

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CAPAS
POLIMÉRICAS AUTOENSAMBLADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

GLORIA DANIELA MORENO PRADA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2020

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CAPAS
POLIMÉRICAS AUTOENSAMBLADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

GLORIA DANIELA MORENO PRADA

**Trabajo de grado modalidad proyecto de investigación para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

PhD. SERGIO ISMAEL BLANCO VÁSQUEZ

Doctor en Ingeniería Metalúrgica

Codirector

PhD. JORGE ANDRES GUTIERREZ CIFUENTES

Doctor en Ciencias Químicas

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2020

DEDICATORIA

A mi familia por su apoyo incondicional en todo momento, por su amor y paciencia y por siempre brindarme lo mejor, porque gracias a sus consejos y por ellos soy la persona que soy y con grandes expectativas para su futuro y porque sé que la vida me dará la oportunidad de devolverles mil veces tanto.

A la vida y a Dios por guiarme por el camino adecuado para poder conseguir mis sueños y por tantas bendiciones.

A mi popochito por acompañarme en los momentos buenos, pero sobre todo en los no tan buenos, brindándome tanto amor y enseñándome a ver el lado positivo de las cosas, porque siempre es y será lindo caminar de la mano con la persona indicada.

A las personas que estuvieron presentes y brindándome su apoyo durante esta etapa.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Sergio Blanco por su disposición y orientación a lo largo de este proceso.

Al profesor Jorge Gutiérrez por su apoyo durante la realización del proyecto.

Al semillero de investigación de recubrimientos multifuncionales de la universidad industrial de Santander por su orientación.

Al grupo GIBIM por su acompañamiento y orientación, por siempre mostrar disposición hacia las inquietudes y por la gran calidad y amistad de sus integrantes

Al técnico Ambrosio Carrillo, por su gran apoyo durante la realización de mi proyecto y durante mi etapa universitaria.

A Martica, por su constante apoyo, por ayudarme a solucionar los diferentes inconvenientes que se presentaron durante este proceso y por su bonita amistad.

A la Escuela de Química por la disponibilidad de los equipos.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	14
1.1 OBJETIVO GENERAL	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	15
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
3.1 ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO	19
3.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	19
3.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA	20
3.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA	20
3.5 ADHESIÓN POLIMÉRICA	20
3.5.1. Inmersión.	20
3.5.2. Electrodeposición.	21
3.6 ADHESIÓN DENANOPARTÍCULAS	22
3.7 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	24
4.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA	25
4.3 ADHESIÓN POLIMÉRICA Y DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA	27
4.3.1 Inmersión en solución polimérica.	27
4.3.2 Electrodeposición polimérica.	28
4.4 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO	29
4.4.1 Pruebas preliminares.	29

4.4.2 Pruebas electroquímicas a recubrimientos poliméricos logrados por inmersión.	31
4.4.3 Pruebas electroquímicas a recubrimientos poliméricos logrados por electrodeposición.	33
4.4.4 Pruebas electroquímicas a recubrimientos de nanopartículas logrados por inmersión.	35
5. CONCLUSIONES	37
6. RECOMENDACIONES	38
BIBLIOGRAFÍA	39
ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Concentración de compuestos utilizados para preparar los electrolitos poliméricos.	19

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Solución de nanopartículas de plata sintetizada utilizando nitrato de plata como precursor y citrato de sodio como reductor y estabilizante.	24
Figura 2. Espectro ultravioleta-visible de la solución coloidal de AgNPs. En el eje horizontal se encuentran los valores de longitud de onda medidos en nanómetros y en el eje vertical se muestran los valores de absorbancia correspondientes a la muestra caracterizada.	25
Figura 3. Deposición de capa autoensamblada de AA sobre la superficie del acero AISI SAE 1020. a) probeta desbastada hasta la lija 600, b) inmersión del acero en la solución de AA durante 45 minutos y c) resultado obtenido.	27
Figura 4. Voltamperograma cíclico de acero AISI SAE 1020 desbastado con papel abrasivo 600, con solución acuosa de 100ppm de AA como electrolito, con velocidad de barrido de 0,010V/s (V vs Ag/AgCl) con un total de dos ciclos.	28
Figura 5. Cronoamperograma obtenido para el acero AISI SAE 1020 sumergido parcialmente en solución acuosa con 200ppm de AA durante 60 minutos con agitación del medio.	29
Figura 6. Pruebas electroquímicas preliminares realizadas a aceros AISI SAE 1020 con diferente rugosidad superficial. a) EIS realizada tomando como potencial el valor obtenido en el OCP y rango de frecuencia de 10000Hz a 0,01Hz. b) LSV realizado en un rango $-0.030V \leq OCP \leq 0.3V$ (V vsAg/AgCl).	30
Figura 7. Recubrimiento con AA (solución acuosa con 50ppm de AA y 60ppm de NaCl) sobre aceros AISI SAE 1020 con diferente rugosidad superficial (600 y 2000) realizado por inmersión durante 45 y 60 minutos, sin agitación del medio acuoso. a) Diagrama de Nyquist, b) Voltamperograma de barrido lineal.	32
Figura 8. Recubrimiento con AA (solución acuosa con 50ppm de AA y 60ppm de NaCl) sobre aceros AISI SAE 1020 con rugosidad superficial 2000 realizado por	

inmersión durante 45 y 60 minutos, con y sin agitación del medio acuoso. a) Diagrama de Nyquist, b) Voltamperograma de barrido lineal.33

Figura 9. Recubrimiento con AA (solución acuosa con 200ppm de AA) sobre aceros AISI SAE 1020 electrodepositado durante 60 minutos, con agitación del medio. a) Diagrama de Nyquist, b) Voltamperograma de barrido lineal.34

Figura 10. Recubrimientos de AgNPs sobre acero AISI SAE 1020 (con rugosidad 600) con y sin AA, realizados por inmersión durante 45 minutos, sin agitación del medio acuoso. a) Diagrama de Nyquist, b) Voltamperograma de barrido lineal y c) diagrama de Bode, donde la línea representa los valores de Z y la línea punteada los valores de la fase.36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Cálculos para la preparación de las soluciones.	45
Anexo B. Montaje experimental.	50
Anexo C. Valores característicos de la superficie modificada del acero obtenidos por análisis electroquímico.	51
Anexo D. Resultados de pruebas electroquímicas, inmersión durante 45 minutos en solución 1 y 2.	53
Anexo E. Resultados de pruebas electroquímicas, inmersión durante 5 minutos en solución 1.	54
Anexo F. Resultados de pruebas electroquímicas, inmersión durante 45 minutos en solución 3.	55
Anexo G. Resultados de pruebas electroquímicas, electrodeposición durante 1 hora en solución 4.	56
Anexo H. Resultados de pruebas electroquímicas, electrodeposición durante 1 hora en solución 5.	57
Anexo I. Resultados de pruebas electroquímicas, electrodeposición durante 1 hora en solución 6.	58
Anexo J. Diagrama de rangos de longitud de onda.	59

