillo, Doctor en Química. Co-directores: Jorge Gutiérrez, Doctor en Química. Sergio Blanco, Doctor en Ingeniería.

Abstract

TITLE: Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for the development of potentials self-assembled anticorrosive. *

AUTHOR: Paula Andrea Uribe Barrera **

KEY WORDS: Nanoparticles, ZnO, corrosion, reverse micelles, coatings.

DESCRIPTION:

Semiconductor nanoparticles have outstanding properties regarding another class of materials at nanometric scale, that is why they have a great use in different fields of science, one of these is as a potential anticorrosive material, which allows to generate a protection for metals against successive destruction. Nowadays, with the use of nanotechnology and its faster development, we are looking for the generation of these materials that provide a new protection against the degradation of the metals, where in addition to the barrier effect, an economy in its manufacture is sought and additionally that present benefits for the environment, among others.

This way, in the following thesis two methodologies were developed for the synthesis of zinc oxide nanoparticles, the first one was by using reverse micelles of hexane/AOT/ZnAc₂ and hexane/AOT/NaOH to defined variables. The second methodology also consisted of hydrolysis using ZnAc₂ and NaOH when variables were also controlled in the system in question. Results obtained showed that it is easier to have control over the shape and average size with the use of reverse micelles; since, even in the methodology in a homogeneous medium when adjusting variables such as temperature and time, it is more complicated to obtain uniformity in the synthesis. Finally, the anticorrosive capacity of the different classes of synthesized NPs was evaluated, where the use of nanoparticles of smaller size was favored in this application than the bigger ones.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Science. School of Chemistry Director: John Jairo Castillo, Doctor of Chemistry. Co-directors: Jorge Gutiérrez, Doctor of Chemistry. Sergio Blanco, Doctor of Engineering.

Introducción

En los últimos años, se han venido incrementando las investigaciones referentes a las propiedades de nanopartículas metálicas, poliméricas, semiconductoras, entre otras. Estas últimas, han presentado un fuerte interés, debido a que por su naturaleza semiconductoras permiten obtener mejorías en sus propiedades diferentes campos de la ciencia y de la industria en general. El manejo de materiales a esta escala (< 100 nm) permite obtener cierta ventaja sobre propiedades ópticas, conducción eléctrica, actividad catalítica, y demás. En este sentido, es necesario encontrar metodologías que permitan una la fabricación segura, eficiente, económica y sencilla. (Juárez, 2011). De acuerdo con esto, las nanopartículas de óxido de zinc han presentado un fuerte interés sobre otro tipo de nanopartículas por sus innumerables usos y aplicaciones, en química, física, biomedicina, materiales, etc.

Entre los diferentes retos que ha asumido la nanotecnología se encuentra el crear nuevas alternativas sobre el control del fenómeno de corrosión en diferentes ámbitos, uno de los retos, es en la fabricación de mobiliario hospitalario para lograr que los materiales (metales o aceros) usados para su producción sean lo más duraderos y económicos posible, debido a esta afección se ha obtenido como consecuencia un alto impacto en el ciclo de vida de los equipos, actividad y principalmente en la salud humana, donde adicionalmente es bien conocido que estos equipos presentan una gran facilidad en cuanto a la adquisición y crecimiento de microorganismos patógenos, debido a la exposición continua en la que se encuentran (Pancorbo, 2010). Con esto se entiende que se deben realizar mayores inversiones para reparar los daños ocasionados por la

corrosión sobre dichos materiales (Castañeda-Valdéz & Rodríguez-Rodríguez, 2014), y esto sin mencionar los costos indirectos, tales como disminución de la productividad laboral, incumplimientos de contratos generados por el mantenimiento y reparación de equipos, entre otros (Perdrix Andrade & Feliu Matas, 1991).

Actualmente en busca de opciones que remedien en gran medida esta condición sobre los materiales, se ha optado por el uso de aceros de tipo inoxidable, ya que son una aleación que contiene un porcentaje de cromo aproximadamente del 11%, ofreciendo una capa protectora superficial que brinda resistencia a la corrosión (Davis, 1994). Sin embargo, su uso se limita al costo que genera, ya que los procesos de fabricación y el material son más costosos, los aceros inoxidables pueden costar entre 10 y 20 veces lo que cuestan otro tipo de aceros carbono, como, por ejemplo, el acero dulce o acero al carbono, como es comúnmente denominado. No obstante, el acero al carbono también presenta limitantes, principalmente su susceptibilidad a la corrosión, es por ello que es necesario realizar recubrimientos que permitan mejorar y/o evitar esta condición sobre él. El acero dulce es definido como un metal que no posee más del 2% de carbono en su contenido, y además de esto, no contiene otro elemento de aleación considerado, debido a las características que posee, presenta una baja resistencia a la corrosión (Cía. General de Aceros, 2015).

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente trabajo se apoyó en un estudio previo sobre la eficiente actividad antibacteriana de nanopartículas de óxido de zinc en la inhibición de diferentes clases de microorganismos (Brayner *et al.*, 2006), el material resultó ser antibacteriano y bioseguro (Sirelkhatim *et al.*, 2015) y uno de los semiconductores preferidos en diferentes campos como la farmacéutica, cosmética, dentales y en la industria de la metalurgia en diversas aplicaciones, entre ellas, como material anticorrosivo por características como su bajo impacto ambiental, económico

y fácil de soportar. De esta manera, se usaron dos metodologías, una mediante el empleo de nanoreactores formados por micelas inversas a partir de AOT/Hx y otra mediante una metodología convencional realizando una comparación y evaluación sobre tamaño, forma, polidispersidad, entre otras características, para finalmente realizar una evaluación de un recubrimiento anticorrosivo, mediante técnicas electroquímicas.

1 Objetivos

1.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de ZnO con potenciales aplicaciones en la fabricación de materiales anticorrosivos sobre acero al carbono.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones óptimas para sintetizar nanopartículas de ZnO por medio de reacciones en micelas inversas y en medio homogéneo.
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas por medio de técnicas instrumentales espectroscópicas, microscópicas y de dispersión.
- Evaluar la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos nanoestructurados mediante técnicas electroquímicas.

2 Marco Teórico

2.1 Generalidades

La nanotecnología es una rama de la ciencia que se encuentra en constante desarrollo y se encarga del estudio y manipulación de átomos y moléculas, donde los productos obtenidos en estas condiciones generan beneficios en múltiples sectores (Murty, Shankar, Raj, Rath, & Murday, 2013). Esta parte de la ciencia, es un campo relativamente joven que se ocupa de estudiar fenómenos fundamentales y propiedades de la materia que suceden en una escala que oscila entre 1 y 100 nanómetros (Takeuchi, 2009), tal como se observa en la Figura 1.

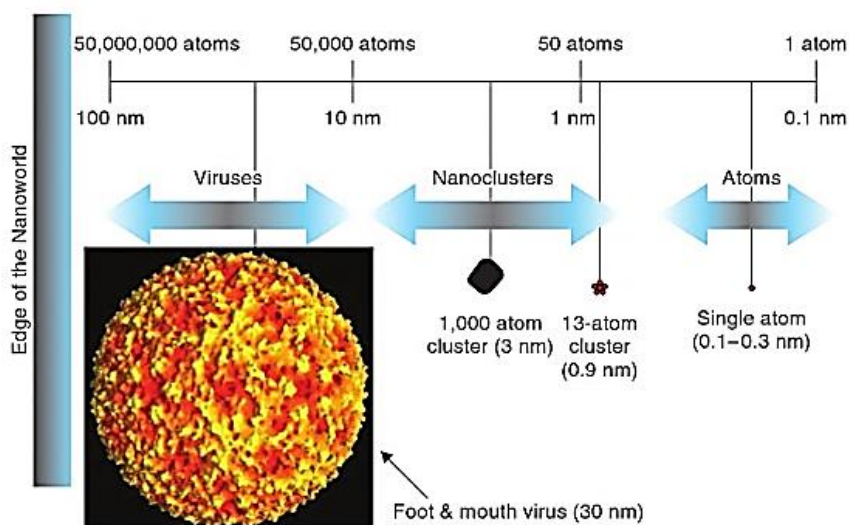


Figura 1. Representación ilustrada de algunos compuestos a escala nanométrica. Adaptado de (Binns, 2010)

Tal como se observa en la Figura 1 y para un entendimiento más preciso, el prefijo "nano" se refiere a la mil millonésima parte de un metro, es decir, 10^{-9} m (Vert, 2011). Si bien los primeros indicios de la nanociencia surgieron con la famosa Copa de Licurgo en el siglo IV, fue solo hasta 1959 donde el ganador del nobel en física Richard Feynman dio a conocer este gran reto de la ciencia con su charla "*There is plenty of room at the bottom*" (Feynman, 1992; Karkare, 2008; Mitraki & Gazit, 2008) expresando en su conferencia que se podría crear tecnología considerando otra perspectiva diferente a la que se venía trabajando, llegando a controlar incluso átomos, es así como se tuvo la primera noción sobre el mundo nano (Lead & Valsami-Jones, 2014; Murty *et al.*, 2013) Sin embargo, no fue sino hasta 1974 que se definió como tal el término Nanotecnología cuando el profesor Norio Taniguchi usó la palabra para referirse a la fabricación de materiales en la escala nanométrica (Murty *et al.*, 2013). De acuerdo con las definiciones generales, la nanotecnología se conoce como aquella tecnología que basa el uso del conocimiento nano, la elaboración y aplicación de materiales en el rango de lo diminuto, centrándose en el entendimiento y manipulación de los materiales a escala nanométrica. En este sentido, y debido a que uno de los retos de la ciencia moderna es el desarrollo de nuevos materiales altamente aplicables en múltiples campos, la nanotecnología se ha convertido en una de las áreas de estudio más importantes; esforzándose por aprovechar las propiedades de materiales a esta pequeña escala (Feather & Aznar, 2010), perfeccionando reacciones que hacen que dichos materiales sean más eficientes, aplicabilidad en mecánica, medicina, química, física, biología entre muchas otras ramas científicas (Siegrist, 2010; Wee, 2009).

2.2 Métodos de síntesis

En los sistemas nanométricos se utilizan vías de síntesis que se agrupan en dos categorías: una de ellas es la descendente o *Top down* (de arriba a abajo), la cual consiste en ir reduciendo el tamaño de los materiales hasta obtener una dimensión nanométrica (Garrison Darrin & Barth, 2011), siendo la ablación láser uno de los métodos más usados por su alto rendimiento (Hornyak, Dutta, Tibbals, & Rao, 2008).

La segunda vía de síntesis es la ascendente o *bottom up* (de abajo a arriba). Esta parte de átomos individuales, es decir, átomo por átomo para ir formando estructuras en la escala nano. Las metodologías usadas por esta vía son más "suaves" y controlables, ya que su enfoque permite manipular condiciones de reacción que garantizan la fabricación de nanocompuestos que incluyen los cero-dimensionales (Lead & Valsami-Jones, 2014).

En esta vía de síntesis se encuentran métodos electroquímicos, sonoquímicos, fotoquímicos, irradiación con microondas, sol-gel, entre otros. Dichos procesos involucran la disolución de precursores en líquidos, incrementos de temperatura, incidencia de campos eléctricos, hidrólisis y la utilización de aditivos (Zanella, 2012). Si bien los nanomateriales se pueden obtener por diferentes rutas, las técnicas *bottom up* a través de nanoreactores moleculares resultan bastante interesantes debido a su versatilidad, una de estas es a través de micelas inversas, las cuales están conformadas de manera tal que en el centro polar del agregado se ubican las "cabezas" del surfactante, y en la fase orgánica externa las "colas" hidrocarbonadas (Malmstem, 2002; Nudelman, 2004). Uno comúnmente usado y de gran ayuda es el enunciado en la Figura 2.

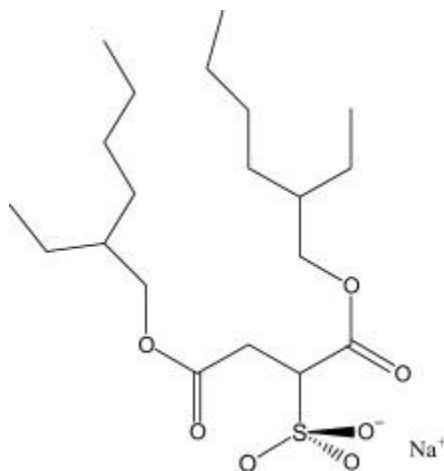


Figura 2. Imagen del AOT (bis-(2-ethylhexil)-sulfosuccinato de sodio)

2.3 Nanomateriales

Hoy por hoy, los avances tecnológicos han generado un impacto benéfico de los nanomateriales en la sociedad, ya que estas tecnologías generan nuevos productos que mejoran y protegen la calidad de vida de las personas en diferentes ámbitos (Hill, Subramanian, & Maiti, 2005). La síntesis de nanomateriales en el mundo se da a un ritmo acelerado, cumpliendo con el requisito de que al menos una de sus dimensiones este por debajo de los 100 nm; bajo esta perspectiva, cuando se tiene una de las dimensiones en escala nano, se dice que los materiales son una película delgada, si son dos dimensiones las que se reducen a este tamaño, se obtienen nanotubos o nanohilos, y cuando se tienen tres dimensiones reducidas a los nanómetros, se denominan agrupamientos, específicamente nanopartículas (Marchante & Hrushikesh, 2016). La importancia de los materiales a escala nanométrica se basa en las propiedades estructurales, magnéticas, ópticas, químicas, o catalíticas aumentadas o nuevas, dependientes del tamaño y como consecuencia área superficial

activa (Cuntescu & Putyera, 2009; Eranna, 2011). Se conocen diferentes aplicaciones en las cuales los nanomateriales se han visto implicados, se encuentran en implantes médicos, drogas, fármacos, producción, conversión y/o almacenamiento de energía, entre otros (Hill *et al.*, 2005).

Las propiedades que presentan los nanomateriales tienen grandes ventajas por encima de los materiales macroscópicos o de mayor tamaño. Por un lado, en términos de propiedades ópticas, los nanomateriales experimentan fenómenos al incidirles luz, estos dan como resultado procesos de absorción, reflexión, refracción, dispersión y difracción, que pueden ser modulados con el tamaño y se pueden usar en la fabricación de sensores, fotocátalisis, celdas solares, etc. (Marchante & Hrushikesh, 2016).

Por otro lado, las propiedades mecánicas, en las cuales se destacan la dureza, rigidez o resistencia del material. Sin embargo, se han obtenido interesantes resultados usando microscopia de fuerza atómica, donde se analiza la fuerza en estructuras unidimensionales o análisis de desplazamiento de carga (Marchante & Hrushikesh, 2016). Por último, las propiedades eléctricas y magnéticas de los nanomateriales, las cuales permiten conocer el ordenamiento estructural de los nanomateriales y su conductividad eléctrica, la cual puede aumentar y en algunos materiales nanométricos y se puede generar paramagnetismo por su enorme energía superficial (Paredes Guerrero, 2014).

Dentro de los nanomateriales, las nanopartículas (NPs) han sido uno de los grandes avances, puesto que el control que existe sobre la forma, tamaño, distribución, composición y variables como la superficie para una funcionalización determinada (Llop & Gómez-Vallejo, 2016), hacen que se consideren como pieza fundamental en la fabricación de múltiples dispositivos nanométricos. Se conocen diferentes tipos de nanopartículas según su naturaleza, pueden ser de metales nobles, poliméricas, semiconductoras, entre otras (Llop & Gómez-Vallejo, 2016). Las

nanopartículas metálicas como las de oro, plata, platino, paladio, hierro, etc., lucen con gran atracción al momento de la síntesis, ya que presentan características únicas en comparación con su correspondiente metal a granel o “bulk” (Cuntescu & Putyera, 2009). Las nanopartículas poliméricas son ampliamente usadas en sistemas de administración de fármacos como nanoencapsulación, ya que son biocompatibles, manejables y algunas están aprobadas por legislación internacional (Soppimath, Aminabhavi, Kulkarni, & Rudzinski, 2001). Y finalmente las semiconductoras, las cuales presentan interés en una variedad de estudios e investigaciones como la conversión de energía, catálisis, el desarrollo de energías limpias, entre otras que se han venido trabajando a lo largo de las últimas décadas (Juárez, 2011).