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CAPAS POLIMÉRICAS AUTOENSAMBLADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS*

AUTORES: Moreno Prada, Gloria Daniela**

PALABRAS CLAVES: Acero al carbono, nanopartículas de plata, monocapas autoensambladas, electroquímica.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se realizó el recubrimiento de probetas de acero al carbono AISI SAE 1020 depositando ácido adípico y nanopartículas de plata sobre sus superficies. La deposición del polímero fue llevada a cabo mediante dos procesos, la inmersión de la probeta en una solución de Ácido Adípico y cloruro de sodio, luego, se estudió el comportamiento redox de las especies presentes en el electrolito mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (VC), y se hizo uso de la técnica de cronoamperometría (CA), con la que se realizó electrodeposición del polímero aplicando los potenciales encontrados en la VC. La realización de ambos métodos con el fin de encontrar el más efectivo para el recubrimiento deseado. La capa de AgNPs, también se efectuó por medio de inmersión utilizando una solución coloidal de nanopartículas realizada mediante la reducción química de nitrato de plata como precursor y citrato de sodio como reductor. Finalmente, se implementaron técnicas de caracterización para las nanopartículas como espectroscopía de absorción de luz ultravioleta-Visible (UV-Vis) y dispersión de luz dinámica (DLS), y los recubrimientos se evaluaron realizando pruebas electroquímicas como el potencial a circuito abierto (OCP), la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y la voltamperometría de barrido lineal (LSV). Se encontró que el mejor método para realizar el recubrimiento es dejando en inmersión el sustrato sólido durante 45 minutos en la solución polimérica que contiene 50ppm de AA y 60ppm de NaCl y posteriormente colocándolo en la solución coloidal de AgNPs por el mismo periodo de tiempo. Adicionalmente, las nanopartículas de plata obtenidas mostraron tamaños que, teóricamente, tienen gran influencia antimicrobiana

* Proyecto de grado, modalidad investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Sergio Ismael Blanco Vásquez. Codirector: Ph.D. Jorge Andres Gutierrez Cifuentes

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COATINGS OF SELF-ASSEMBLED POLYMER LAYERS WITH METALLIC NANOPARTICLES^{*}

AUTHORS: Moreno Prada, Gloria Daniela^{**}

KEYWORDS: Carbon steel, silver nanoparticles, self-assembled monolayers, electrochemistry.

DESCRIPTION:

In this work, the coating of AISI SAE 1020 carbon steel probes was made by depositing adipic acid and silver nanoparticles on their surfaces. The deposition of the polymer was carried out by two processes, the immersion of the probe in a solution of Adipic Acid and sodium chloride, then, the redox behavior of the species present in the electrolyte was studied using the electrochemical technique of cyclic voltammetry (VC), and chronoamperometry (CA) technique was used, with which electrodeposition of the polymer was performed applying the potentials found in the VC. Performing both methods in order to find the most effective for the desired coating. The AgNPs layer is also made by immersion using a colloidal nanoparticle solution made by chemical reduction of silver nitrate as a precursor and sodium citrate as a reducer. Finally, characterization techniques for nanoparticles such as Ultraviolet-Visible light absorption (UV-Vis) and dynamic light scattering (DLS) spectroscopy were implemented, and the coatings were evaluated for the detection of electrochemical tests such as open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear scanning voltammetry (LSV). It was found that the best method to perform the coating is by immersing the solid substrate for 45 minutes in the polymer solution containing 50ppm of AA and 60ppm of NaCl and subsequent placing it in the colloidal solution of AgNPs for the same period of time. In addition, silver nanoparticles obtained specific limitations that, theoretically, have great antimicrobial influence.

^{*} Degree project, research modality

^{**} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Ph.D. Sergio Ismael Blanco Vásquez. Coadviser: Ph.D. Jorge Andres Gutierrez Cifuentes

INTRODUCCIÓN

Las infecciones asociadas a la atención en salud (IAAS) conocidas también como enfermedades adquiridas en hospitales, son aquellas infecciones que el paciente adquiere mientras recibe tratamiento para alguna condición médica o quirúrgica. Estas infecciones pueden ser adquiridas en hospitales, centros de atención primaria, unidades de diálisis y centros de cuidado y pueden ser causadas por bacterias, hongos, virus y otros patógenos menos comunes. Las IAAS incluyen infecciones del tracto urinario, neumonía, infecciones del torrente sanguíneo asociadas a la vía central, entre otras. Se estima que anualmente se presentan 2 millones de IAAS en los Estados Unidos de América, y de estas se estima que 90 mil personas mueren, para Europa el caso es similar donde anualmente se presentan 4 millones de infecciones y se estima que 37 mil mueren, además, el costo anual directo es de 45 billones de dólares y 7 billones de euros respectivamente. En Latinoamérica 1 de cada 10 pacientes que ingresan a centros de salud adquiere infecciones y 10% de ellos muere ¹. Tradicionalmente la prevención del IAAS se basa en el uso de materiales inertes, como el acero inoxidable y la desinfección de los equipos e instalaciones utilizados ². Como alternativa se plantea el uso de nanomateriales, más específicamente nanopartículas de plata, debido a su capacidad de producir un efecto bactericida a bajas concentraciones ³. Debido a esto, se decidió realizar una aproximación preliminar sintetizando las partículas de plata y estudiar la estabilidad de un recubrimiento de capas autoensambladas con nanopartículas metálicas sobre acero al carbono en un ambiente salino.

¹ CDC Expert Rev Pharmacoecon Outcomes Res. 2009 October; 9(5): 417–422. [en línea] disponible en: <https://www.cdc.gov/hai/surveillance/index.html>

² PAN AMERICAN HEALTH ORGANIZATION. Prevention and control of healthcare– associated infections. Basic Recommendations. Washington, D.C.: PAHO; 2018 pp. 54 - 98

³ MOHAMMAD J. HAJIPOUR, KATHARINA M. Fromm, Ali Akbar Ashkarran, Dorleta Jimenez de Aberasturi, Idoia Ruiz de Larramendi, MortezaMahmoudi, Antibacterial properties of nanoparticles, Trends in Biotechnology, Volume 30, Issue 10, 2012, pp. 499-511, ISSN 0167-7799

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar recubrimientos de capas poliméricas autoensambladas con nanopartículas metálicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar una monocapa autoensamblada de ácido adípico.
- Sintetizar nanopartículas de plata con citrato de sodio como agente reductor.
- Caracterizar mediante pruebas electroquímicas el recubrimiento de monocapa autoensamblada de ácido adípico y monocapa autoensamblada de ácido adípico con nanopartículas.
- Caracterizar mediante técnicas de espectrofotometría UV-visible y dispersión dinámica de luz las nanopartículas de plata sintetizadas.

2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

Durante las dos últimas décadas, se han venido desarrollando incontables estudios acerca de las monocapas autoensambladas o SAM y su modificación química. Inicialmente, las SAM se utilizaban como base de sensores electroquímicos, con el paso del tiempo, se implementaron en otros usos llegando así a la aplicación de estos en sustratos metálicos con la finalidad de mejorar sus propiedades en diferentes medios ⁴. Ilona Felho⁵ y colaboradores, realizaron un recubrimiento que aumentaba la protección del hierro contra la corrosión, al efectuarla modificación química de la superficie mediante la formación de una monocapa de fosfonato ⁵. Un año después, Hongping Zhang y colaboradores estudiaron la adhesión de una monocapa autoensamblada de ODT (Octadecanetiol) sobre acero al carbono con la finalidad de analizar la respuesta del mismo ante ambientes húmedos ⁶. Años más tarde, Susai Rajendran y colaboradores formaron monocapas autoensambladas de ácido adípico sobre la superficie de un acero al carbono mediante el método de inmersión, los resultados mostraron que había una reducción de la actividad electroquímica en la superficie ⁷. Un estudio más reciente de los autores anteriormente mencionados, fue realizado introduciendo una probeta de acero al carbono parcialmente en una solución acuosa que contenía glicina formándose así

⁴ GOODING J., MEARNS F., YANG W. and LIU J., "Self-Assembled Monolayers into the 21 st Century: Recent Advances and Applications", Electroanalysis, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. pp. 81 - 96

⁵ FELHO'SI I., TELEGDI J., PÁLINKÁS G. and KÁLMÁN E., "Kinetics of self- assembled layer formation on iron", Electrochimica, 2002. pp. 2335 - 2340

⁶ ZHANG H., ROMERO C., and BALDELLI S., Preparation of Alkanethiol Monolayers on Mild Steel Surfaces Studied with Sum Frequency Generation and Electrochemistry, American Chemical Society, 2005. pp. 15520-15530

⁷ RAJENDRAN S., SRIBHARATHY V., KRISHNAVENI A., SATHIYABAMA J., KENNEDY Z. R., V. BANU R. N. and BRINTHA G., "Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface", Thin Film Technology, 2012. pp. 10509 – 10513

la monocapa autoensamblada del aminoácido sobre la superficie del metal, la cual aportó al acero una mejor resistencia a los ácidos, a los álcalis y a la corrosión ⁸.

Miguel Monge realizó la síntesis química de nanopartículas de plata mediante la modificación de los parámetros involucrados en las reacciones de disolución, logrando un control preciso sobre el tamaño, la forma y la superficie de las nanopartículas, encontró que las de menor tamaño tenían una alta capacidad bactericida ⁹. Tiempo después, Magdalena O'cwieja y colaboradores revisaron a fondo la formación de partículas de plata en sustratos sólidos en procesos de autoensamblajes; discutieron varios métodos de síntesis de nanopartículas de plata con énfasis en la reducción química en medios acuosos, finalmente encontraron que el tamaño de partícula resultante altera la cinética de liberación de partículas y la adsorción ¹⁰.

La nanociencia, como rama del saber que estudia las propiedades, manipulación, comportamiento y demás variables de la materia que se hallan a escala nanométrica, se enfoca en el comportamiento de átomos y moléculas que demuestran comportamientos diferentes a los materiales de mayores tamaños ¹¹. La nanotecnología, en cambio, está más enfocada en el diseño, caracterización y producción de nanopartículas, de tal forma que se pueda conseguir el ensamblado controlado de las mismas logrando a macro escala productos nanoestructurados de mejores propiedades como los nanomateriales. Los nanomateriales son materiales compuestos por partículas con al menos una de sus dimensiones en el rango

⁸ GOWRI S., J. Sathiyabama, S. Rajendran, R. M. Joany, J. Jeyasundari and T. Umasankareswari, "Corrosion Inhibition by Self Assembling Monolayers on Carbon Steel" *Inn. Cor. Mat. Science*, 2015. pp.113 - 117

⁹ MONGE M., *Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas*, Inv. Química, Real sociedad española, 2009. pp. 33-41

¹⁰ O'CWIEJA M., ADAMCZYK Z., MORGA M. and KUBIAK K., "Silverparticlemonolayers – Formation, stability, applications", *Adv. Coll. And Int. Science*, 2015. pp. 530 - 563

¹¹ PÁJARO CASTRO, Nerlis; OLIVERO VERBEL, Jesús; REDONDO PADILLA, Juan *Nanotecnología aplicada a la medicina Revista Científica Guillermo de Ockham*, vol. 11, núm. 1, enero-junio, 2013, pp. 125-133 Universidad de San Buenaventura Cali, Colombia <https://www.redalyc.org/pdf/1053/105327548010.pdf>

nanométrico, cuyas propiedades físicas y químicas dependen de su tamaño, morfología y composición¹². Se pueden clasificar dependiendo de sus dimensiones, naturaleza química y su origen¹³. En cuanto a sus dimensiones se divide en cero dimensionales: cuando sus electrones están confinados en las tres direcciones; unidimensionales: si en el rango de 1 a 100nm posee dos dimensiones; bidimensionales: una dimensión se encuentra entre el rango referido y los electrones se encuentran agrupados en una dirección y tridimensionales: cuando los materiales no están confinados a la nanoescala en ninguna de sus dimensiones. Al clasificarlos por su naturaleza química, se encuentran orgánicos e inorgánicos, y finalmente, por su clasificación dependiendo su origen se dividen en cuatro tipos: basados en carbono, tomando formas esféricas huecas, elipsoides o tubos; basados en metales, como las nanopartículas de oro y plata, entre otros; dendrímero, que trata sobre polímeros con tamaños a escala nanométrica y compuestos o composites, que generan combinaciones de nanopartículas de diferentes compuestos o diferentes tamaños.

Los materiales a nanoescala son muy utilizados en diferentes campos, incluyendo electrónica, química, energía y medicina¹⁴. En este último, uno de los materiales más comúnmente usados es la plata, la cual es conocida por sus propiedades antimicrobianas¹⁵. Los antimicrobianos que se basan en plata, han demostrado ser eficaces frente a una gran variedad de microbios, por lo cual es el material más utilizado para este fin, ya que, al entrar en contacto con los microorganismos, atraviesan su pared celular bloqueando la replicación del mismo. Diversos estudios

¹² EXPERTREV Nuevas tecnologías y materiales. La revolución de la tecnología. 2019; [en línea] disponible en: <https://nuevastecnologiasymateriales.com/nanociencia-y-nanotecnologia/>

¹³ TRIPATHI R. SANG M., CHUNG J., Biogenic nanomaterials: Synthesis, characterization, growth mechanism, and biomedical applications, *Journal of Microbiological Methods*, Volume 157, 2019, pp. 65-80, ISSN 0167-7012, <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2018.12.008>.