2.4 Nanopartículas semiconductoras

Las nanopartículas semiconductoras, son aquellas nanopartículas que poseen un confinamiento cuántico (Thareja & Mohanta, 2010) con características usuales de materiales semiconductores que están definidas en función del tamaño, el cual es menor a 100 nm (Juárez, 2011). Existe una diversidad de NPs como seleniuros, telururos y óxidos unidos a diferentes tipos de átomos como Zn, Ti, Zr, Cu o Ca y Sr, entre otros (Llop & Gómez-Vallejo, 2016). Dentro de estos últimos, el óxido de zinc (ZnO) tiene gran aplicabilidad en diversos campos de estudio y en el desarrollo de nuevas tecnologías por sus características, como lo son su alta conductividad eléctrica, estabilidad térmica y química, semiconductor de *bandgap* “ancho”, entre otras. Este compuesto se puede sintetizar por medio de varios métodos como: ablación por láser, método sol-gel, deposición química de vapor, pirolisis, síntesis química a través de micelas inversas o metodologías

convencionales de hidrólisis que involucren calentamiento, agitación, reflujo, entre otras. (Llop & Gómez-Vallejo, 2016). Las nanopartículas de óxido de zinc se han estudiado en campos como la bioquímica, inhibiendo el crecimiento de microorganismos (Paredes Guerrero, 2014), o en reacciones catalíticas en la degradación de moléculas orgánicas, polifenoles y diferentes clases de contaminantes ambientales presentes en aguas residuales por medio de fotocátalisis. Asimismo, este tipo de nanopartículas semiconductoras al tener excelentes propiedades ópticas y eléctricas, han sido ampliamente usadas en la fabricación de dispositivos LEDs y optoelectrónicos, biosensores, lámparas, entre otros (Wang, 2004; Wayu *et al.*, 2013).

2.5 Corrosión

La corrosión es un proceso natural que se encuentra definido como la degradación de los materiales (comúnmente metales) como resultado de reacciones químicas o electroquímicas con el medio ambiente. La corrosión puede afectar prácticamente a todos los metales y aleaciones dependiendo de las condiciones ambientales como la acidez, concentración de sales, gases disueltos y temperatura. Entre los posibles materiales afectados por la corrosión se encuentran los aceros al carbono o aceros dulces, materiales que son de gran interés ingenieril por su amplio rango de aplicaciones. (Bilurbina Alter, Liesa Mestres, & Iribarren Laco, 2003). En este sentido, es necesario tener en cuenta el comportamiento que tienen los materiales con el entorno en el que se encuentran inmersos como el medio ambiente u otros materiales para evitar la destrucción paulatina de los cuerpos metálicos de interés (Pancorbo, 2010). Los fenómenos de corrosión se pueden clasificar en cuatro categorías dependiendo del ambiente que rodea a los materiales, estos

son: marítimo, rural, industrial y urbano. A su vez, dentro de la corrosión en los ambientes urbanos la corrosión puede variar dependiendo del entorno específico, como las vías públicas, zonas residenciales, centros comerciales y centros médicos. Los centros médicos incluyen a los hospitales, centros de tratamiento ambulatorio, y centros de tratamientos de enfermedades crónicas entre otros. A pesar de que en estos lugares no se presentan elementos altamente corrosivos como los presentes en la industria petrolera o del papel, es necesario reducir los fenómenos de corrosión al máximo para evitar que los productos de corrosión puedan afectar las funciones de los materiales y equipos y de esta manera repercutir de forma negativa en los cuidados de los pacientes.

2.6 Técnicas instrumentales

2.6.1 Espectroscopia de Ultravioleta visible (UV-Vis).

El principio de esta técnica tiene su fundamento en la cantidad de radiación electromagnética que absorbe una sustancia determinada, dada por sus transiciones electrónicas. De esta manera, es una técnica esencial en el estudio de propiedades ópticas de semiconductores (Olsen, 1990).

2.6.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

FT-IR es una técnica precisa y rápida, ampliamente usada en estudios químicos ya que brinda información de las frecuencias de vibración los enlaces entre átomos, permitiendo así una identificación y/o ubicación molecular de la muestra (Skoog, West, & Holler, 2005). Asimismo,

gracias a las frecuencias de vibración y cambios de intensidad, la espectroscopia FTIR permite evaluar las interacciones moleculares presentes en una muestra determinada.

2.6.3 Espectroscopia de Emisión de Fluorescencia

Su fundamento está en la emisión fluorescente de la muestra analizada, es decir, la absorción de energía en forma de radiación electromagnética para posteriormente (tiempo corto) emitirla en una longitud de onda mayor a la que absorbió (Lacreu, Aramendía, Bonazzola, & Aldabe, 2004). Es decir, el proceso de emisión de fluorescencia se da inmediatamente después de la excitación de la molécula, debido a la relajación vibracional y el descenso al estado fundamental (Lakowicz, 2006).

2.6.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

TEM por sus siglas en inglés (*Transmission Electron Microscopy*) es una técnica que utiliza un haz de electrones los cuales atraviesan e interactúa con la muestra para de esta manera obtener información sobre un objeto, incluso amplificando la imagen obtenida de este hasta un millón de veces. Con esta técnica es posible analizar muestras a nivel nanométrico donde se obtengan imágenes que brinden información acerca de morfología y tamaño, e igualmente brinda entre sus características información estructural o análisis elemental del material estudiado. (Williams & Carter, 1996)

2.6.5 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La dispersión dinámica de luz o *Dynamic Light Scattering* (DLS) es una técnica de caracterización cada vez más importante en el campo de la nanotecnología, ya que brinda información sobre el tamaño, polidispersión, distribución, contribución y carga superficial de partículas en una solución coloidal en constante movimiento browniano (Berne & Pecora, 2000).

2.6.6 Ensayos electroquímicos

Para la realización de los ensayos electroquímicos existen diversos instrumentos que permiten la medición de estos, entre los cuales se encuentra el Potenciostato Galvanostato, el cual es un equipo ampliamente utilizado para controlar métodos y experimentos electroanalíticos mediante la utilización de una celda con 3 electrodos (Trabajo, referencia y auxiliar). Su uso se centra mayoritariamente en el estudio de reacciones Redox. El funcionamiento de este equipo se basa en un circuito eléctrico que a través de la celda anteriormente nombrada controla y/o mantiene el potencial del electrodo de trabajo, respecto al electrodo de referencia en un valor fijo o midiendo cambios en la corriente aplicada al sistema (Barrero Pérez et al., 2004). La diferencia de potencial viene dada por la doble capa eléctrica, la cual se genera por el contacto de un metal con un electrolito, y genera la interfase de separación creando una distribución de cargas. Esta doble capa eléctrica tiene gran importancia en cuanto al entendimiento de procesos cinéticos. Las técnicas de caracterización electroquímica incluyen un gran número de experimentos con los que se puede obtener información relacionada con la termodinámica y cinética de los procesos electroquímicos (Oviedo, Reinaudi, Garcia, & Leiva, 2016). Específicamente en el estudio de la corrosión de los materiales es común realizar tres experimentos de forma consecutiva: medición del potencial a

circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica y voltametría de barrido lineal, estos experimentos permiten tener información complementaria sobre aspectos termodinámicos y cinéticos de la corrosión electroquímica en medios acuosos.

- *Medición de potencial a circuito abierto (OCP)*: Es el potencial de un electrodo de trabajo en comparación con un electrodo de referencia cuando no se transmite o se aplica ninguna corriente sobre él.
- *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)*: Comúnmente utilizada para analizar entre las interfaces electrodo-electrolito, y donde también sus resultados son ajustados a modelos de circuitos equivalentes.
- *Voltametría de Barrido Lineal (LSV)*: Es una técnica que permite medir el valor de corriente mientras se realiza un “barrido” lineal del potencial sobre electrodo de trabajo, en comparación con el electrodo de referencia.

3 Estado del Arte

Con el paso del tiempo, se han estado implementando procesos que involucren el mejoramiento o prevención de la corrosión sobre instrumentos fabricados con acero al carbono, muchas de esas técnicas han empleado diferentes tipos de nanocompuestos para que dichos materiales presenten mayor resistencia a la corrosión (Hameed, Abd-Alhakeem, & Shehata, 2013).

Diferentes métodos de síntesis de nanocompuestos se han estudiado con el fin de lograr tamaños que permitan desarrollar y explorar todas las propiedades y beneficios que estos materiales presentan. Una metodología de síntesis está basada en microemulsiones, específicamente a través de Micelas Inversas (MI), donde gracias al efecto de confinamiento que se genera en los corazones polares, los materiales que se sintetizan allí, crecen en condiciones específicas de fluidez que favorecen los pequeños tamaños y la monodispersidad del producto. Es una metodología rápida viable y versátil, ya que, modificando variables como el solvente, surfactante, o temperatura, se pueden modular propiedades en los sistemas micelares, lo cual desemboca en aplicaciones específicas en diferentes áreas de la química, física y biología (Gutierrez *et al.*, 2014; Gutierrez, Alejandra Luna, Mariano Correa, Silber, & Darío Falcone, 2015).

De esta manera, se han buscado métodos que eviten la corrosión sobre el acero; siendo una de las alternativas más comunes generar un recubrimiento que actúe como “sacrificio”; ejemplo de ello son las nanopartículas presentadas en la investigación de Sharmila y colaboradores, donde usaron nanopartículas de óxido de cerio que actuaron como eficientes inhibidores anticorrosivos sobre acero dulce en medio ácido (Sharmila, Selvakumar, & Jeyasubramanian, 2013). Por otro lado, en su investigación, El-Mahdy y colaboradores destacan diferentes clases de óxidos, que se han convertido en atractivos inhibidores de corrosión por sus propiedades únicas, en su trabajo se centran en mezclas de óxidos de hierro (magnetita) debido a su bajo costo y a el cumplimiento de requisitos para ser material anticorrosivo. La magnetita nanoparticulada ha sido empleada como revestimiento anticorrosivo exhibiendo un mecanismo de inhibición el cual mostró un bloqueo en la superficie del acero (El-Mahdy, Atta, & Al-Lohedan, 2014). Sin embargo, en muchos casos las nanopartículas sirven como soporte junto con diferentes revestimientos que se pueden fabricar, esto para hacerlos mucho más funcionales y de igual manera lograr una resistencia a la corrosión

del acero recubierto. Ejemplo de ello es la síntesis de nanopartículas SiO_2 , Zn, Fe_2O_3 y arcilla en revestimientos epoxi, las cuales tienen un papel benéfico para mejorar la resistencia a la corrosión del acero (Shi, Nguyen, Suo, Liu, & Avci, 2009). De igual manera, la incorporación de nanopartículas en sistemas sol-gel brinda protección contra la corrosión, como se observó en el estudio presentado por Zheludkevich y colaboradores donde sintetizaron nanopartículas de ZrO_2 , las cuales aumentaron la protección contra la corrosión sobre acero, debido a que el recubrimiento obtenido mediante el método sol-gel por sí solo no brindó una capa densa contra agentes corrosivos, por esto fue necesario un dopaje con las nanopartículas para mejorar las propiedades de protección contra esta afección (Zheludkevich, Salvado, & Ferreira, 2005). Por otra parte, no solo la incorporación, sino también la modificación de sustancias puede emplear nanopartículas, como el estudio electroquímico de sustratos de acero galvanizado tratado con soluciones de bis-[trietoxisililpropil] tetrasulfuro de silano (BTESPT) modificados con nanopartículas de SiO_2 o CeO_2 activadas con iones cerio. En el estudio se determinó que las nanopartículas refuerzan las propiedades que presentan las películas de silano y que en el conjunto de BTESPT/NPs reducen la actividad corrosiva, mostrando resultados eficaces en su reporte (Montemor & Ferreira, 2007).

Teniendo en cuenta las anteriores investigaciones, los óxidos han sido considerados compuestos con buenas propiedades anticorrosivas. En este sentido, el óxido de zinc es considerado como uno de los semiconductores con mejores propiedades que existen en el mercado, con diferentes propiedades benéficas en varios campos de la ciencia, por ello la síntesis de este tipo de nanomateriales con diferentes formas y tamaños requiere del esfuerzo y colaboración de múltiples científicos. En la investigación de S. Ajin Sundar y N. Joseph John en 2016, se presenta una síntesis de nanopartículas de óxido de zinc dopadas y no dopadas con manganeso mediante un método húmedo, en donde se obtuvieron tamaños de 30 nm, estas fueron caracterizadas mediante diversas

técnicas como UV-Vis, FTIR, SEM, y EDX; este trabajo contó con el esfuerzo de varios investigadores que optaron por converger en una misma línea de investigación (Sundar & John, 2016). El uso de diferentes sustancias como por ejemplo las inorgánicas para la síntesis de nanopartículas de ZnO también ha sido ampliamente aplicado, una muestra es el trabajo realizado por Arora y colaboradores, en su investigación “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles”, en la cual utilizaron el $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ y amonio, a través de un método de precipitación, igualmente realizaron una caracterización con diversas técnicas como difracción de rayos X, SEM, análisis termogravimétrico, entre otros (Arora *et al.*, 2014). Existen diferentes métodos para sintetizar este tipo de compuestos, como se reporta en un trabajo basado en síntesis “verde” o amigable con el ambiente. En este caso en particular utilizaron el extracto acuoso de un alga marina para la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc, la *Sargassum muticum*; este método es una ruta simple, económica, que además no afecta el medio ambiente. Los autores encontraron tamaños entre 30 y 57 nm, y fueron caracterizadas por FTIR, UV-Vis y FESEM (Azizi, Ahmad, Namvar, & Mohamad, 2014). Con el fin de conocer resultados de corrosión, a continuación, se presentan algunos reportes con datos como velocidades de corrosión, impedancia y potencial a circuito abierto en el cual se hayan usado nanopartículas de óxido de zinc o compuestos orgánicos.

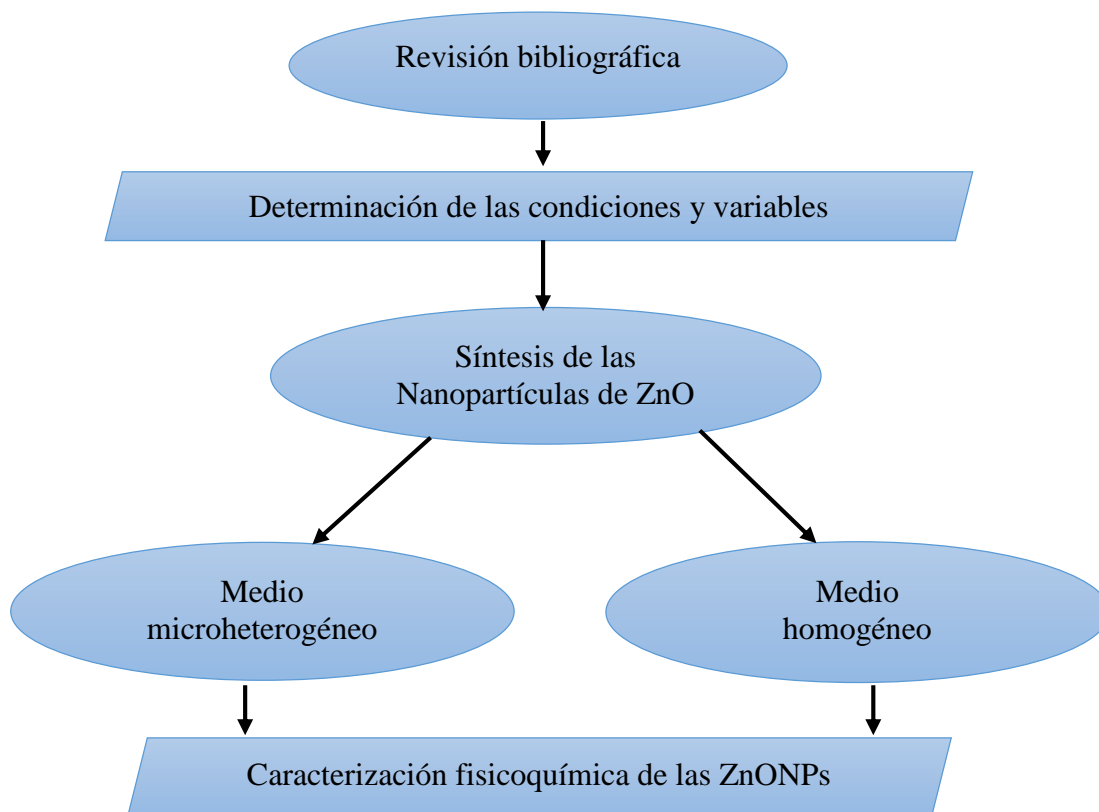
Tabla 1. Compuestos usados como material anticorrosivo

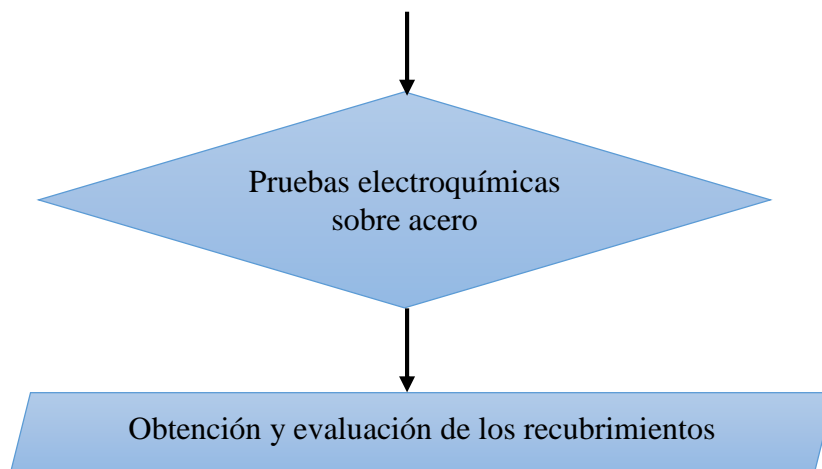
Muestra	Tipo de deposición	Resultados	Referencia
ZnONPs	Inmersión de acero por tiempos de hasta 24 horas	OCP vs Ag/AgCl (24h): -0.66 V EIS(24h) Z': 1400 Ω/cm^2	(Rostami, Rasouli, Ramezanzadeh, & Askari, 2014)
Co dopado con ZnONPs		OCP vs Ag/AgCl (24h): -0.65 V EIS(24h) Z': 1800 Ω/cm^2	

Ácido Adípico	Inmersión 5 minutos	OCP vs SEC: -0.70 V EIS Z': 4300 Ω/cm^2	(Rajendran <i>et al.</i> , 2012)
ZnONPs	Sumergido en resina epoxi y posteriormente se agregó el polvo ZnO	Velocidad de corrosión: mm/año Sin NPs: -1.92E-03 Con 3% p ZnONPs: 1.6E-03	(Hasnidawani <i>et al.</i> , 2017)
Ni-P dopadas con ZnONPs	Irradiación ultrasónica	OCP vs SEC: -0.273 V EIS Z': 10.75 Ω/cm^2	(Sharifalhoseini & Entezari, 2015)

4 Metodología

DISEÑO METODOLÓGICO REALIZADO EN EL DESARROLLO DEL PROYECTO





4.1 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados en este proyecto fueron suministrados por el Grupo de Investigación en Bioquímica y microbiología GIBIM, de grado analítico y HPLC que se enuncian en el APÉNDICE A.