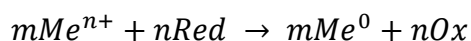
¹⁴ PÉREZ MONTAGUT, Ana Maria, Nuevos colorantes hidrofóbicos aplicados a la tinción de tejidos. Materiales modificados con nanopartículas de plata y antibióticos, Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química, 2017 pp. 125

¹⁵ PIÑERO LUGO Solangel Valentina, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de PLATA (AgNP) obtenidas por reducción química", 2016.

han demostrado que el tamaño y la forma de las partículas influye en esta importante aplicación, debido a esto se han desarrollado diferentes métodos de síntesis de nanopartículas, mediante los cuales se pueden establecer parámetros para la obtención de ciertas características deseadas ¹⁶:

- Top-Down (arriba-abajo): una micropartícula se somete a molienda, desgaste, entre otros, hasta obtener el tamaño nanométrico. Mediante éste método se producen partículas de mayor tamaño, mayor cantidad de impurezas, y con dificultad para controlar su tamaño y morfología ¹⁷.
- Bottom-Up (abajo-arriba): mediante procedimientos químicos que suelen empezar con la reducción de iones metálicos a átomos, que se ensamblarán con más átomos de manera controlada, consiguiendo conglomerados nanométricos.

La síntesis por reducción química es un ejemplo de este último método, la cual se lleva a cabo mediante el uso de una solución de sales de metal, un agente reductor y un medio estabilizante ¹⁸. La reacción química presente en este tipo de procesos es:



En donde, el reactante pierde electrones y se oxida permitiendo la formación de un producto. El agente reductor se suele encontrar en su menor estado de oxidación y se conoce como el dador de electrones ya que al reducir otra sustancia, incrementa su estado de oxidación ¹⁹. Durante la síntesis, los iones metálicos se reducen químicamente en átomos metálicos de valencia cero, posteriormente se produce la cristalización mediante la nucleación y el crecimiento de partículas.

¹⁶ ZANELLA, R. "Metodologías para la síntesis de nanopartículas", Revista Mundo- nano, Revista mundonano 2012 Vol.5, No.1. pp. 1-13

¹⁷ EXPERTREV Op. Cit.

¹⁸ UCDAVIS. Oxidizing and ReducingAgents. Recuperado en Enero de 2016, de http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_Agents

¹⁹ MELLADO VALERO, Ana Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza, Universitat de Valencia, 2011. pp 36-47

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se dividió en las siguientes etapas:

3.1 ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO

Se prepararon las probetas de Acero AISI SAE 1020 finalizando el desbaste en las lijas número 600 y 2000, obteniendo una apariencia casi espejo. Los residuos producidos sobre la superficie durante este proceso se eliminaron mediante limpieza ultrasónica. En la parte posterior del sustrato se soldó un cable para generar la conexión al equipo y alrededor de la probeta se hizo un recubrimiento con teflón con el propósito de limitar la zona que se deseaba exponer.

3.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Se prepararon 6 soluciones utilizando dos tipos de polímeros y dos tipos de sales, tres de ellas utilizadas para depositar el polímero por inmersión y las otras tres para electrodepositarlo. En la Tabla 1 se muestran las concentraciones requeridas.

Tabla 1. Concentración de compuestos utilizados para preparar los electrolitos poliméricos.

Solución	Reactivos	Concentración	Volumen
1	Ácido adípico $(CH_2)_4(CO_2H)_2$	50ppm	50mL
	Cloruro de sodio $NaCl$	60ppm	
2	Ácido adípico $(CH_2)_4(CO_2H)_2$	100ppm	50mL
	Cloruro de sodio $NaCl$	60ppm	
3	Polietilenglicol $C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$	500ppm	50mL
4	Ácido adípico $(CH_2)_4(CO_2H)_2$	100ppm	50mL
5	Ácido adípico $(CH_2)_4(CO_2H)_2$	200ppm	50mL
6	Ácido adípico $(CH_2)_4(CO_2H)_2$	0,001M	250mL
	Perclorato de potasio $KClO_4$	0,1M	

3.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

La síntesis de nanopartículas de plata se llevó a cabo mediante la reducción química de nitrato de plata como precursor y citrato de sodio como reductor.

Se prepararon las respectivas soluciones con una concentración de 1mM de nitrato de plata y 1%*m/V* de citrato de sodio, los cálculos realizados se pueden observar en el anexo F. Después, se procedió a añadir el citrato de sodio a la solución de nitrato de plata por medio de una bureta con razón de agregado de 1 gota cada 8 segundos, manteniendo una agitación constante y temperatura de 85°C. Finalmente, se dejó en agitación durante media hora.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Para la caracterización de las nanopartículas, se utilizó como técnica de análisis de propiedades ópticas la Espectroscopía de absorción de luz Ultravioleta-Visible (UV-Vis) mediante el uso de un Espectroscopio de Ultravioleta visible modelo UV-1800 120V y para el análisis estructural se utilizó Dispersión de luz dinámica (DLS) utilizando un equipo NANO-ZS90 modelo ZEN3690.

3.5 ADHESIÓN POLIMÉRICA

La adhesión de la capa polimérica al sustrato se realizó mediante dos métodos: inmersión y electrodeposición.

3.5.1. Inmersión. Se realizó la inmersión de los electrodos de trabajo en las soluciones modificando algunas variables, como se menciona a continuación:

- a) Se colocaron 4 sustratos previamente preparados (desbastados hasta el papel abrasivo 2000) en vasos de precipitado con solución 1, durante 45 minutos y 60 minutos, con y sin agitación ²⁰.

²⁰ GOWRI S., SATHIYABAMA J., RAJENDRAN S., JOANY R. M., JEYASUNDARI J. and UMASANKARESWARI T. Op. Cit.

- b) Se sumergieron dos sustratos previamente preparados (desbastado hasta el papel abrasivo 600) en vasos de precipitado con solución 1 y 2, durante 45 minutos sin agitación.
- c) Se introdujeron 4 sustratos previamente preparados (2 desbastados hasta el papel abrasivo 2000 y 2 hasta el 600) en vasos de precipitado con solución 1, durante 45 y 60 minutos y sin agitación.
- d) Se colocó un sustrato previamente preparado (desbastado hasta el papel abrasivo 600) en un vaso de precipitado con solución 1, durante 5 minutos sin agitación, se retiró de la solución y se secó, se repitió este último paso varias veces, pero en el momento de secado se giró 90° buscando que el grosor de la capa quedara uniforme en toda su superficie.
- e) Se tomó un sustrato previamente preparado (desbastado hasta el papel abrasivo 600) y se sumergió en un vaso de precipitado con solución 3, durante 45 minutos y sin agitación.

3.5.2. Electrodeposición. La electrodeposición se realizó mediante el uso de una celda electroquímica compuesta por tres electrodos (Anexo B) los cuales se conectaron a un potencióstato/galvanostato marca Metrohm de referencia Autolab PGSTAT302F. Se usó un vaso de precipitado con la solución correspondiente donde se sumergieron parcialmente los electrodos y se implementaron las siguientes técnicas electroquímicas:

- **Potencial de circuito abierto OCP:** Este potencial es medido en comparación con un electrodo de referencia en este caso, de Ag/AgCl. La prueba se realizó durante 3600 segundos en la solución preparada con el polímero a electrodepositar.
- **Voltamperometría cíclica VC:** Realizada para conocer el valor del potencial en el cual el polímero presenta su reducción. Se utilizó una velocidad de barrido de 0,010 V (V vs Ag/AgCl) por segundo con un total de 2 ciclos.
- **Cronoamperometría CA:** Esta técnica se realizó durante 3600 segundos con un intervalo de tiempo de 1 segundo, siguiendo los siguientes procedimientos:

- a) Se colocaron dos sustratos previamente preparados en la celda electrolítica con solución 4, con y sin agitación. Se realizó la cronoamperometría con un potencial de -1,4V (V vs Ag/AgCl).
- b) Se sumergió un sustrato previamente preparado en la celda electrolítica con solución 5, sin agitación y se realizó la cronoamperometría con un potencial de -1,5V (V vs Ag/AgCl).
- c) Se introdujeron dos sustratos previamente preparados en la celda electrolítica con solución 5, con agitación, se realizó la cronoamperometría con un potencial de -1,4V y -1,5V (V vs Ag/AgCl).
- d) Se colocó un sustrato previamente preparado en la celda electrolítica con solución 6, con agitación y se realizó la cronoamperometría con un potencial de -1,5V (V vs Ag/AgCl).

3.6 ADHESIÓN DENANOPARTÍCULAS

Para formar la capa de NPs, se dejaron en inmersión 1 probeta de acero desnudo y otra de acero previamente recubierto con ácido adípico durante 45 minutos en la solución coloidal de nanopartículas de plata.

3.7 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO

Las técnicas electroquímicas realizadas en solución de cloruro de sodio al 0,9% p/v, fueron:

- Potencial de circuito abierto, o por sus siglas en inglés OCP, la cual se hizo con una medida de corriente igual a cero y se corrió durante 3600 segundos con el fin de conocer el potencial con el cual se encontraba estabilidad entre las reacciones anódicas y catódicas presentes en la superficie del acero ²¹.

²¹ MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R., GENESCÁ J. Llongueras, Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto Mexicano del petróleo, Facultad de química UNAM, pp. 4-20 [en línea] disponible en. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>

- Espectroscopía de impedancia electroquímica, o por sus siglas en inglés EIS. En esta técnica, se aplica una señal de potencial al sustrato o electrodo de trabajo y se mide una respuesta en corriente tomada a diferentes frecuencias, el equipo procesa las mediciones dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada ²². En este trabajo se utilizó como potencial el OCP hallado, un rango de frecuencia desde 10000Hz hasta 0.01Hz y se tomaron 10 resultados por cada década de frecuencia.
- Voltamperometría de barrido lineal potencioestático, o por sus siglas en inglés LSV. En esta técnica se registra la corriente en función del potencial aplicado en condiciones que favorecen la polarización del electrodo de trabajo ²³. Para la realización de la prueba, se utilizó un sobrepotencial de -0.030V a 0.3V tomando como referencia el valor hallado en el OCP. La velocidad de barrido fue de 0.001V (V vs Ag/AgCl) por segundo.

La evaluación de estabilidad fue realizada después de los procedimientos mencionados en los numerales: 3.5. Y 3.6. Posteriormente se graficaron los resultados y se hizo su respectivo análisis.

La realización de cada técnica electroquímica y las gráficas correspondientes a cada prueba se basaron en las normas ASTM G3 y ASTM G5.

²² HUETE CORPS Miguel Ángel, Desarrollo de un sistema de ensayos de fuentes electroquímicas de alta potencia, Universidad Carlos III de Madrid, 2012 pp. 43-51 [en línea] disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/30046642.pdf>

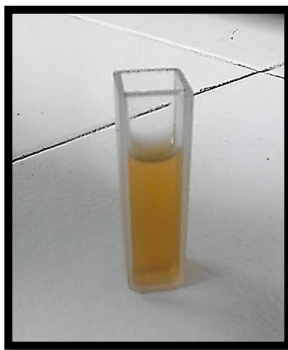
²³ SILEIKAITE, A., PUIISO, J., PROSYCEVAS, I., TAMULEVICIUS, S. "Investigation of silver nanoparticles formation kinetics during reduction of silver nitrate with sodium citrate". MaterialsScience Vol. 15, No.1, 2009 pp. 1392-1320.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

En la Fig. 1 se evidencia una muestra de solución coloidal de nanopartículas de plata, la cual se llevó a cabo mediante el uso de nitrato de plata como precursor y citrato de sodio como reductor, utilizando el procedimiento mencionado en la sección 3.3.

Figura 1. Solución de nanopartículas de plata sintetizada utilizando nitrato de plata como precursor y citrato de sodio como reductor y estabilizante.



Al finalizar la adición del citrato de sodio, la solución tomó un color naranja claro, tono que se intensificó durante el tiempo estimado de agitación. La coloración de la solución se puede relacionar con el efecto Tyndall, fenómeno mediante el cual se identifica la existencia de partículas coloidales en las soluciones debido a que estas tienen la capacidad de dispersar la luz ²⁴ y el cambio del tono se puede explicar mediante la tercera etapa de la teoría de LaMer, en donde una vez formados los núcleos se comienza a generar la precipitación de especies en la solución sobre la superficie de los mismos generando un crecimiento de estos y formándose nanopartículas primarias estables²⁵, y al haberse mantenido en agitación la solución

²⁴ BOTASINI Santiago, Estudio de la estabilidad de nanopartículas y desarrollo de un sensor colorimétrico, Universidad de la República (Uruguay), 2016, pp. 59.

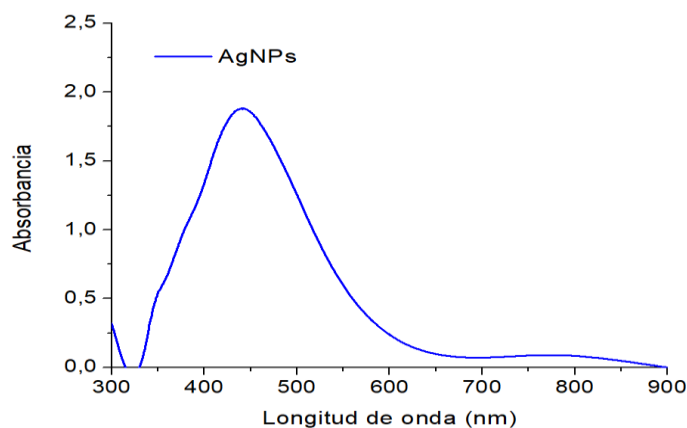
²⁵ LUNA CRIADO C., MENDOZA RESÉNDEZ R., Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas, Ciencia UANL Vol. XI No.3, 2008, pp. 244-255

durante 30 minutos, pudo conllevar a que este periodo de crecimiento se prolongara y por consiguiente se consiguiera la formación de nanopartículas de mayor tamaño y una posible aglomeración de las mismas generando así el oscurecimiento de la solución ²⁶.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Se procedió a efectuar la respectiva caracterización mediante el método de Espectroscopía de absorción de luz ultravioleta-Visible (UV-Vis) cuya gráfica se muestra en la Fig. 2.