4.2 Síntesis en medio microheterogéneo

Las Micelas Inversas se formaron mediante la dilución del surfactante bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) en un solvente no polar como hexano a una concentración de 0.1 M, concentración en la cual se conoce que el surfactante está formando los nanoreactores. El procedimiento consiste básicamente en la unión de dos soluciones micelares (A y B); la solución micelar A consistió en 3 mL de hexano/AOT con 54 μL de $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2$ 0.1 M previamente preparado en etanol bajo reflujo durante 1.5 horas, la solución micelar B consistió en hexano/AOT,

pero con 54 μL de NaOH 0.3 M, quedando bajo estas condiciones una relación molar $W_s=10$ en cada una de las soluciones. Para la determinación de las mejores condiciones en dicha síntesis se varió el tiempo de agitación tanto de los precursores por separados, como la mezcla de los mismos. Bajo estas condiciones, se determinó como el mejor tiempo de agitación 1 minuto, ya que después de este tiempo, no había cambios significativos en la producción de NPs. Después del minuto de agitación por separado, se mezclaron los sistemas A y B, y debido al movimiento browniano que experimentan en el seno de la solución, las mismas chocan y como consecuencia se generan interacciones efectivas micela-micela (a través de las colas del surfactante) en las cuales, se da el intercambio de reactantes, y de esta manera se llevó a cabo la reacción de hidrolisis en un espacio limitado (< 10 nm), generando una solución coloidal transparente de nanopartículas de ZnO como se observa en la Figura 3.



Figura 3. Solución coloidal de ZnONPs obtenidas por medio de micelas inversas a un $W_s=10$.

4.3 Síntesis en medio homogéneo

Se dispusieron 50 mL de etanol en calentamiento, cuando alcanzó su punto de ebullición se agregaron 1.10 g (5 mmol) de $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, posteriormente la solución se dispuso en un

montaje de reflujo bajo agitación magnética, a una temperatura que no sobrepasara los 70 °C durante 1.5 horas, quedando transparente la solución. Consecutivamente, se dejó enfriar el acetato de zinc a 0 °C y se evaporó el solvente. Por otra parte, se disolvieron 0.26 g de NaOH (6.5 mmol) en 50 mL de etanol. A continuación, se tomó la solución de NaOH y se agregó gota a gota al sólido de acetato de zinc obtenido, manteniendo una agitación constante y cuidando que la temperatura estuviera en 10 °C para llevar a cabo la hidrólisis. Finalmente, se obtuvo una solución de nanopartículas (blanca) como se evidencia en la Figura 4 la cual posteriormente se evaporó y se secó en una mufla a 600 °C durante 2 horas.



Figura 4. Solución ZnONPs obtenidas por medio homogéneo.

Puesto que se observó una gran influencia de la temperatura sobre el tamaño, fue necesario mantener a temperatura (0 °C) las nanopartículas almacenadas en la nevera. Se observó que a temperaturas altas o temperatura ambiente la formación de partículas mayores a 100 nm y con índices altos de polidispersidad.

4.4 Preparación de las probetas (Acero al carbono)

Se usó una barra de acero al carbono SAE 1020 de 12 mm de diámetro como material a recubrir, esta se cortó en cilindros de 7.5 cm de longitud para construir los electrodos de trabajo. En una de las superficies planas de la barra se soldó un cable de cobre para realizar el contacto eléctrico, y la cara opuesta de la barra se desbastó para obtener una superficie con rugosidad homogénea, como se muestra en la Figura 5, esto se realizó a través de lijas, desde la N° 80 hasta la N° 600; finalmente la suciedad resultante sobre la superficie se trató con agua y alcohol en un baño de ultrasonido.

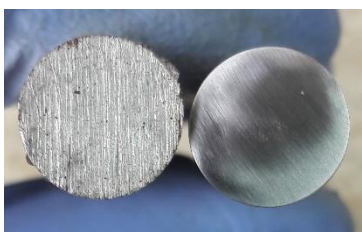


Figura 5. Acero al carbono antes y después de desbastar.

Los ensayos de adhesión de nanopartículas sobre el acero se realizaron en:

1. Inmersión directa del acero al carbono en soluciones de compuestos orgánicos y nanopartículas.
2. Electrodeposición de los recubrimientos mediante dos pasos consecutivos: primero se obtuvo la monocapa autoensamblada de polietilenimina (PEI) al 1% usada como *linker* mediante un proceso de electrodeposición potencioestática en solución de la misma durante 1 hora a -850 mV en agitación magnética continua a 750 rpm, y/o seguidamente la capa de nanopartículas de óxido de zinc mediante electrodeposición por el método potencioestático, las nanopartículas depositadas tienen previamente un *capping* de cargas positiva brindado

por la Polietilenimina (PEI) con el fin de aumentar la carga catiónica superficial ya que las mismas poseen una capa parcial negativa por la densidad de oxígeno en su estructura, se realizó en la mismas condiciones de electrodeposición.

3. Electrodeposición de nanopartículas por el método galvanostático a una densidad de corriente de 5 mA durante media hora a -850 mV vs Ag/AgCl, en agitación magnética a 750 rpm

Se utilizó una celda constituida por 3 electrodos: trabajo (acero al carbono), auxiliar (Pt) y referencia (Ag/AgCl), conectados al equipo Potenciostato-Galvanostato Autolab 302 mostrado en la *Figura 6*.

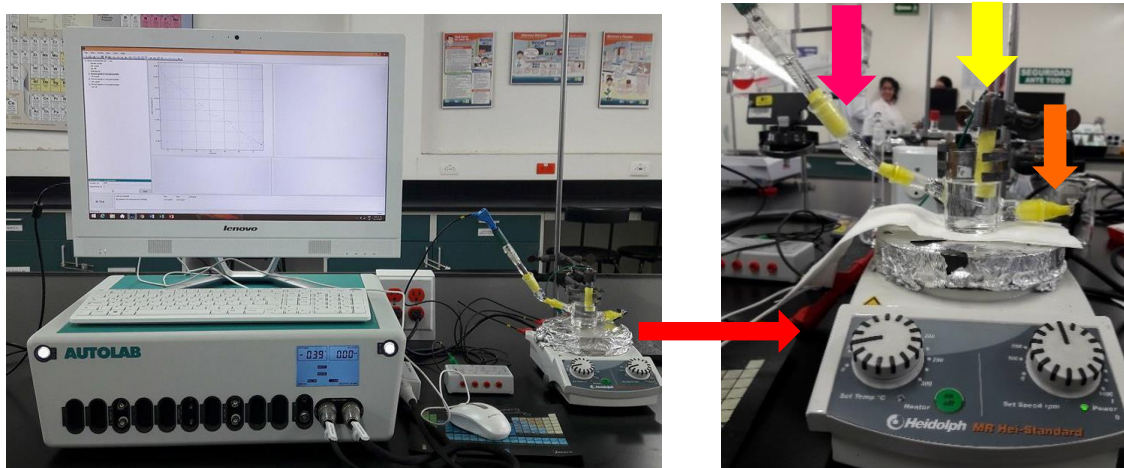


Figura 6. Montaje experimental de la celda electroquímica conectada al Potenciostato-Galvanostato. Electrodo de referencia (Fucsia), electrodo de trabajo (amarillo) y electrodo auxiliar (naranja).

En la *Figura 6* se puede observar la celda electroquímica, donde el electrodo de trabajo siempre estuvo ubicado a 0.5 cm del capilar de *luggin* donde se encontraba el electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Para definir los parámetros electroquímicos del proceso de electrodeposición se realizaron voltametrías cíclicas de barrido y cronoamperometrías.

La evaluación de la calidad del recubrimiento se realizó mediante las siguientes técnicas electroquímicas:

- **Potencial a circuito abierto (OCP):** Se realizó la lectura de potencial durante 60 minutos tal como lo establece la norma ASTM G3 (“Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing 1,” 2004).
- **Espectroscopia de impedancia electroquímica:** Las condiciones fueron: ΔV 10 mV y el barrido de frecuencia de 10 KHz a 0.01 Hz.
- **Curva de Polarización lineal:** Para la realización de las Curvas de polarización lineal y posterior cálculo de la velocidad de corrosión y los cambios en el mecanismo de la reacción anódica se realizó Voltametría de Barrido Lineal anódica desde -30 mV vs OCP hasta \pm 300 mV vs OCP. El barrido se limitó al estudio de la rama anódica o zona de oxidación ya que el objetivo era analizar la variación en la respuesta de la oxidación del metal con la aplicación del recubrimiento.

5 Resultados y Discusión

Inicialmente se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de las nanopartículas obtenidas por las diferentes metodologías por separado, e inmediatamente se relaciona la información de los análisis electroquímicos realizados en conjunto, donde de esta manera se realizó una comparación completa del recubrimiento mejor depositado sobre el acero y sus estudios corrosivos.

Metodología en Medio Microheterogéneo: Micelas Inversas

El sistema micelar de ZnONPs en AOT/hexano fue sometido a distintos procesos espectroscópicos, microscópicos y de dispersión. Como primer paso, se evaluaron sus propiedades ópticas mediante el UV-vis mostrado en *Figura 7*.

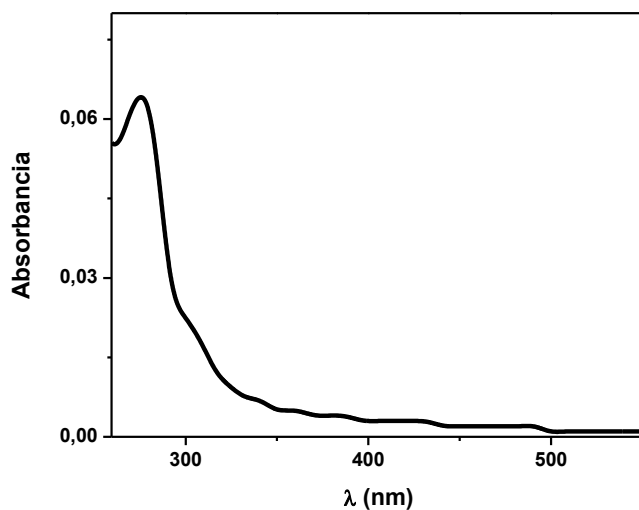


Figura 7. Espectro UV-vis del sistema de ZnO en Hx/AOT

En la Figura 7 se aprecia el espectro ultravioleta visible de las ZnONPs ($W_s=10$) usando como blanco una solución de Hexano/AOT encapsulando Agua/Etanol a la misma relación molar (ya que los precursores se encontraban disueltos en dichos solventes). Como lo indica la Figura 7, las nanopartículas presentan un máximo de absorción a 276 nm. Existen otros estudios en donde el máximo de absorción de ZnONPs se presenta en zonas de menor energía, lo cual indica para este estudio un corrimiento hipsocrómico, revelando inicialmente un tamaño reducido de las nanopartículas como se presenta en el trabajo de (Montejo-mesa, Autié-castro, & Cavalcante, 2018).

Con el fin de evaluar continuar la confirmación del tamaño de nanopartículas se realizó un análisis por DLS. En la Tabla 2 y Figura 8, se muestran los valores promedio de los diámetros hidrodinámicos obtenidos de la solución coloidal.

Tabla 2. Datos obtenidos por DLS de las ZnONPs en Hexano/AOT a una relación molar de $W_s=10$

# Medición	PdI	Tamaño (nm)	σ
Medida 1	0.4	3.4	± 0.3
Medida 2	0.3	3.7	± 0.4
Medida 3	0.3	4.2	± 0.3
Medida 4	0.4	3.5	± 0.5
Promedio		3.7	

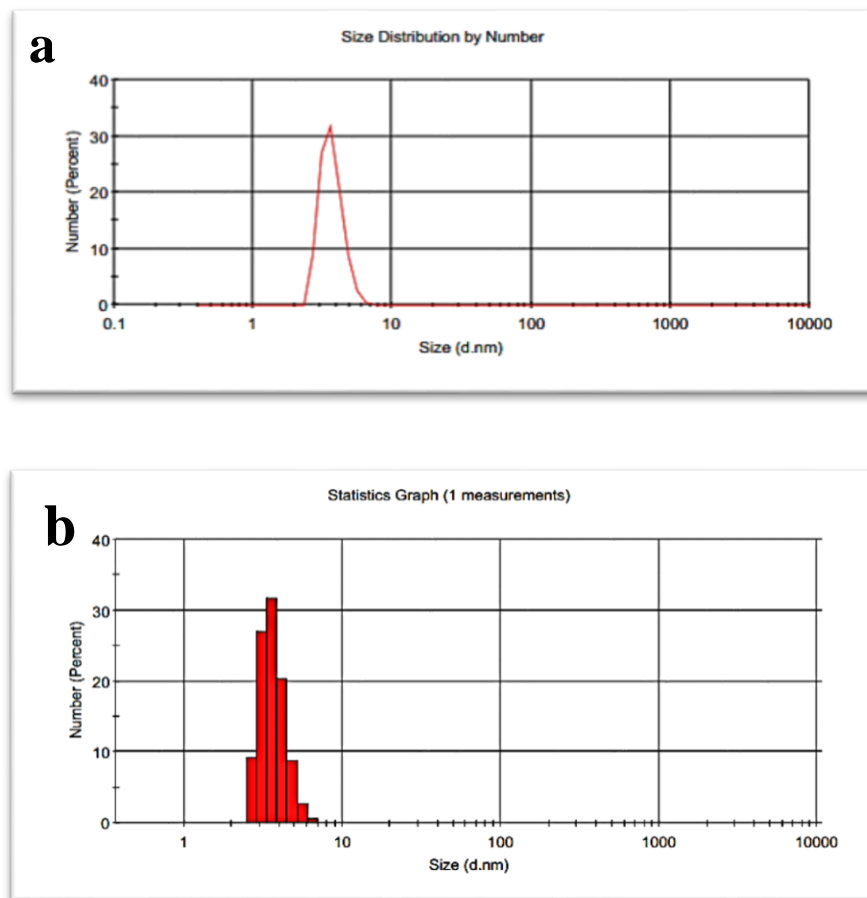


Figura 8. ZnONPs obtenidas por medio de Micelas Inversas (a) Diámetro hidrodinámico (b) Histograma de medidas.

Basados en los datos obtenidos en la Figura 8 se tuvo una idea inicial del tamaño de partícula sintetizado, donde los datos obtenidos muestran un promedio de diámetro de 3,7 nm y una alta monodispersidad, tal cual se observa en la Figura 8b. Para analizar las interacciones moleculares existentes entre la superficie de las nanopartículas y el surfactante que las estabiliza, se realizaron medidas de espectroscopia infrarroja, Figura 9.