Figura 2. Espectro ultravioleta-visible de la solución coloidal de AgNPs. En el eje horizontal se encuentran los valores de longitud de onda medidos en nanómetros y en el eje vertical se muestran los valores de absorbancia correspondientes a la muestra caracterizada.



En el espectro obtenido se presentan tres picos de absorbancia, el de mayor valor se encuentra en una longitud de onda aproximada de 440 nm, el siguiente pico se presenta en 370 nm y el más pequeño en 350 nm. El nitrato de plata, como reactante precursor, durante la síntesis química puede llevar a la formación de partículas nanométricas con diferentes tamaños, lo cual se observa en los ensanchamientos y asimetrías presentes en los tres picos de absorbancia encontrados en la

²⁶ BOTASINI Santiago, Op. Cit.

caracterización ²⁷. La respuesta óptica por debajo de 325 nm puede ser producida por la presencia de grupos de iones de plata en la solución, debido al extenso tiempo de agitación posterior a la síntesis. Adicional a esto, en este punto de la curva, aun no interviene la morfología de las NPs ²⁸. La respuesta de absorbancia alta puede ser por causa del tiempo de agitación posterior a la agregación del citrato de sodio, debido a que esto conlleva a la formación partículas de mayor tamaño ya que se prolonga el tiempo de reacción ²⁹. De igual manera, la solución coloidal tomaba una coloración más anaranjada a medida que se agitaba confirmando lo mencionado anteriormente.

En el rango de longitud de onda en el cual se encontró el pico más alto, de entre aproximadamente 430nm a 480nm la muestra absorbe el color azul del espectro incidente y transmite el color naranja, el cual es captado por el ojo humano y da la tonalidad a la disolución (ver Anexo J).

Mediante DLS se realizó la medición del potencial z, obteniéndose un promedio de -54,86mV. Se puede apreciar que el potencial entre la capa difusa y la capa de Stern es un valor negativo alto, su polaridad se debe a que los coloides por lo general están cargados negativamente, lo cual le sirve como impedimento para la aglomeración entre ellas ³⁰. Adicionalmente, se buscó una aproximación al tamaño de las NPs obtenidas utilizando la técnica de DLS, dando como resultado 4,51nm, encontrándose este valor en el rango en el cual el efecto bactericida de las

²⁷ MAHMUD Z., AMELOTTI F., SERPI C., MASKARIC O., MÍNGOLO N., GASSA L., GORDILLO G., Estudio de la protección del Material de Aleación de Zinc-Níquel + Micropartículas de CSi, cuando se aplica el recubrimiento de conversión de cromatizado a base de Cr³⁺ producido a escala industrial, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2016, pp. 12

²⁸ SIFONTES, A., MELO, L., MAZA, C., MENDES, J., MEDIAVILLA, M. "Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de polímeros estabilizantes". Quim. Nova, 2010 Vol. 33, No. 6: pp. 1266-1269

²⁹ ELKHIER A., ORABY M., EL-HEFNAWY A., ABDELGHANY S., ALNATTAR A., Hany, Structural and Investigation of Silver Nanoparticles Doped PES/PVDF Polymer Composite. Middle East Journal of Applied Sciences, 2015, pp. 58-63

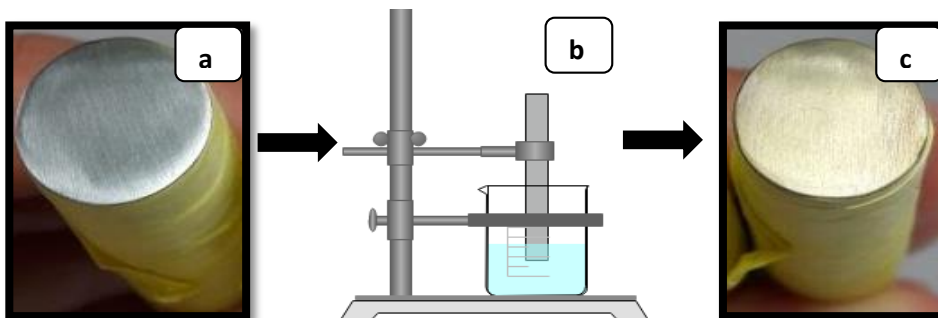
³⁰ CRUZ, D., RODRÍGUEZ, M., LÓPEZ, J., HERRERA, V., ORIVE, A., CREUS, A. "Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda". Avances en Ciencia e Ingeniería 3(2), 2012 pp. 67-78

nanopartículas de plata es muy fuerte ³¹ (de 1 a 10nm) requiriendo así una baja concentración de partículas para poder inhibir bacterias ³². El índice de polidispersidad fue de aproximadamente 0,49, lo que indica que hay una variación en los tamaños de las partículas presentes en la disolución confirmando así lo obtenido en la Fig. 2 ³³.

4.3 ADHESIÓN POLIMÉRICA Y DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

4.3.1 Inmersión en solución polimérica. En la Fig. 3 se aprecia el paso a paso de la inmersión de la probeta. En la Fig. 3a se observa la probeta desbastada, en la Fig. 3b la probeta inmersa en solución y en Fig. 3c el resultado obtenido.

Figura 1. Deposición de capa autoensamblada de AA sobre la superficie del acero AISI SAE 1020. a) probeta desbastada hasta la lija 600, b) inmersión del acero en la solución de AA durante 45 minutos y c) resultado obtenido.



Se puede apreciar un cambio en la tonalidad de su superficie producto de la posible formación de una película espontánea de óxido de hierro producido por la interacción entre el hierro y los iones cloro presentes en la solución o la formación de una película de ácido adípico de hierro en ausencia de óxido de hierro, si hay menor corrosión o ausencia de esta ³⁴.

³¹ MONGE M., Op. Cit.

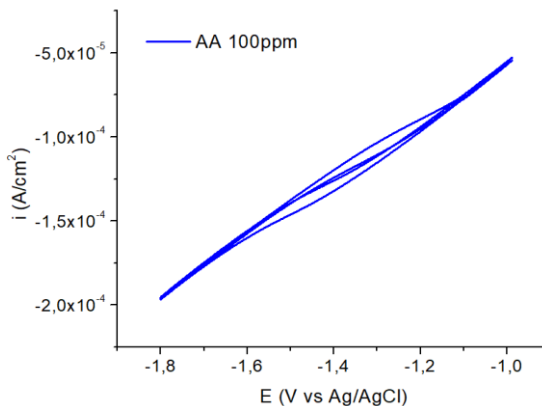
³² PILLAI Z., KAMAT P., What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?, J. Phys. Chem. 2003 B 108: pp. 945-951

³³ DONG Y., ZHU H., SHEN Y., ZHANG W., ZHANG L., Antibacterial activity of silver nanoparticles of different particle size against *Vibrio Natriegens*, PLoS ONE 14(9): e0222322, 2019, pp. 3-10

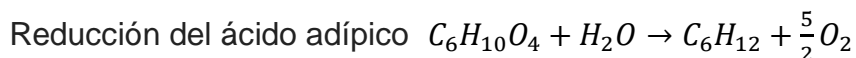
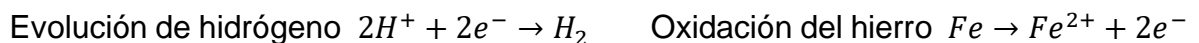
³⁴ RAJENDRAN S., SRIBHARATHY V., KRISHNAVENI A., SATHIYABAMA J., KENNEDY Z. R., V. BANU R. N. and BRINTHA G., Op. Cit.

4.3.2 Electrodeposición polimérica. Con el propósito de estudiar el comportamiento de la solución polimérica y así establecer en que rango de potenciales se presenta la mayor cantidad de reducción de elementos, se realizó una voltamperometría cíclica. Se tomó como potencial inicial -0,733V (V vs Ag/AgCl), como potencial de corte anódico 0,4V (V vs Ag/AgCl) y como potencial de corte catódico -2,733V (V vs Ag/AgCl). A partir de los datos obtenidos se decidió disminuir el rango de potenciales debido al comportamiento que presentaba la solución, estableciendo como potencial inicial -1,2V (V vs Ag/AgCl), como potencial de corte anódico -1,0V (V vs Ag/AgCl) y como potencial de corte catódico -1,8V (V vs Ag/AgCl). Los datos obtenidos se representan en la Fig. 4, la cual evidencia una curvatura en el rango de potenciales de -1,4 a -1,5V (V vs Ag/AgCl), el cual nos indicó que en este se estaría presentando dicha reducción de especies en solución³⁵ por consiguiente se estableció como rango de electrodeposición.

Figura 4. Voltamperograma cíclico de acero AISI SAE 1020 desbastado con papel abrasivo 600, con solución acuosa de 100ppm de AA como electrolito, con velocidad de barrido de 0,010V/s (V vs Ag/AgCl) con un total de dos ciclos.



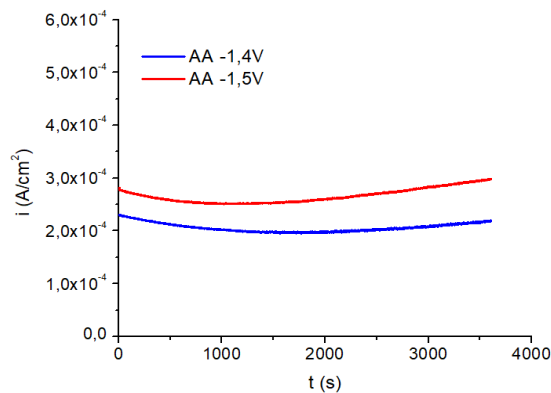
Las reacciones presentes en la solución son las siguientes:



³⁵ VINOGRADOV V., CUEVAS A., Activación electroquímica de soluciones acuosas (ECAS), Ingeniería química, ISSN 0210-2064, N°. 498, 2011, pp. 68-76 [en línea] disponible en: <http://aquaeca.com/files/Uploads/Ingener%C3%ADa%20qu%C3%ADmica.pdf>

De la cronoamperometría realizada durante 1 hora, utilizando los valores de potencial anteriormente mencionados, se obtuvieron los resultados graficados en la Fig. 5, donde la curva de color azul corresponde a AA electrodepositado a $-1,4\text{V}$ (V vs Ag/AgCl) y la de color rojo a $-1,5\text{V}$ (V vs Ag/AgCl).

Figura 5. Cronoamperograma obtenido para el acero AISI SAE 1020 sumergido parcialmente en solución acuosa con 200ppm de AA durante 60 minutos con agitación del medio.



Se observa un mayor incremento de la corriente obtenida para $-1,5\text{V}$ (V vs Ag/AgCl), lo cual indica que en este potencial se logró una mejor respuesta de los elementos involucrados en la solución generada por una mayor activación de las partículas disueltas ³⁶.

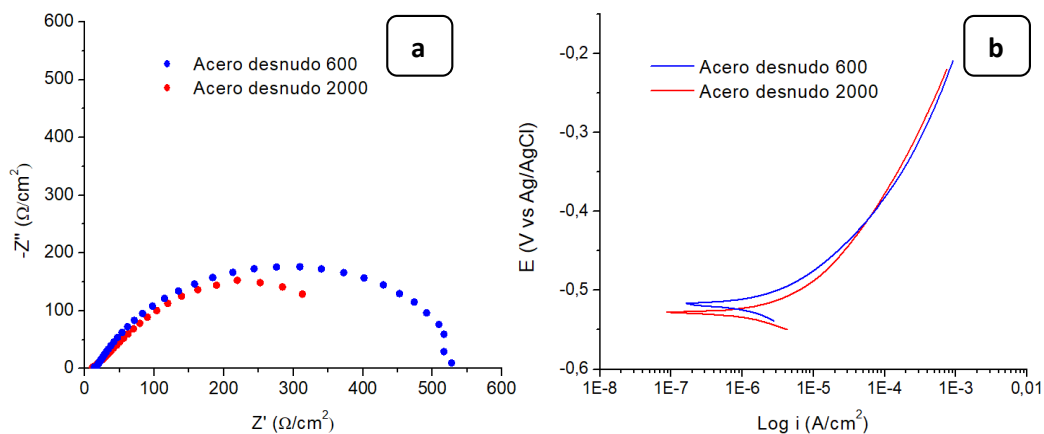
4.4 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO

4.4.1 Pruebas preliminares. Se realizaron pruebas electroquímicas preliminares a los electrodos de trabajo previamente preparados con el objetivo de evaluar el comportamiento de este sin modificar y posteriormente compararlo con el acero recubierto. Las gráficas obtenidas se graficaron en la Fig. 6. En a, se muestra el diagrama de Nyquist; en estas curvas, los puntos que están cerca al origen

³⁶ PIERRE_R. Roberge, Corrosion Engineering, principles and practice, The McGraw-Hill Companies, 2008, pp. 86

corresponden a la respuesta que se registró a alta frecuencia y los que se encuentran al final, corresponden a la respuesta a baja frecuencia. En el eje de abscisas se encuentra la impedancia real, la cual está relacionada con los procesos resistivos y en el eje de ordenadas se encuentra la resistencia asociada a los procesos capacitivos. En color azul se identifica la respuesta de la probeta metálica sin recubrimiento con superficie desbastada con papel abrasivo 600 y en color rojo la superficie desbastada con papel abrasivo 2000. En la Fig. 6b, se muestra la curva de polarización, de la cual se puede obtener la respuesta del recubrimiento cuando se imponen potenciales de oxidación y reducción; en el eje x se presentan los valores de la densidad de corriente obtenida en escala logarítmica y en el eje y el sobrepotencial aplicado.

Figura 6. Pruebas electroquímicas preliminares realizadas a aceros AISI SAE 1020 con diferente rugosidad superficial. a) EIS realizada tomando como potencial el valor obtenido en el OCP y rango de frecuencia de 10000Hz a 0,01Hz. b) LSV realizado en un rango $-0.030V \leq OCP \leq 0.3V$ (V vsAg/AgCl).