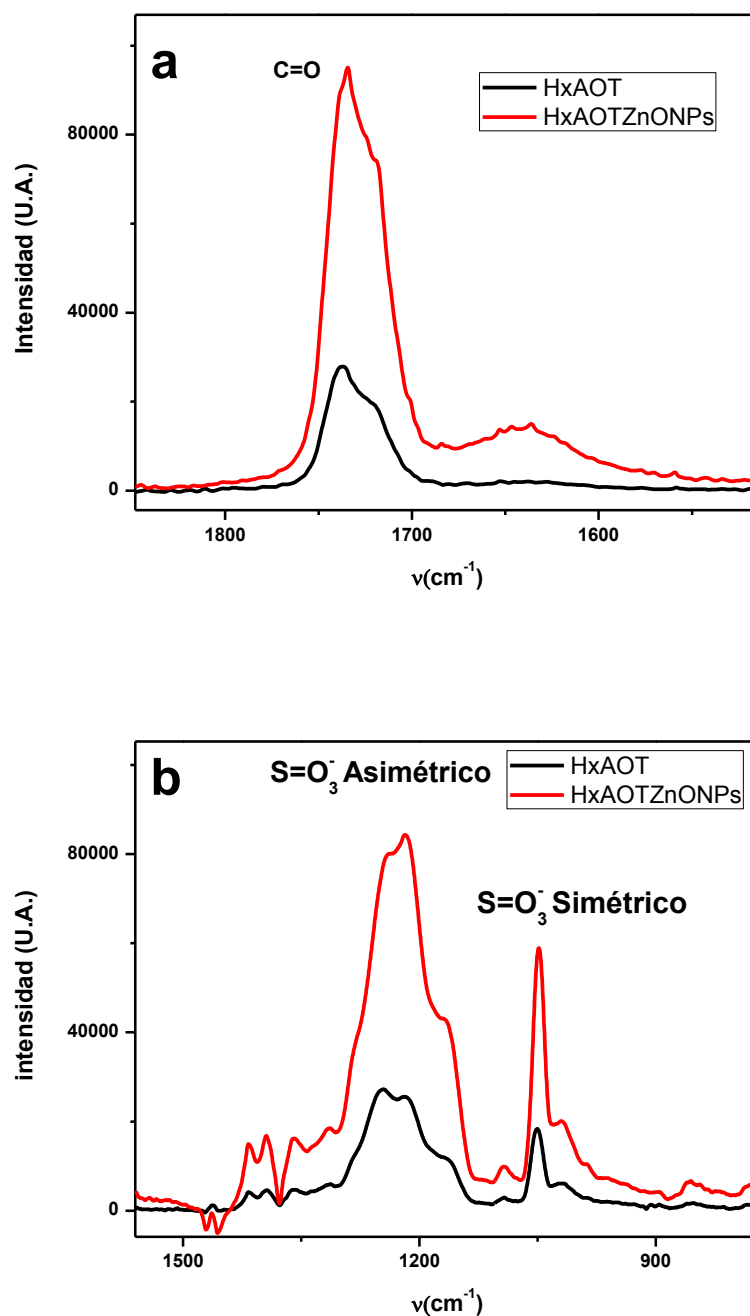


Figura 9. Espectro Infrarrojo del sistema de ZnO en Hexano/AOT (línea roja) y blanco de Hexano/AOT (línea negra) a) estiramiento del carbonilo C=O del AOT b) estiramiento asimétrico y simétrico del grupo SO₃⁻ del AOT.

En la Figura 9a y 9b se puede observar una modificación de las intensidades, la forma y frecuencia de los espectros, lo que sugiere que la superficie ZnO presenta una fuerte interacción con la cabeza polar del surfactante AOT. Se generaron cambios en la forma de los picos, e incluso en la frecuencia del rango $1350\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ del estiramiento asimétrico del SO_3^- , esta zona se atribuye a la interacción del SO_3^- con el contraión Na^+ (línea negra). Esta división en el espectro experimenta un cambio de aproximadamente 6 cm^{-1} , es decir, esto sugiere un desplazamiento del contraión Na^+ por inserción del ZnO. De igual manera se experimentaron cambios en la zona de menor energía, entre los $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento simétrico del SO_3^- , y en la zona de los 1735 cm^{-1} correspondiente al $\text{C}=\text{O}$, lo que sugiere que las nanopartículas están interactuando con todas las partes de la zona polar del tensoactivo.

Por otra parte, es bien conocido que una de las principales características del ZnO nanoparticulado es la emisión de fluorescencia, en este sentido, se presenta a continuación el espectro obtenido excitando a diferentes longitudes de onda Figura 10.

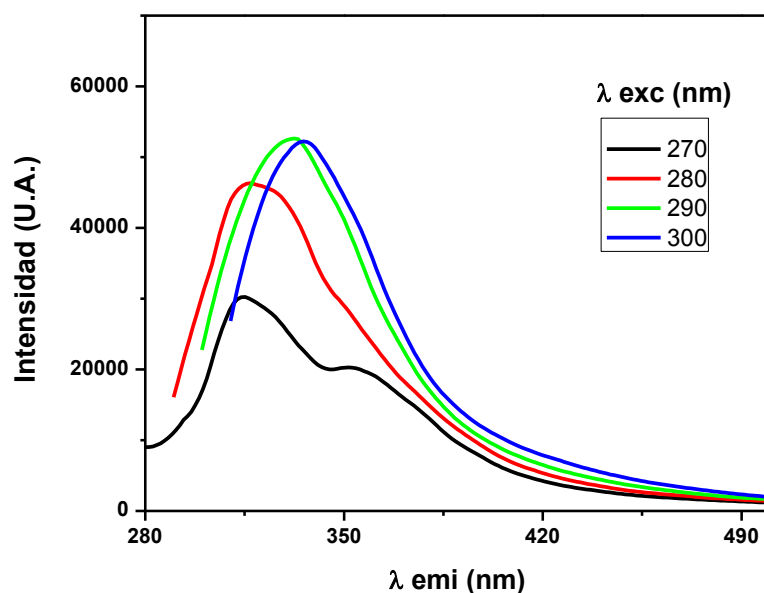


Figura 10. Espectro de emisión de fluorescencia del sistema de ZnO en Hexano/AOT a diferentes longitudes de onda de excitación.

En la Figura 10 se puede analizar que la mayor intensidad de emisión de fluorescencia se da cuando se excita a $\lambda_{exc}=290$ nm correspondiente a $\lambda_{emi} = 332$ nm, sin embargo, como se puede observar en la figura anterior, la longitud de onda de emisión de los espectros es similar en todos los casos, con un desplazamiento batocrómico no mayor a 15 nm.

Dicho grafico sugiere que las nanopartículas sintetizadas son altamente monodispersas ya que enmarcados en la espectroscopia de nanopartículas semiconductoras, la emisión de fluorescencia viene condicionada por el tamaño de partícula, con una relación directamente proporcional (tamaño $\propto \lambda_{máximo\ emisión}$). Teniendo esto en cuenta, las propiedades ópticas obtenidas por absorción y emisión en estado estacionario concuerdan con lo obtenido por DLS.

Esta capacidad para formar estas pequeñas especies monodispersas viene dada por el espacio limitado de las micelas cuando tiene lugar la reacción, con áreas menores a 10 nm.

Asimismo, con el fin de comprobar la morfología de las nanopartículas se realizó microscopia electrónica de Transmisión (TEM), tal como lo muestra la Figura 11.

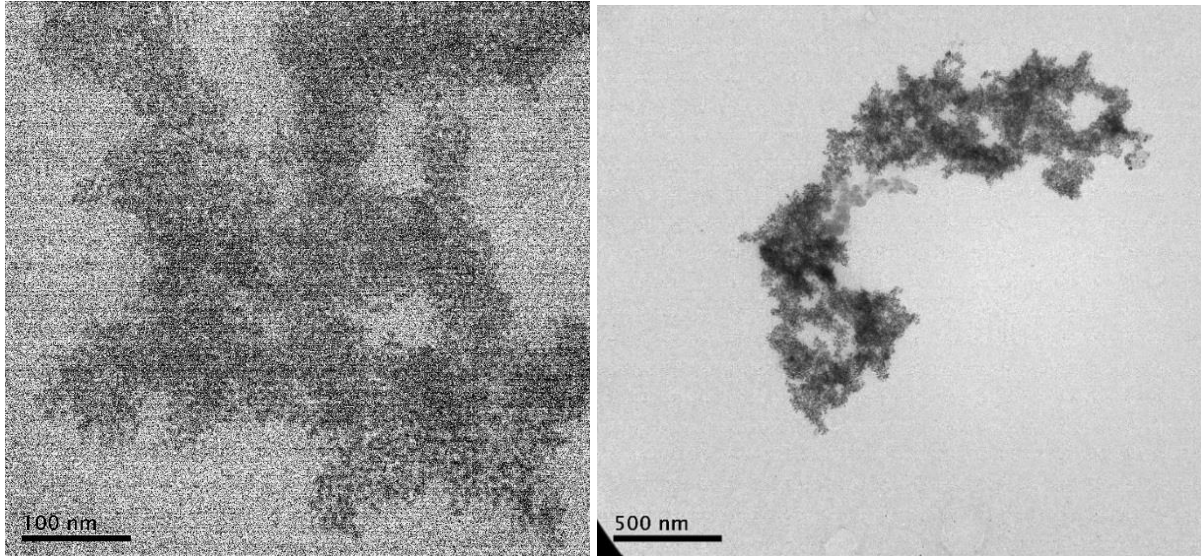


Figura 11. Micrografías TEM de ZnONPs obtenidas a través de Micelas Inversas a $W_s=10$.

Tal como se observa en la figura anterior, las nanopartículas sintetizadas en micelas inversas poseen una morfología esférica, son independientes unas de otras y altamente monodispersas, con tamaños que corresponden a los obtenidos por DLS. Cabe mencionar que debido a la resolución del microscopio en el que midieron las muestras, las nanopartículas no pudieron ser observadas en detalle atómico, para esto es necesario un microscopio TEM de alta resolución (HRTEM).

Metodología en Medio Homogéneo

De igual manera a lo reportado en el sistema micelar, las primeras medidas en realizar bajo esta metodología, consistió en las medidas ópticas de UV-vis, FTIR, DLS, TEM y emisión.

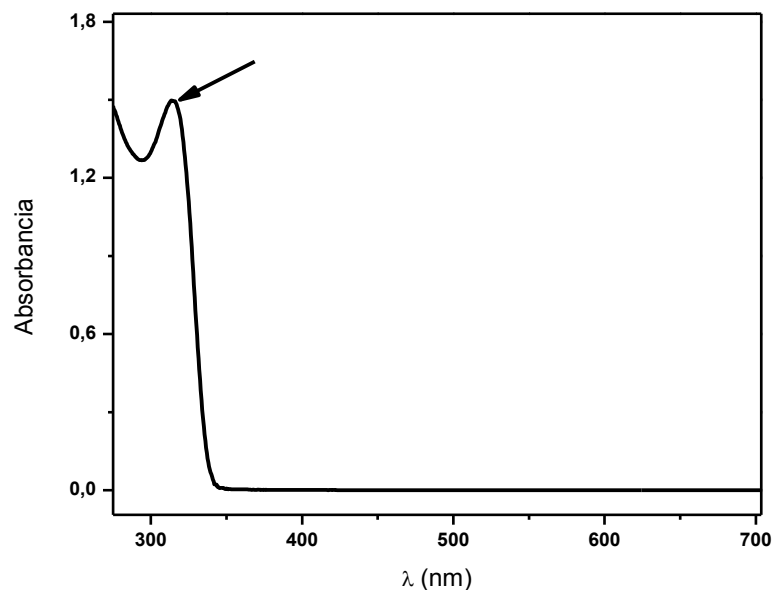


Figura 12. Espectro UV-vis del sistema de ZnO en Etanol.

Como se puede observar en la Figura 12, la banda de máxima absorción de las nanopartículas de ZnO se presentó a los 315 nm, es decir, las nanopartículas absorben en la región de mayor longitud de onda y con una banda más intensa debido a la alta concentración de especies en solución. Asimismo, el máximo de absorción es un poco más rojo del espectro (menor energía), lo que podría sugerir nanopartículas de mayor tamaño.

Tabla 3. Datos DLS del sistema de nanopartículas de ZnO obtenidas por la metodología en medio homogéneo.

# Medición	PdI	Tamaño (nm)	σ
Medida 1	0.6	38.8	± 28.7
Medida 2	0.5	48.7	± 16.1
Medida 3	0.6	21.8	± 28.8

Medida 4 0.6 99.2 ± 25.9

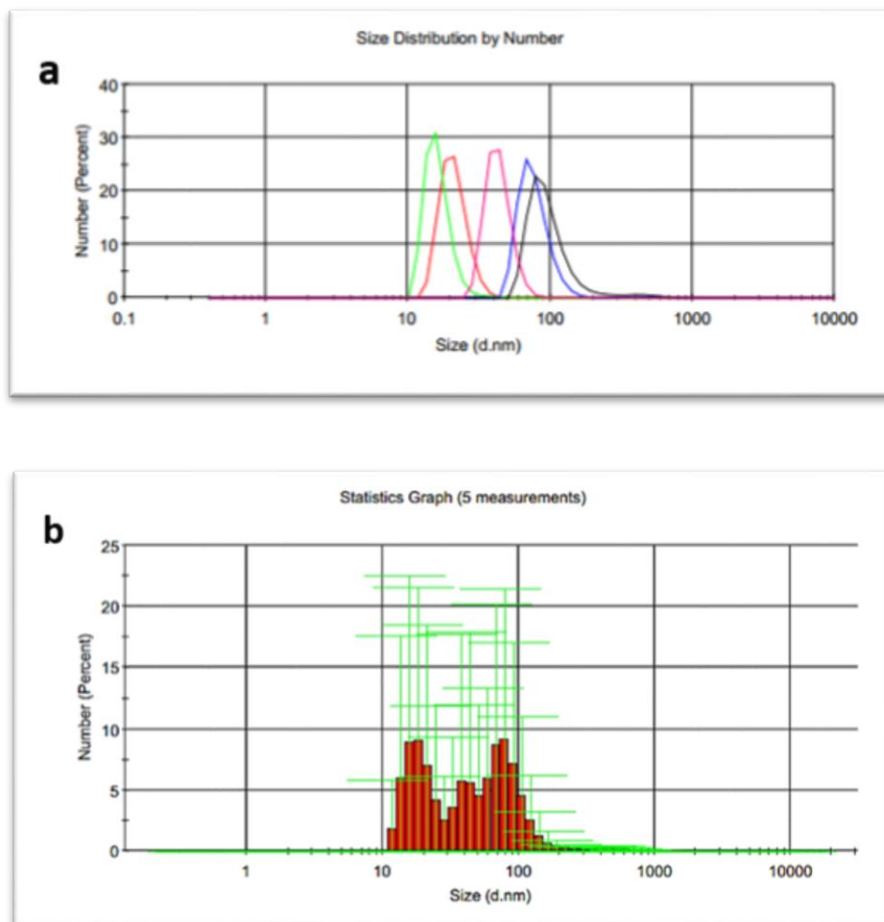


Figura 13. ZnONPs obtenidas por metodología en medio homogéneo (a) Diámetro hidrodinámico (b) Histograma de medidas.

De acuerdo a la información obtenida, se considera que no existe un tamaño promedio de nanopartícula, sino que, por el contrario, se obtuvieron diferentes tamaños que se encuentran aproximadamente entre los 20 y 100 nm, con un índice de polidispersidad de tamaños que se muestra en la Figura 13b.

Se analizó la muestra de ZnONPs y la del precursor (APÉNDICE C), por espectroscopia FT-IR como se muestra en la Figura 14.

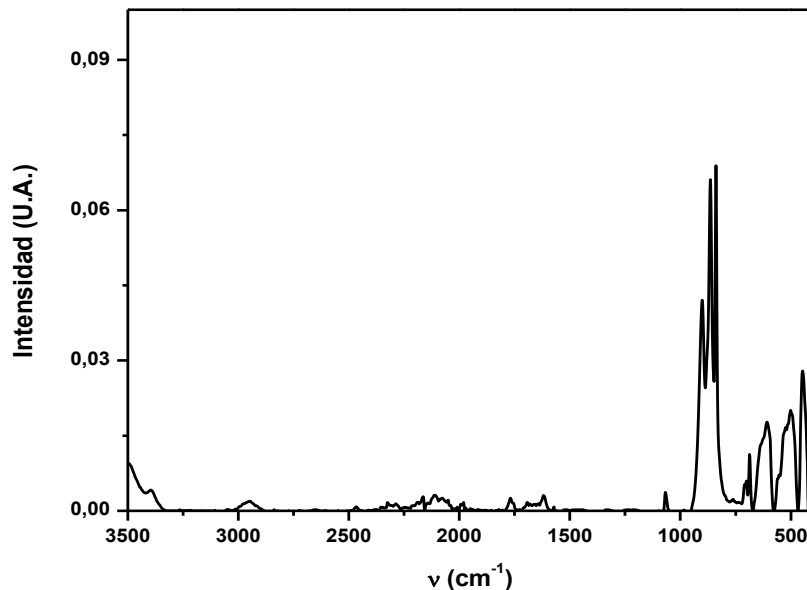


Figura 14. Espectro IR del sistema de ZnONPs en medio homogéneo y calcinado a 600 °C.

La señal característica de la formación de ZnO nanoparticulado se encuentra ubicado en el infrarrojo lejano, correspondiente a la vibración de valencia entre el Zn-O, en 434 cm⁻¹. Aparecen señales de apreciable intensidad en 835 y 909 cm⁻¹, correspondientes a estiramientos simétricos entre la molécula O-C=O, posiblemente por residuos del precursor de acetato de zinc. Se presentaron señales menos intensas en el infrarrojo medio.

A continuación, se sigue con el fenómeno de emisión de fluorescencia para las nanopartículas de mayor tamaño, presentado en la Figura 15.

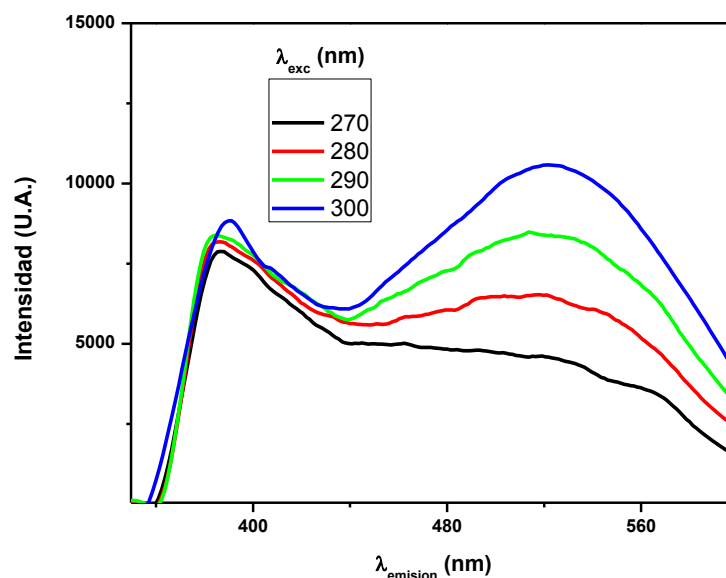


Figura 15. Espectro de emisión de fluorescencia del sistema de ZnO en medio homogéneo a diferentes longitudes de onda de excitación.

Tal como se observa en la Figura 15, el espectro de fluorescencia arroja diferentes emisiones a medida que se modifica a la longitud de onda de excitación, esto sugiere diferentes poblaciones de tamaños y formas. Las NPs presentan su emisión en un rango bastante alto en comparación con la longitud de onda excitación aplicada. Asimismo, si comparamos estos espectros con los obtenidos por la metodología anterior, es posible observar como la emisión de las NPs pequeñas se da a mayor energía y más intensa.

Finalizando con la caracterización fisicoquímica, la Figura 16 brindó información microscópica de las nanopartículas.

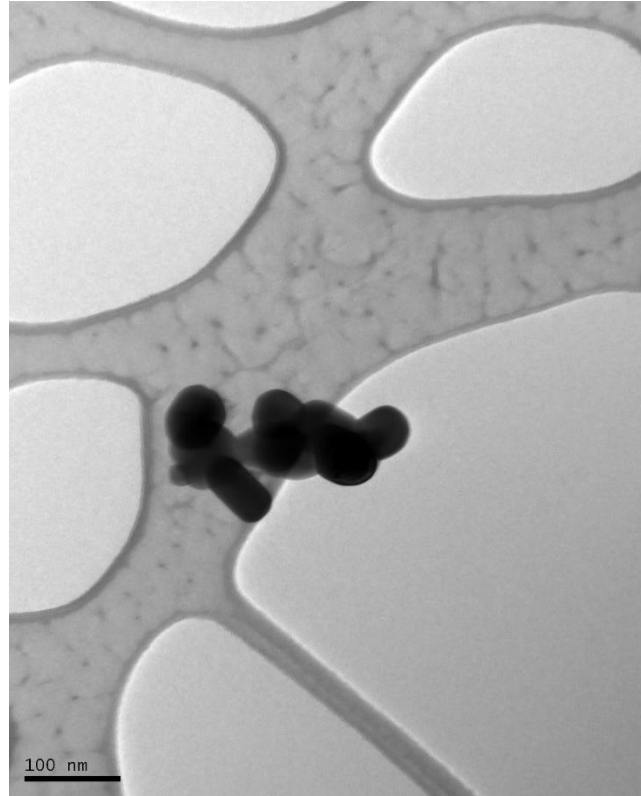


Figura 16. Micrografía TEM de ZnONPs obtenidas por la metodología en medio homogéneo.

La figura anterior muestra NPs, esféricas, rodillos y algunas sin morfología definida, embebidas en la matriz carbonada de la rejilla, lo que sugiere, que esta metodología no genera uniformidad en el producto final.

ENSAYOS DE CORROSIÓN

Con el propósito de evaluar el efecto del recubrimiento de las NPs sobre sus propiedades electroquímicas se realizó un estudio del comportamiento del acero sin modificar. Inicialmente, se analizó el equilibrio termodinámico del electrodo cuando no circulaba corriente sobre él, se realizó una medida de potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) en una solución estéril

de cloruro de sodio al 0,9% p/v (solución salina o suero fisiológico), la cual tiene un rango aproximado de pH entre 4.5 - 7.0.

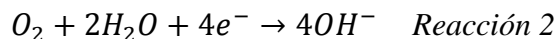
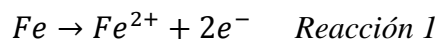
Una vez transcurridos los 60 minutos de medición, el OCP se estabilizó en un valor de -511 mV vs Ag/AgCl. Este potencial, conocido como el potencial de equilibrio o potencial de celda (E_{cell}), se relaciona con el equilibrio termodinámico de las posibles reacciones electroquímicas que pueden ocurrir en la superficie del electrodo:

$$E_{cell} = E_{catodo} - E_{anodo} \quad \text{Ecuación 1}$$

A su vez los potenciales de las reacciones anódicas y catódicas dependen de la variación de la energía libre de Gibbs para las reacciones correspondientes (ΔG):

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción y F la constante de Faraday. Conforme a lo anterior, se estableció que a dicho potencial se encontraban en equilibrio la reacción de disolución del hierro para la formación de Fe^{2+} (reacción anódica) con la reducción del oxígeno disuelto en la solución (reacción catódica), la ocurrencia de dicha reacción se corrobora al estudiar el diagrama de Pourbaix del hierro en soluciones acuosas (APÉNDICE D). Las reacciones presentes son:



En esta condición el acero presentará corrosión generalizada donde ocurrirá un desgaste homogéneo de toda la superficie.

Siguiendo con las pruebas sobre el acero sin recubrimiento se midió la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), técnica no destructiva que además permite diferenciar los procesos que ocurrieron sobre la superficie. En este ensayo se aplica una perturbación del potencial de equilibrio, a pequeños sobrepotenciales anódicos y catódicos, donde la perturbación es modulada por una onda sinusoidal de frecuencia variable. En la Figura 17 se muestra el diagrama de Nyquist, donde los ejes corresponden a la componente real (eje x), relacionado con los procesos resistivos y a la componente imaginaria (eje y) relacionado con los procesos capacitivos de la impedancia del sistema. En este diagrama de Nyquist, los primeros puntos corresponden a la respuesta registrada a alta frecuencia y los últimos puntos corresponden a la respuesta a baja frecuencia.

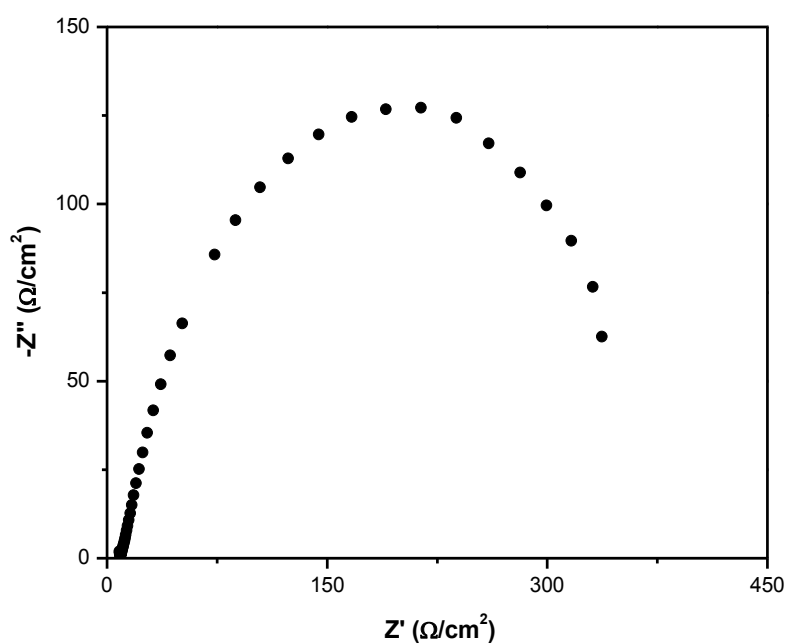


Figura 17. Diagrama de Nyquist de acero desnudo desde 10 KHz hasta 0,01 Hz.

Como se observa en la Figura 17, la respuesta del electrodo presenta forma de semicírculo, donde el desplazamiento que se observa en el eje x para el inicio del semicírculo se interpreta como una respuesta resistiva sin acumulación de cargas, esto se relaciona con la resistencia que presenta el electrolito al movimiento iónico con un valor aproximado de $9 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. La proyección en el eje imaginario del punto máximo del semicírculo se relaciona con la mayor acumulación de carga en la superficie del electrodo, considerando que en la superficie del acero sin recubrimiento solo se presenta acumulación de cargas como producto de la formación de la doble capa eléctrica (C_{dl}) este valor de impedancia dependería de C_{dl} de acuerdo con la ecuación 3:

$$Z''_{max} = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}} \quad \text{Ecuación 3}$$

La capacitancia (dada por el eje comúnmente llamado “imaginario” $-Z''$ (Ω/cm^2)) medida de $129 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ viene dada por la capacitancia de la doble capa eléctrica, la cual se calculó mediante la ecuación 3, dando como resultado $C_{dl}=0.2$ Faradios, y la resistencia mostrada (dada por el eje “real” Z' (Ω/cm^2)) viene dada por la resistencia a la transferencia de carga de los $2 e^-$ enunciados en la reacción 1, con un valor de $387 \Omega/\text{cm}^2$, valor que se calcula mediante la proyección del semicírculo menos la resistencia del electrolito. El circuito equivalente del anterior sistema se enuncia en la Figura 18.

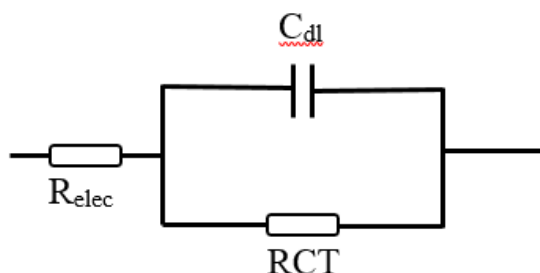


Figura 18. Circuito equivalente del sistema de EIS de acero sin recubrimiento.

Finalizando con los ensayos de corrosión sobre la probeta (acero al carbono) sin ningún tipo de modificación se realizó la curva de voltametría de barrido lineal (LSV por sus siglas en inglés) anódica desde -30 mV vs OCP hasta -300 mV vs OCP. Se realizó solo la parte anódica con el fin de que una vez depositado un recubrimiento sobre el acero no existiera la reacción catódica de la evolución de hidrógeno, la cual, posiblemente afectara la estabilidad del recubrimiento e hiciera que este se desprendiera.

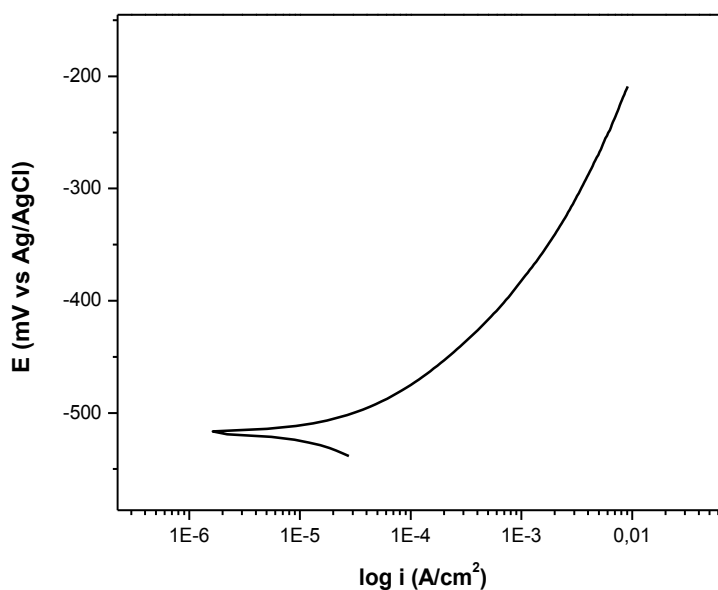


Figura 19. LSV del acero al carbono desnudo desde -30 mV vs OCP hasta -300 mV vs OCP a una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La curva de polarización lineal permitió el cálculo de la E_{corr} (potencial de corrosión, potencial donde la densidad de corriente pasa de ser catódica a anódica) correspondiente a -517 mV vs Ag/AgCl, densidad de corriente de corrosión, i_0 , igual a $3,91\cdot\text{E}-05 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, pendiente anódica β_a igual a $88 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, y finalmente la velocidad de corrosión estimada en $0,45 \text{ mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para el acero al carbono SAE 1020. De acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer, la pendiente de Tafel se

puede relacionar con el número de electrones transferidos, cuando el proceso se encuentra controlado por la cinética de la ecuación 4:

$$b_a = 2.303 * \frac{RT}{\beta nF} \quad \text{Ecuación 4}$$

Sustituyendo el valor de las constantes y los dos electrones transferidos en la reacción de oxidación del hierro se tiene que la pendiente de Tafel teórica es de $59 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. La diferencia entre el valor teórico y el experimental se puede interpretar como una disminución en la velocidad de transferencia de carga que se asocia con las fases presentes en la superficie del acero.

Los cálculos de cada uno de los términos enunciados anteriormente se obtuvieron por curvas potenciodinámicas, en las cuales se aplicó el método de intersección o el método de la pendiente de Tafel. Se realizaron hallando la pendiente de tafel anódica y la velocidad de corrosión se calculó en base a datos experimentales reportados (Roberge, 1998). Un ejemplo de cálculo de las pendientes de Tafel anódicas se encuentra en el *APÉNDICE E*.

Para la deposición del recubrimiento fue necesario realizar una cobertura a las nanopartículas de ZnO, debido a que poseen carga parcial negativa por la presencia de oxígeno en su estructura, la cobertura se realizó con PEI, molécula que contiene una alta cantidad de grupos amino ramificados los cuales generan una carga superficial positiva, carga a la cual al aplicarle una corriente eléctrica genere la reducción de los cationes formando así, una capa fina sobre la superficie de la probeta, obteniendo una correcta electrodeposición. Moléculas de este tipo son muy útiles en la electrodeposición de sustancias sobre materiales (Schweinsberg, Hope, Trueman, & Otieno-Alego, 1996).

Con el fin de definir el valor de potencial de reducción del PEI se realizó una voltamperometría cíclica como se muestra en la Figura 20.

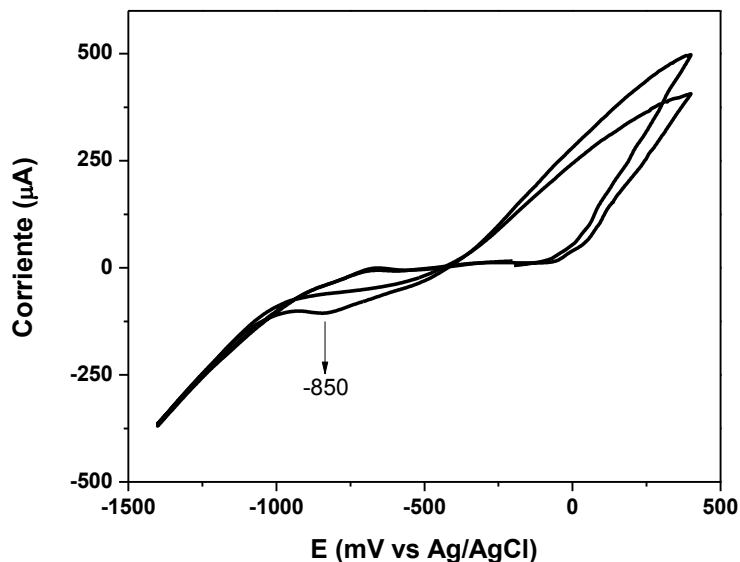


Figura 20. Voltamperograma cíclico de solución de PEI 0.5% a una velocidad de barrido de 1.0 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una ventana de potencial de -1.5 V hasta 0.4 V.

De acuerdo con la Figura 20 se observa una máximo de reducción a -850 mV vs Ag/AgCl, señal que se le atribuye a la reducción del PEI. La ventana de potencial establecida se eligió en un rango en el que no se evidenció evolución de hidrógeno ni de oxígeno en cada uno de los extremos.

La deposición de las ZnONPs obtenidas por la metodología de micelas inversas se realizó mediante deposición potencioestática durante 1 hora a -850 mV vs Ag/AgCl, en constante agitación, 750 rpm.

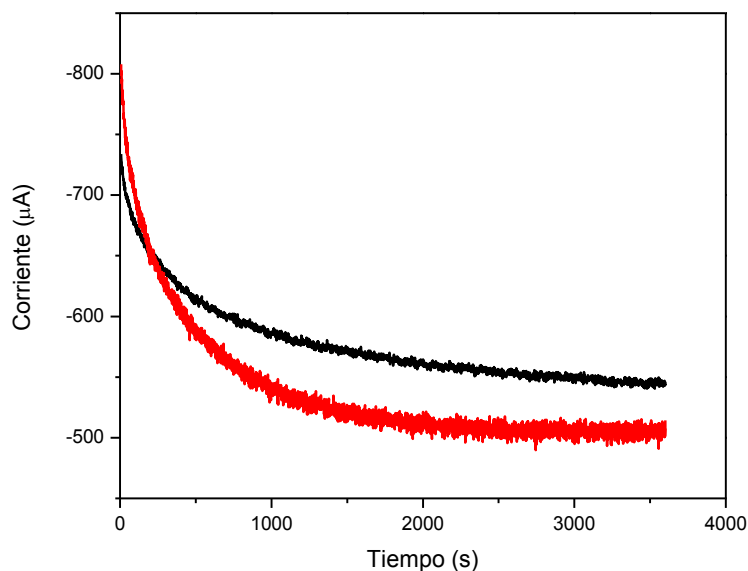


Figura 21. Cronoamperograma de PEI 1% (línea negra) y ZnONPs obtenidas de micelas inversas recubiertas con PEI 1% (línea roja) a un potencial fijo de -850 mV.

Tal como se evidencia en la Figura 21 se nota un cambio en la corriente en la deposición de la molécula de PEI sola con respecto a la de PEI con ZnONPs, con este ensayo se esperó que el ZnO nanoparticulado no se redujera sino que se hubiese transportado electroforéticamente y de esta manera se haya adherido a la superficie del metal mediante la reducción del PEI que lo recubría.

Puesto que en ensayos anteriores las ZnONPs de mayor tamaño no se adhirieron correctamente a la superficie se optó por una deposición de estas nanopartículas por el método galvanostático a una densidad de corriente de 5 mA durante media hora a -850 mV vs Ag/AgCl, en agitación continua a 750 rpm, Figura 22.

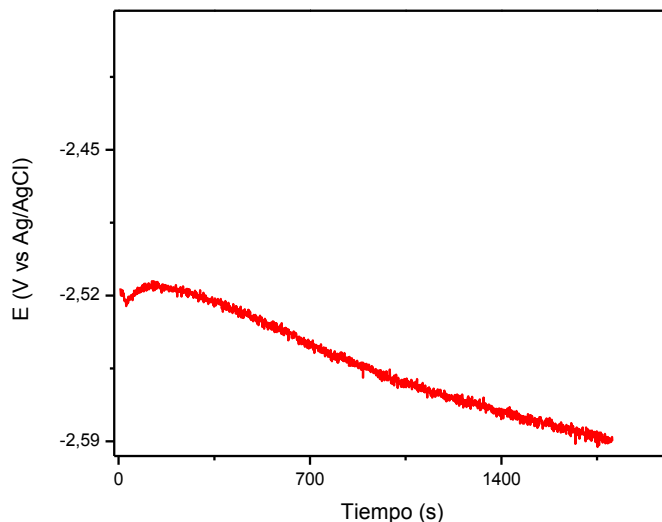


Figura 22. Cronopotenciograma obtenido al realizar la deposición galvanostática de ZnONPs en medio homogéneo recubiertas con PEI 1%.

Luego de definir los parámetros de deposición de las nanopartículas y concluir que la electrodeposición es notablemente mejor que una inmersión del acero en la solución (APÉNDICE F, resultados preliminares) se realizaron los ensayos de corrosión sobre las siguientes soluciones denominadas así:

1. PEI 1% deposición por el método potencioestático durante 1 hora (Este ensayo se realizó siempre antes de adherir las nanopartículas, fue una capa inicial aplicada).
2. PEI 1% + PEI1% ZnO: Deposición por el método galvanostático nanopartículas obtenidas por la metodología en medio homogéneo (tamaño mayor)
3. PEI 1% + ZnO (MI): Electrodeposición por el método potencioestático de las nanopartículas de ZnO obtenidas por la metodología de micelas inversas (tamaño menor).

Los resultados obtenidos de los ensayos de corrosión se exponen en la Tabla 4:

Tabla 4. Datos obtenidos de los ensayos de corrosión.

Muestra	OCP (mV)	R _{TOT} (Ω/cm ²)	C _{máx} (Ω/cm ²)	β _a (mV/dec)	i ₀ (A/cm ²)	E _{corr} (mV)	vel. (mm/año)
Acero sin recubrimiento	-511	387	129	88	3.91E-05	-517	0.454
PEI 1%	-530	583	204	91	2.62E-05	-536	0.303
PEI 1% PEI ZnO	-552	400	146	115	4.69E-05	-557	0.544
PEI 1% ZnO(MI)	-503	695	264	99	1.95E-05	-512	0.226

Analizando la variación del potencial a circuito abierto que presentan las muestras bajo las condiciones aplicadas, no se observa una tendencia ampliamente diferenciable entre ellas, es decir, la tendencia termodinámica que exhibe el acero al corroerse no varía con los recubrimientos depositados, esto se debe probablemente a que el OCP de PEI1%, PEI 1% + ZnO y PEI 1% + ZnO (MI) presente un potencial mixto, lo que quiere decir, un potencial que combina todas las condiciones de los materiales y/o sustancias presentes.

Continuando con los resultados de los ensayos de corrosión se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos al realizar espectroscopia de impedancia electroquímica presentes en la Figura 23.

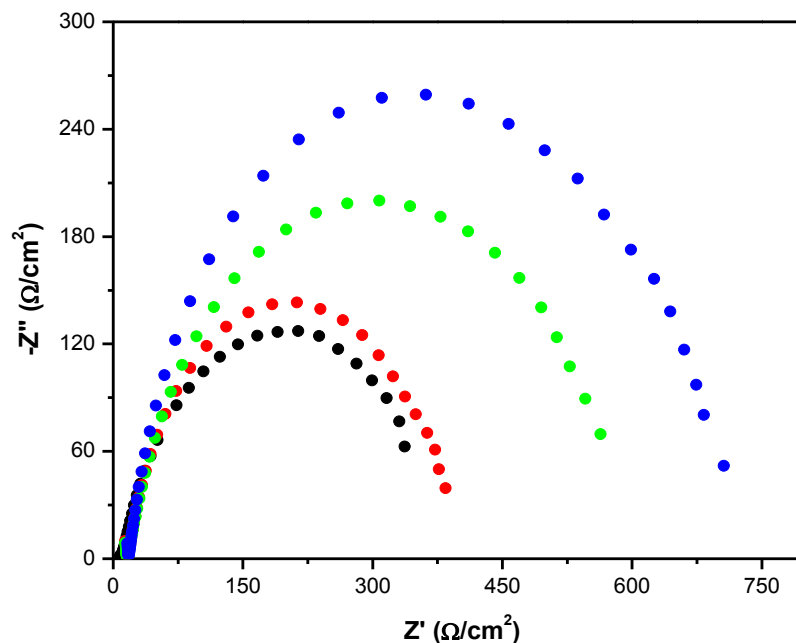


Figura 23. Diagrama de Nyquist de: acero sin recubrimiento (línea negra), PEI1% + PEI 1% ZnO (línea roja), PEI 1% (línea verde) y PEI 1% + ZnO(MI) (línea azul) desde 10 KHz hasta 0.01 Hz.

Comparando los diagramas de Nyquist para cada uno de los sistemas estudiados se observa un claro incremento en la resistencia total del sistema, que es igual a la suma de la resistencia a la transferencia de carga más la resistencia de poro (atribuida al recubrimiento), es decir, hay una variación del casi 51% entre el acero sin recubrimiento y el acero recubierto con PEI 1% y un incremento del 79% entre el acero sin recubrimiento y la capa de PEI 1% + ZnO (MI) lo que indica la estabilidad del material con el recubrimiento de ZnONPs fabricadas mediante micelas inversas, expuesto por el aumento de la resistencia.

Por otra parte, no se observa un incremento significativo entre el acero sin recubrimiento y la capa de PEI 1% + ZnO, esto es, que al depositar las nanopartículas de mayor tamaño, posiblemente estas se están estabilizando en la solución y no sobre la superficie del electrodo como si lo hicieron

las obtenidas con menor diámetro hidrodinámico, las cuales se comportaron como una barrera eficiente entre la solución salina y el material estudiado. En la Figura 24 se puede observar lo anteriormente planteado.

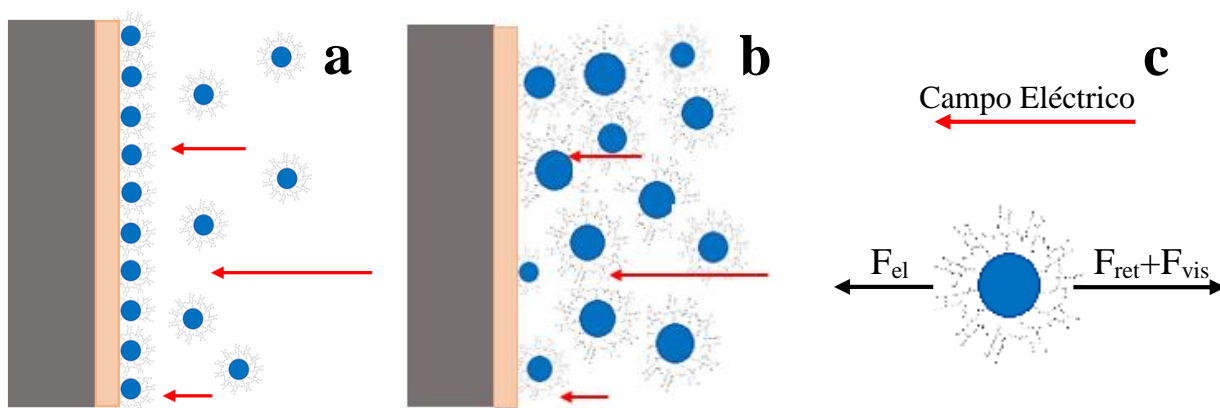


Figura 24. Representación gráfica de las nanopartículas depositadas sobre la superficie del acero con una capa previa de PEI a) ZnONPs menor tamaño b) ZnONPs mayor tamaño c) Balance de fuerzas sobre una nanopartícula cargada.

Tal como se puede observar en la Figura 24 se entiende que fue más sencillo que las ZnONPs de menor diámetro se agregaran sobre la superficie del electrodo ya que al aplicarle el campo eléctrico a estas, menor fue la fuerza de fricción que se tuvo con la solución. Es decir, la fuerza electrostática (F_{el}) fue mayor a la suma de la fuerza de retardo electroforético (F_{ret}) y fuerza de fricción ejercida por el medio (F_{vis}). Siendo así, entre más grande es el tamaño de partícula, mayor es la fuerza ejercida por el medio, lo que se traduce en que se incrementa el valor la viscosidad que tiene que romper el campo eléctrico para poder desplazar las nanopartículas, ya que tendría que mover más cantidad de moléculas del solvente en su desplazamiento. (Hamaker, 1937)

Continuando con los análisis espectroscópicos de impedancia se analizaron los diagramas de Bode los cuales brindaron información sobre la impedancia total del sistema, presentados en la Figura 25.

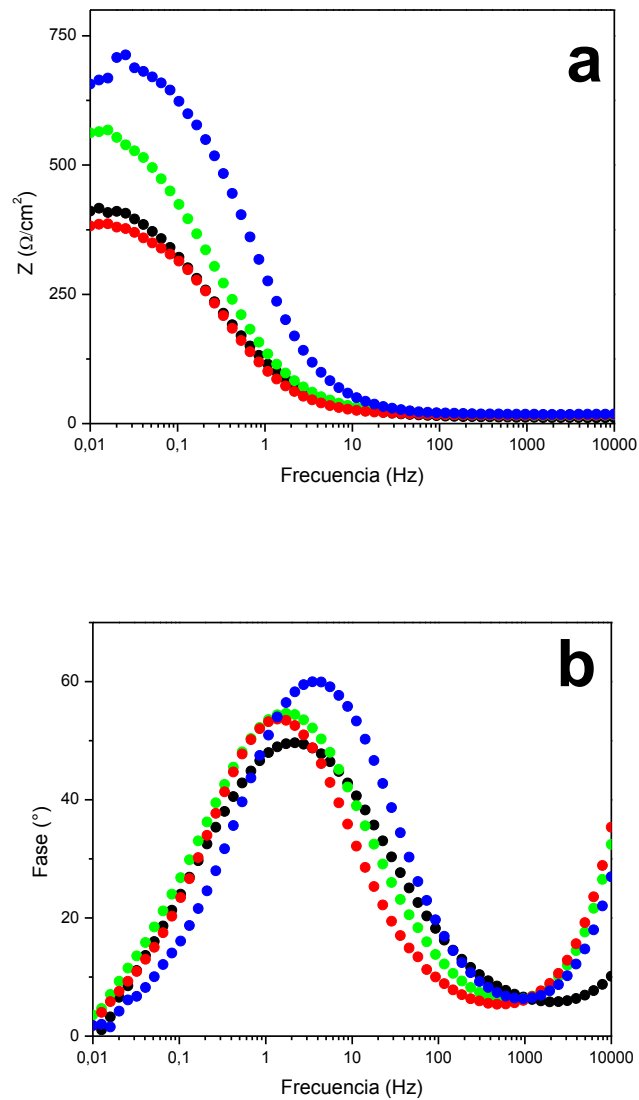


Figura 25. Diagrama de Bode de a) Impedancia total b) Fase. Acero sin recubrimiento (línea negra), PEI1% + PEI 1% ZnO (línea roja), PEI 1% (línea verde) y PEI 1% + ZnO(MI) (línea azul) desde 10 KHz hasta 0,01 Hz.

Conforme a los análisis realizados con Nyquist, se confirma que el incremento en la impedancia total, observado en la Figura 25a, al agregar las nanopartículas pequeñas, brindan un soporte resistivo en su incorporación al acero. De igual manera, la Figura 25b muestra un cambio de ángulo entre las diferentes capas aplicadas (entre 25° y 35°) con respecto al acero sin ninguna modificación (aproximadamente 10°) en aproximadamente 10000 Hz, lo que quiere decir, que efectivamente se depositó algún material sobre la superficie del mismo que hizo que se generara dicha variación.

Con el fin de tener una representación gráfica sencilla de los procesos superficiales que ocurren, son útiles los circuitos equivalentes, ya que permiten el modelado de fenómenos electroquímicos a través de un circuito eléctrico, tal como se presenta en la Figura 26.

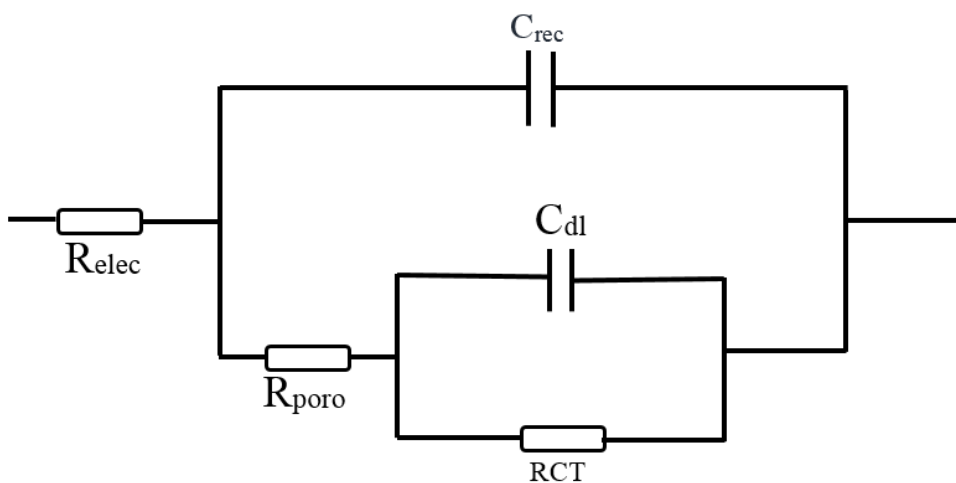


Figura 26. Circuito equivalente del sistema de EIS de acero con recubrimiento.

A manera de profundizar sobre la importancia de los circuitos equivalentes en electroquímica se tiene que, cada uno de los procesos presentes generados en la experimentación, como, por ejemplo: la carga de la doble capa eléctrica se pudiese asociar a un capacitor y las reacciones electroquímicas que están asociadas a una determinada velocidad que varía dependiendo la superficie del electrodo,

como la resistencia al electrolito o la resistencia del poro, se pueden asociar a resistencias. De esta manera, la carga de iones presentes en la superficie cuando se modificó el electrodo con las distintas clases de recubrimientos se asoció a capacitores y la transferencia de carga a resistencias, de esta manera se obtuvo el circuito presente en la Figura 26, el cual muestra cómo se comportó inicialmente el sistema donde solo hubo una resistencia del electrolito, para posteriormente trabajar en paralelo la resistencia a la transferencia de carga con la carga de la doble capa eléctrica y la resistencia del poro generada por el recubrimiento.

Sin embargo, como no se están diferenciando los sistemas para cálculos y representaciones más exactas de los circuitos equivalentes (no se observó una variación en el semicírculo obtenido en EIS) se realizó la anterior aproximación, es decir, suponiendo una sola acumulación de cargas.

De acuerdo con los datos calculados de las pendientes de tafel de las muestras analizadas y presentados en la Tabla 4., los cuales fueron obtenidos a partir de las curvas de polarización lineal mostrados en la Figura 27, se tuvo que:

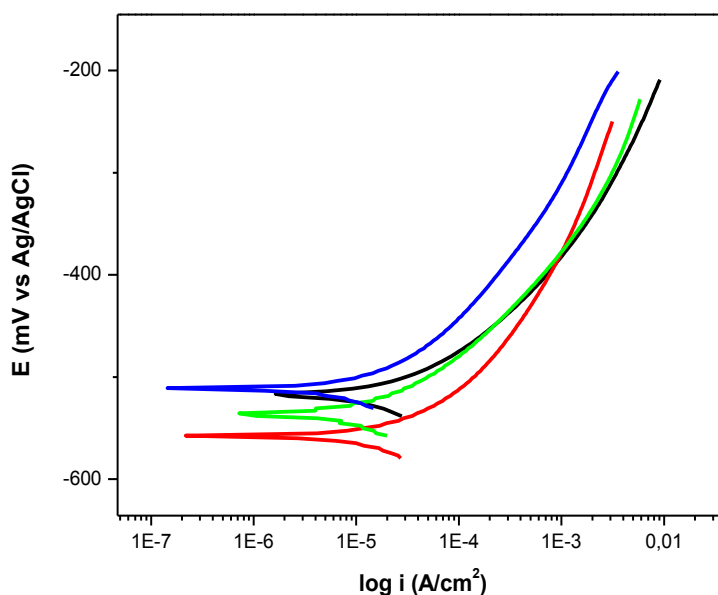


Figura 27. LSV de acero sin recubrimiento (línea negra), PEI1% + PEI 1% ZnO (línea roja), PEI 1% (línea verde) y PEI 1% + ZnO(MI) (línea azul) desde -30 mV vs OCP hasta -300 mV vs OCP a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Se obtuvieron valores de pendiente relacionados a pendientes intermedias, denominadas así ya que podrían corresponder a reacción del recubrimiento con PEI, reacción del hierro o reacción del recubrimiento con nanopartículas, de esta manera no es posible relacionar estos valores a la transferencia de un determinado número de electrones, ya que no existió un control netamente cinético, sino mixto, el cual generó el incremento o variación en las pendientes. Es decir, existió un control cinético y adicionalmente se afectó por algún fenómeno superficial que generó ese cambio en la pendiente.

Sin embargo, se parte de la premisa que siempre existe la reacción del hierro ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) dónde claramente se deduce la transferencia de 2 electrones, pero el valor de $\beta_a=99 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ para el recubrimiento PEI 1% +ZnO (MI) indica que el recubrimiento si está ejerciendo una función de efecto barrera que retrasa la cinética de disolución del hierro.

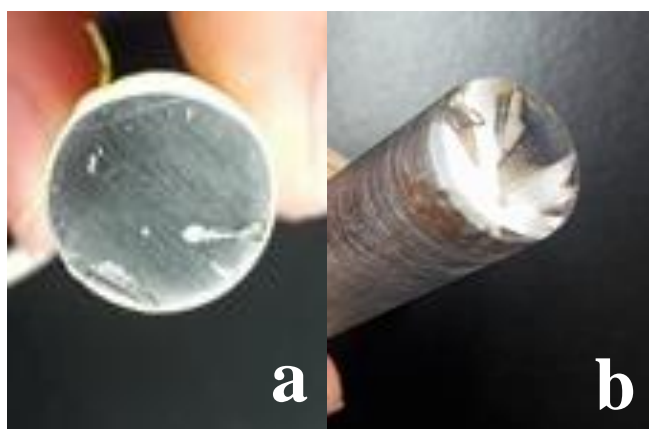


Figura 28. Probetas después de los ensayos de corrosión. a) Probeta con ZnONPs sintetizadas a través de micelas Inversas. b) Probeta con ZnONPs sintetizadas en medio homogéneo.

En la Figura 28a se nota claramente como la probeta con nanopartículas depositadas de menor tamaño fue protegida, es decir, las ZnONPs ejercieron un efecto barrera, ya que visiblemente no hay productos de corrosión, caso que no se evidenció en la Figura 28b, donde las NPs no se incorporaron y de esta manera el acero quedó expuesto y afectado.

6 Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de óxido de zinc mediante micelas inversas, y a través de una reacción hidrotermal en medio homogéneo. La primera metodología generó nanopartículas altamente monodispersas, esféricas y diámetros entre 3-5 nm, un sistema coloidal termodinámicamente estable. La segunda metodología, si bien produce un poco más de material, al estar en medio homogéneo no se controlan variables fundamentales como el tamaño y la polidispersidad, generando nanopartículas de diferentes formas, con tamaños comprendidos entre 20 y 100 nm.
- Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas a través de técnicas espectroscópicas, microscópicas y de dispersión, arrojando información sumamente interesante respecto a sus propiedades fisicoquímicas, tales como interacciones moleculares y fenómenos de emisión de fluorescencia, entre otras.
- Se generaron recubrimientos sobre acero al carbono SAE 1020 con la molécula *linker* PEI y los dos tipos de nanopartículas sintetizadas. Se encontró que las nanopartículas de menor tamaño son más efectivas ante este fenómeno que las de mayor tamaño en la generación de un recubrimiento anticorrosivo, donde se observó un mejor ensamble sobre el acero.

- Se probaron diferentes tipos de impregnación, y se determinó que una inmersión directa del electrodo de trabajo en soluciones no brinda un adecuado recubrimiento, el cual minimice el fenómeno de corrosión.

- Mediante técnicas electroquímicas potenciostáticas se determinó que es mejor la adherencia, en comparación con inmersión de nanopartículas de manera que se genere un correcto ensamble de estas sobre el electrodo de trabajo.

- Los resultados encontrados en este trabajo de investigación son sumamente alentadores, ya que da pie a la generación de nuevas tecnologías y a la realización de nuevos proyectos y colaboración entre la academia y la industria.

7 Recomendaciones

- Evaluar otro tipo de precursor de zinc y sobre la formación del cristal final a escala nanométrica.
- Probar mayores tiempos de electrodeposición con el fin de aumentar el espesor de la capa realizada a una más gruesa y de esta manera aumentar la resistencia y disminuir la velocidad de corrosión.
- Realizar una medida de la rugosidad superficial de los electrodos antes y después de la adhesión del recubrimiento, y después de los ensayos electroquímicos, esto con el fin de determinar exactamente por qué no se fijaron correctamente las nanopartículas.

8. Divulgación de los Resultados

El Consejo de la Facultad de Salud

Hace constar que el trabajo:

ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC (ZNONPS)
CONTRA STAPHYLOCOCCUS AUREUS RESISTENTE A METICILINA (SARM)

De los Autores:

Uribe P, Ortíz C, Ruíz J y Gutiérrez J

Participó en modalidad POSTER
en el **1er Encuentro Internacional en Ciencias de la Salud: el saber y la tecnología al servicio de la vida**,
realizado en la ciudad de Bucaramanga, del 13 al 16 de junio de 2017.
Bucaramanga (Colombia), junio de 2017.

Fabio Bolívar Grimaldos
Decano Facultad de Salud

Diana Carolina Delgado Díaz
Presidente del Congreso

CERTIFICATE OF THE ATTENDANCE

I certify that work entitled *Synthesis and physicochemical characterization of ZnO quantum dots and its use in the biosensors development*, by *Paula Andrea Uribe*, was accepted for poster presentation in the **1st Pan American Congress of Nanotechnology - Fundamentals and Applications to Shape the Future**, which was held on Casa Grande Hotel - Guarujá - São Paulo – Brazil from 27th to 30th November 2017.

On Behalf of Organizing Committee,

Solange Sakata
Co-Chair

Debora F. Rodrigues
Co-Chair



Referencias

- Arora, A., Devi, S., Jaswal, V., Singh, J., Kinger, M., & Gupta, V. (2014). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(4), 1671–1679.
- Azizi, S., Ahmad, M. B., Namvar, F., & Mohamad, R. (2014). Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga *Sargassum muticum* aqueous extract. *Materials Letters*, 116, 275–277.
- Barrero Pérez, J. G., Amaya Palacio, J. A., Acevedo Picón, A. R., Acevedo Rueda, J. J., González Sua, G. E., & Morales Suárez, L. C. (2004). Diseño y construcción de un tipo de Potenciostato Galvanostato para el laboratorio de corrosión de la escuela de Ingeniería Metalúrgica. *Revista de La Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas*, 3(1), 29–40.
- Berne, B. J., & Pecora, R. (2000). *Dynamic Light Scattering*. New York: Dover Publications, INC.
- Bilurbina Alter, L., Liesa Mestres, F., & Iribarren Laco, J. I. (2003). *Corrosión y Protección*.
- Binns, C. (2010). *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. New Jersey: Wiley.
- Brayner, R., Ferrari-Iliou, R., Brivois, N., Djediat, S., Benedetti, M. F., & Fiévet, F. (2006). Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Letters*, 6(4), 866–870.
- Castañeda-Valdéz, A., & Rodríguez-Rodríguez, M. (2014). Las pérdidas económicas causadas por el fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo embebido en el hormigón armado. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 45(1), 52–59.

Cía. General de Aceros. (2015). Ficha técnica Acero AISI / SAE: 1020 - AISI / SAE: 1045.

Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing 1. (2004). *ASTM Int*, 89(Reapproved), 1–9.

Cuntescu, C. I., & Putyera, K. (2009). *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Second). Taylor and Francis Group.

Davis, J. R. (1994). *ASM Specialty Handbook Stainless Steel*. (J. R. Davis, Ed.) (First edit). ASM International.

El-Mahdy, G. A., Atta, A. M., & Al-Lohedan, H. A. (2014). Synthesis and Evaluation of Poly(Sodium 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonate-co-Styrene)/Magnetite Nanoparticle Composites as Corrosion Inhibitors for Steel. *Molecules*, 19(2), 1713–1731. <https://doi.org/10.3390/molecules19021713>

Eranna, G. (2011). Advantages of Nanomaterials. In *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices* (First, pp. 27–38). CRC Press. <https://doi.org/doi:10.1201/b11367-6>

Feather, J. L., & Aznar, M. F. (2010). Introduction to Nanoscience, Technology, and Social Implications. In *Nanoscience Education, Workforce Training, and K-12 Resources* (pp. 3–10). CRC Press.

Feynman, R. P. (1992). There's Plenty of Room at the Bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1), 60–66.

Garrison Darrin, M. A., & Barth, J. L. (2011). Nanoscale Systems—Top-Down Assembly. In *Systems Engineering for Microscale and Nanoscale Technologies* (pp. 197–236). CRC Press.

Gutierrez, J. A., Alejandra Luna, M., Mariano Correa, N., Silber, J. J., & Darío Falcone, R. (2015).

The impact of the polar core size and external organic media composition on micelle–micelle interactions: the effect on gold nanoparticle synthesis. *New J. Chem.*, 39(11), 2–4.

Gutierrez, J. A., Falcone, R. D., Lopez-Quintela, M. A., Buceta, D., Silber, J. J., & Correa, N. M. (2014). On the Investigation of the Droplet-Droplet Interactions of Sodium 1,4-Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate Reverse Micelles upon Changing the External Solvent Composition and Their Impact on Gold Nanoparticle Synthesis (Eur. J. Inorg. Chem. 27/2014). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(27), 2.

Hamaker, H. C. (1937). The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10), 1058–1072.

Hameed, R. S. A., Abd-Alhakeem, A.-N. H., & Shehata, H. A. (2013). Nano-composite as corrosion inhibitors for steel alloys in different corrosive media. *Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research*, 4(3), 126–129.

Hasnidawani, J. N., Hassan, N. A., Norita, H., Samat, N., Bonnia, N. N., & Surip, S. N. (2017). ZnO Nanoparticles for Anti-Corrosion Nanocoating of Carbon Steel. *Materials Science Forum*, 894, 76–80.

Hill, J.-R., Subramanian, L., & Maiti, A. (2005). Nanomaterials. In *Molecular modeling Techniques in Material Sciences*, CRC Press, 137–139.

Hornyak, G. L., Dutta, J., Tibbals, H. F., & Rao, A. K. (2008). *Introduction to Nanoscience*. CRC Press.

Juárez, B. H. (2011). Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 107(3), 229–236.

- Karkare, M. (2008). *Nanotechnology: Fundamentals and Applications*. New Dheli: I.K. International Publishing House Pvt.Ltd.
- Lacreu, L., Aramendía, P., Bonazzola, C., & Aldabe, S. (2004). *Química 2. Química en acción* (Ediciones). Buenos aires.
- Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Third). Baltimore: Springer.
- Lead, J., & Valsami-Jones, E. (2014). *Nanoscience and the Environment*. (R. E. Palmer, Ed.) (First). United States: Elsevier.
- Llop, J., & Gómez-Vallejo, V. (Eds.). (2016). Inorganic Nanoparticles. In *Isotopes in Nanoparticles: Fundamentals and Applications* (First, pp. 10–15). New York: Pan Stanford.
- Malmstem, M. (2002). Micelles. In *Surfactants and Polymers in Drug Delivery*. New York: CRC Press.
- Marchante, V. R., & Hrushikesh, A. A. (2016). *Nanocomposite Materials, Synthesis, Properties and Applications*. (J. Parameswaranpillai, N. Hameed, T. Kurian, & Y. Yu, Eds.). CRC Press.
- Mitraki, A., & Gazit, H. (2008). Plenty of Room for Biology at the Bottom. *Amyloid*, 15(2), 140–141.
- Montejo-mesa, L. A., Autié-castro, D. C. G. I., & Cavalcante, C. C. L. (2018). Evaluation of Zinc Oxide nanoparticles for separation of CH₄-CO₂, 30(1), 119–130.
- Montemor, M. F., & Ferreira, M. G. S. (2007). Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: Evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanised steel substrates. *Electrochimica Acta*, 52(24), 6976–6987.
- Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B., & Murday, J. (2013). *Textbook of Nanoscience and*

- Nanotechnology* (Press Univ). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-28030-6>
- Nudelman, N. (2004). *Química Sustentable* (Ediciones). Argentina.
- Olsen, E. D. (1990). *Métodos Ópticos de Análisis* (Reverté S.). Barcelona.
- Oviedo, O. A., Reinaudi, L., Garcia, S., & Leiva, E. P. M. (2016). *Experimental Techniques and Structure of the Underpotential Deposition Phase*.
- Pancorbo, F. J. (2010). CORROSIÓN, DEGRADACIÓN Y ENVEJECIMIENTO DE LOS MATERIALES EMPLEADOS EN LA EDIFICACIÓN (1st ed., pp. 1–8). Barcelona: Marcombo S.A.
- Paredes Guerrero, D. J. (2014). *SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS NANOENCAPSULADAS CON ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA Y LIBERACIÓN CONTROLADA FRENTE A Staphylococcus aureus y Candida albicans*. Universidad Industrial de Santander.
- Perdrix Andrade, M. del C., & Feliu Matas, S. (1991). *CORROSIÓN Y PROTECCIÓN METÁLICAS*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Rajendran, S., Sribharathy, V., Krishnaveni, A., Sathiyabama, J., Kennedy, Z. R., Banu, V. R. N., & Brintha, G. (2012). Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface. *Elixir Thin Film Tech*, 50, 10509–10513.
- Roberge, P. R. (1998). *Corrosion Engineering Principles and Practice. Handbook of thermal analysis and calorimetry* (Vol. 1).
- Rostami, M., Rasouli, S., Ramezanzadeh, B., & Askari, A. (2014). Electrochemical investigation

of the properties of Co doped ZnO nanoparticle as a corrosion inhibitive pigment for modifying corrosion resistance of the epoxy coating. *Corrosion Science*, 88, 387–399.

Schweinsberg, D. P., Hope, G. A., Trueman, A., & Otieno-Alego, V. (1996). An electrochemical and SERS study of the action of polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for copper in aerated H₂SO₄. *Corrosion Science*, 38(4), 587–599.

Sharifalhosseini, Z., & Entezari, M. H. (2015). Enhancement of the corrosion protection of electroless Ni–P coating by deposition of sonosynthesized ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 351, 1060–1068.

Sharmila, R., Selvakumar, N., & Jeyasubramanian, K. (2013). Evaluation of corrosion inhibition in mild steel using cerium oxide nanoparticles. *Materials Letters*, 91, 78–80.

Shi, X., Nguyen, T. A., Suo, Z., Liu, Y., & Avci, R. (2009). Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface and Coatings Technology*, 204(3), 237–245.

Siegrist, M. (2010). Predicting the Future: Review of Public Perception Studies of Nanotechnology. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 16(4), 837–846.

Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., ... Mohamad, D. (2015). Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Letters*, 7(3), 219–242.

Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. (Thompson, Ed.) (Octava). España.

- Soppimath, K. S. K., Aminabhavi, T. M. T. M., Kulkarni, A. R. A. R., & Rudzinski, W. E. (2001). Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *Journal of Controlled Release*, 70(1–2), 1–20.
- Sundar, S. A., & John, N. J. (2016). Synthesis and studies on structural and optical properties of zinc oxide and manganese-doped zinc oxide nanoparticles. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 7(6), 1024–1030.
- Takeuchi, N. (2009). *Nanociencia y Nanotecnología: La Construcción de un Mundo mejor átomo por átomo* (Primera). Jalisco, México: Fondo de Cultura Económica.
- Thareja, R. ., & Mohanta, A. (2010). ZnO Particles. In K. D. Satller (Ed.), *Nanoparticles and Quantum Dots* (First, p. 716). CRC Press.
- Vert, F. T. (2011). *La Química del Siglo XXI Descubrir y Conocer* (Primera). Valencia: Universidad de Valencia.
- Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(25), R829–R858.
- Wayu, M. B., Spidle, R. T., Devkota, T., Deb, A. K., Delong, R. K., Ghosh, K. C., ... Chusuei, C. C. (2013). Morphology of hydrothermally synthesized ZnO nanoparticles tethered to carbon nanotubes affects electrocatalytic activity for H₂O₂ detection. *Electrochimica Acta*, 97, 99–104.
- Wee, A. T. S. (Ed.). (2009). *Selected Topics in Nanoscience and Nanotechnology*. Singapore: World Scientific.
- Williams, D. B., & Carter, C. B. (1996). The Transmission Electron Microscope. *Transmission*

Electron Microscopy, 3–17.

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño.

Mundo Nano, 5(1), 69–81.

Zheludkevich, M. L., Salvado, I. M., & Ferreira, M. G. S. (2005). Sol–gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*, 15(48), 5099.

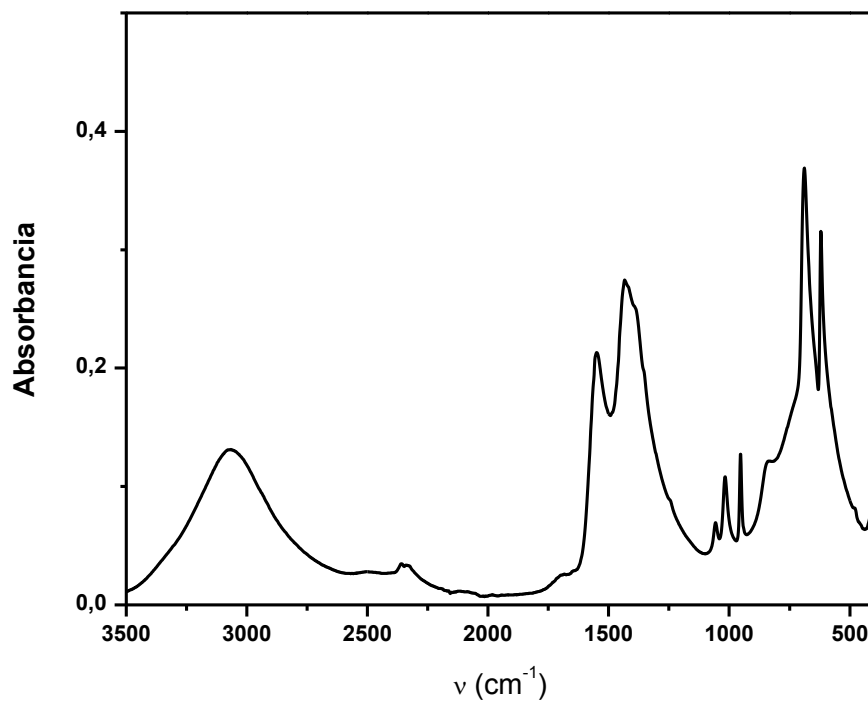
Apéndice*APÉNDICE A.* Reactivos de grado analítico y HPLC.

Reactivo	Marca
Acetato de Zinc dihidratado	Merck
Hidróxido de Sodio	Merck
Polietilenimina 50%	Sigma Aldrich
bis(2-etilhexil) sulfocinato de sodio	ChemCruz
Etanol	Carlo Herba
Hexano	Merck

APÉNDICE B. Equipos instrumentales: espectroscópicos, microscópicos, dispersión y potencióstato.

- Espectroscopio de Ultravioleta visible, modelo UV-1800 120 V
- Espectroscopio de Infrarrojo- FTIR Tensor II Marca BRUKER
- Espectrofotómetro de emisión de Fluorescencia PTI/QM-40
- Microscopio electrónico de Transmisión
- Dispersión dinámica de Luz, NANO-ZS90 modelo ZEN3690
- Potencióstato Galvanostato

APÉNDICE C. Espectro FT-IR del precursor de Zn: Acetato de Zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$).



APÉNDICE D. Diagrama de Pourbaix del Hierro y del Zinc.

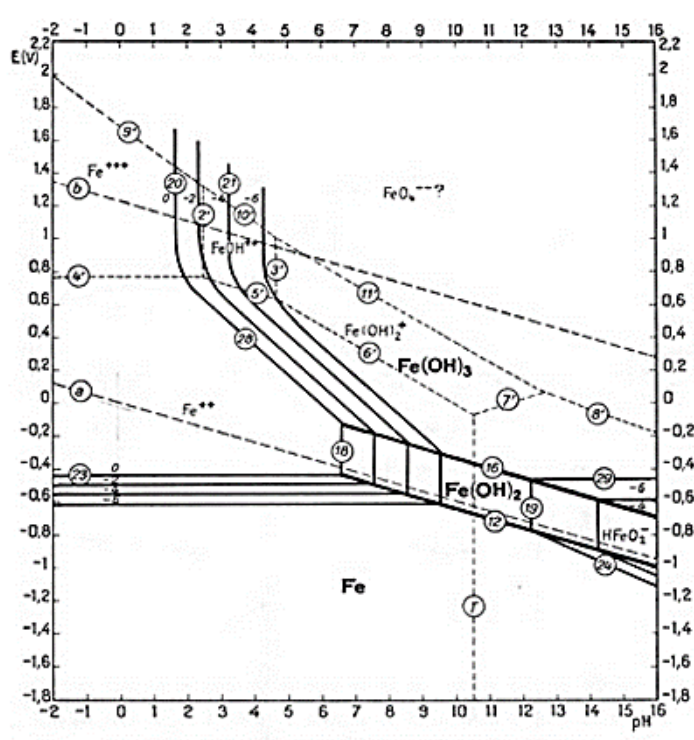


Fig. 5. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C [considering as solid substances only Fe, Fe(OH)₂ and Fe(OH)₃].

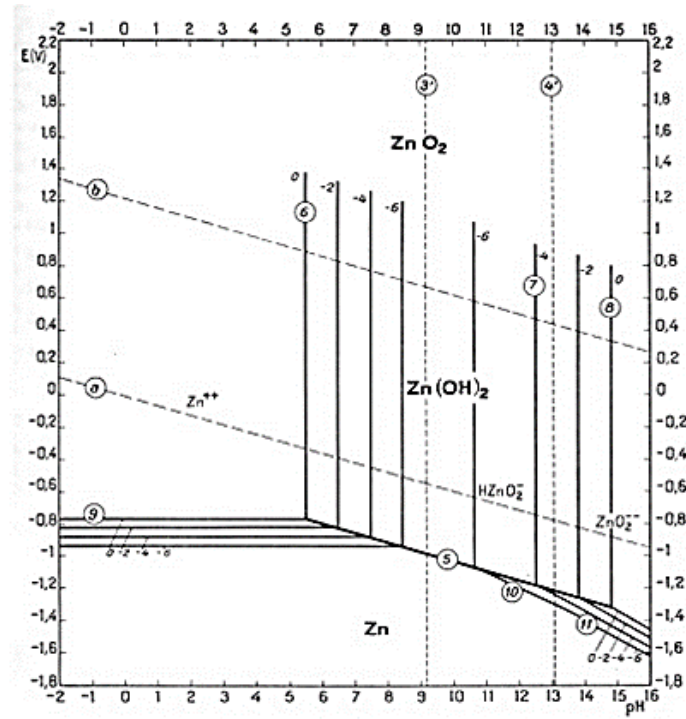
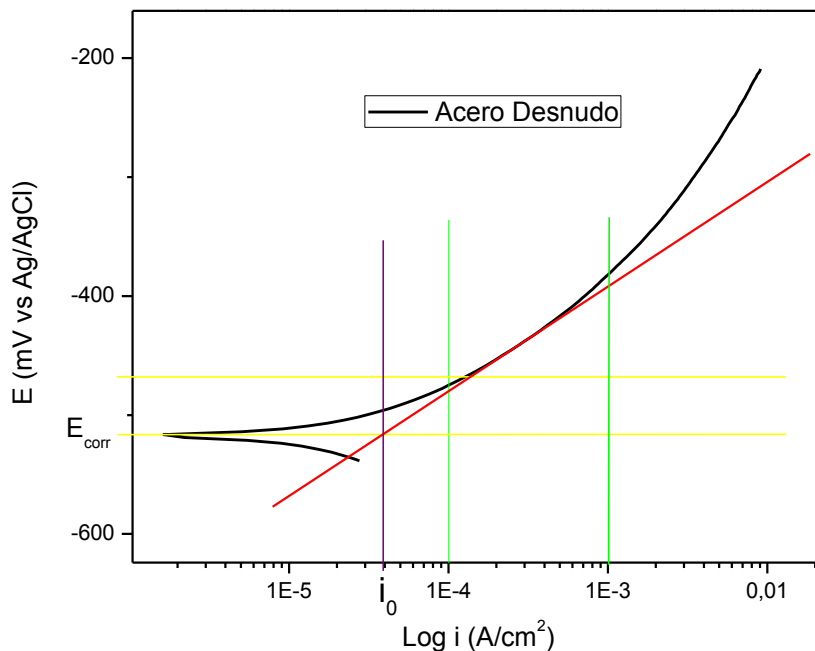


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system zinc-water, at 25°C. [Established by considering e-Zn(OH)₂.]

APÉNDICE E. LSV de acero desnudo y ejemplo de cálculo de las pendientes de Tafel.

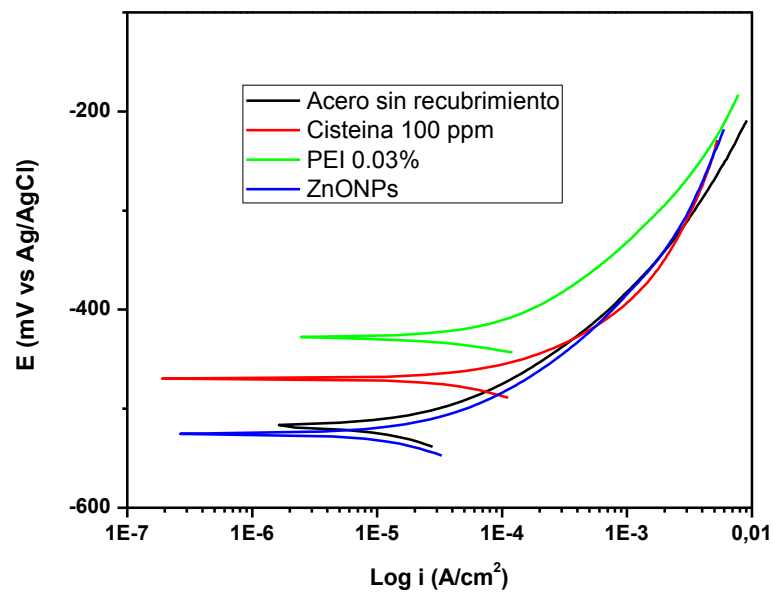
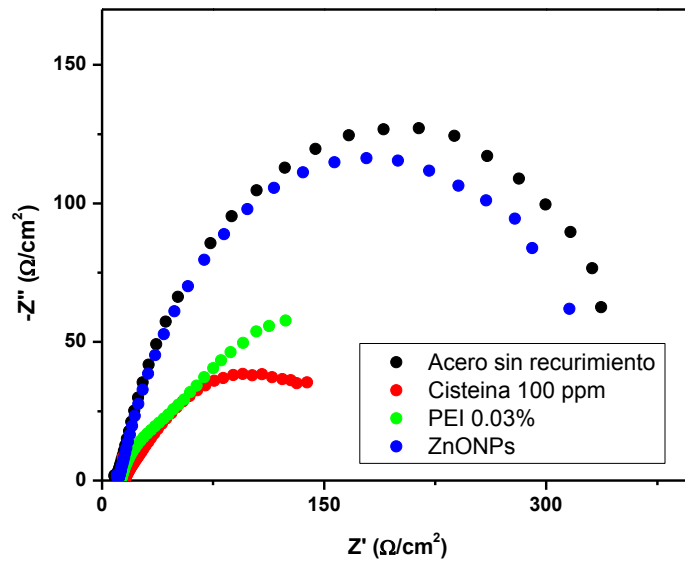


Inicialmente se traza una línea que demarca el E_{corr} justo sobre el potencial al que se estabilizó la muestra, para este caso el $E_{\text{corr}} = -517 \text{ mV}$. Luego se traza otra línea horizontal (amarilla) justo sobre $+50 \text{ mV}$, quedando así sobre los -467 mV . Posteriormente se traza una línea tangente (roja) a la rama anódica la cual tome la mayor cantidad de puntos posibles.

De esta manera, la intersección entre el E_{corr} y la línea roja arrojará el cálculo de la densidad de corriente i_0 tal como lo indica la línea en morado. Para el cálculo de la (β_a) es necesario trazar dos líneas justo sobre el inicio de dos décadas que se crucen con la tangente realizada, tomar dos puntos y de esta manera calcular la pendiente anódica correspondiente, la cual fue de 88 para el caso del acero al carbono sin ningún recubrimiento.

APÉNDICE F. Ensayos preliminares.

Ensayos de adhesión de moléculas y nanopartículas mediante inmersión directa de la probeta en la solución, durante 45 minutos.



Muestra	OCP (mV)	R _{TOT} (Ω/cm ²)	C _{máx} (Ω/cm ²)	β _a (mV/dec)	i ₀ (A/cm ²)	E _{corr} (mV)	vel. (mm/año)
Acero sin recubrimiento	-511	387	129	88	3.91E-05	-517	0.4540
Cys 100 ppm	-592	188	39	158	3.68E-04	-469	4.2688
PEI 0.03%	-534	244	61	129	1.89E-04	-427	2.1924
ZnONPs	-520	341	121	130	8.09E-05	-526	0.9384

La medida de OCP deja una idea de la estabilidad termodinámica del acero sin recubrimiento y las 3 condiciones de recubrimiento analizadas inicialmente, donde la más electronegativa es la cisteína que indica mayor actividad o mayor tendencia a la corrosión. La R_{TOT} del material como indicativo de las propiedades protectoras del recubrimiento y no se observan datos favorables. Sin embargo, datos obtenidos con las pendientes de Tafel presentan mayor pendiente que el acero desnudo, por lo cual se confirma adherencia de los recubrimientos y una posible interferencia en la transferencia de carga. La i₀ y el correspondiente cálculo de la velocidad de corrosión confirman que la simple inmersión de los electrodos sobre diferentes soluciones no brinda una correcta capa protectora.