En esta prueba solo se realizó la rama anódica, debido a que se deseaba evitar la reducción de los iones de hidrógeno a su forma atómica, los cuales se combinan y forman hidrógeno gaseoso mediante la reacción con electrones de la superficie catódica ³⁷ y causarían una posterior interferencia en la evaluación de la estabilidad

³⁷ BAEZA A., GARCÍA A., Principios de electroquímica analítica, Colección de documentos de apoyo UNAM, 2011. pp. 61-72

del recubrimiento debido a que estas burbujas se sitúan en la superficie del electrodo de trabajo, causando una influencia en los resultados. Los valores obtenidos de OCP para las probetas en solución, fueron tomados como base para la realización de las pruebas de EIS y LSV.

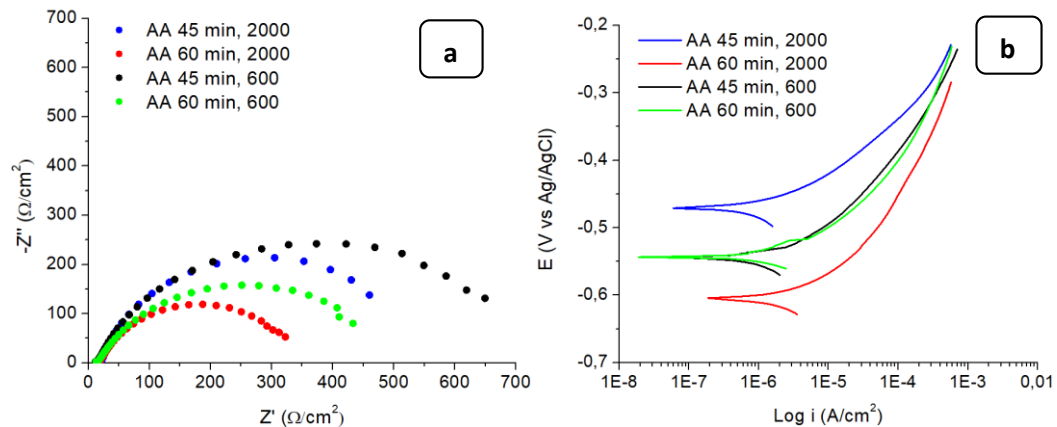
La resistencia alcanzada por el acero con superficie desbastada con papel abrasivo 600 es de $520\Omega/\text{cm}^2$ aproximadamente y la de 2000 es de $312\Omega/\text{cm}^2$. Se observa un aumento del potencial de corrosión para la superficie desbastada con papel abrasivo 600 y al hallar la velocidad de corrosión (i_{corr}) para ambas superficies (ver Anexo C), se observa que de igual manera el acero con superficie de 600 obtuvo mejor respuesta con un valor de $2,19\text{E}-06\text{ A}/\text{cm}^2$. Adicionalmente la pendiente de Tafel anódica de la curva del acero con superficie desbastada con papel abrasivo 600 tuvo un valor de $0,065\text{V}/\text{dec}$ (V vs Ag/AgCl) siendo esta menor por $20\text{V}/\text{dec}$ (V vs Ag/AgCl) en comparación con el acero 2000. Teniendo en cuenta la definición de la pendiente de Tafel que dice que la pendiente es inversamente proporcional a la cantidad de electrones involucrados en la reacción³⁸, se puede deducir que hay un aumento de electrones transferidos.

Al analizar la respuesta por parte de la probeta con rugosidad de lija 600 se decidió escoger esta como superficie de trabajo para realizar los recubrimientos.

4.4.2 Pruebas electroquímicas a recubrimientos poliméricos logrados por inmersión. Después de realizar el recubrimiento siguiendo los diferentes parámetros para inmersión, se hicieron las respectivas pruebas electroquímicas de evaluación del recubrimiento (Ver Anexos D, E y F). En la Fig. 7a se exponen los resultados de EIS obtenidos para ambas rugosidades superficiales recubiertas con AA durante diferentes tiempos de inmersión.

³⁸ GENESCÁ J., Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, Facultad Química UNAM, Ciudad universitaria, 2012, pp. 6-11

Figura 7. Recubrimiento con AA (solución acuosa con 50ppm de AA y 60ppm de NaCl) sobre aceros AISI SAE 1020 con diferente rugosidad superficial (600 y 2000) realizado por inmersión durante 45 y 60 minutos, sin agitación del medio acuoso. a) Diagrama de Nyquist, b) Voltamperograma de barrido lineal.



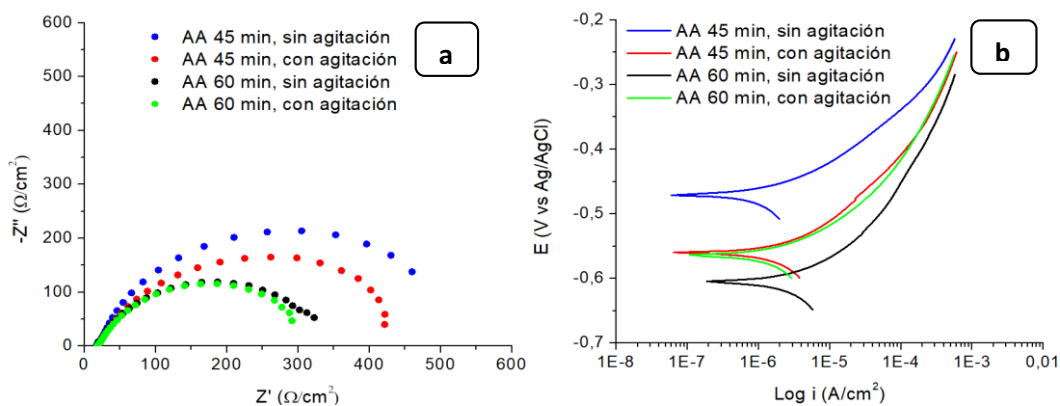
Al comparar las curvas de la Fig. 7 teniendo en cuenta la variable tiempo, se evidencia a medida que este aumenta, disminuye la resistencia a la polarización, asimismo, el acero desbastado con lija 600 continúa obteniendo una menor velocidad corrosiva en 60 minutos, sin embargo, para 45 minutos se observa un cambio en la tendencia ya que la mejor respuesta fue identificada en el acero con rugosidad superficial 2000, lo cual se confirma al analizar los resultados para I_{corr} expuestos en el Anexo C.

En cuanto a la respuesta obtenida por la diferencia de rugosidad, se encontró que la probeta desbastada hasta el papel abrasivo 600 tuvo un mejor comportamiento, esto se podría explicar teniendo en cuenta el estudio realizado por S. Rajendran que habla acerca de la adherencia del ácido adípico sobre la superficie del acero debido a la presencia de óxido de hierro producido por la interacción del hierro con los iones cloro disueltos en la solución. Por consiguiente, la superficie de la probeta al poseer mayor rugosidad, tenía mayor área de contacto con la solución, conllevando a la posibilidad de generar óxido y produciéndose la adhesión del

polímero con mayor facilidad. Adicionalmente, en cuanto a la agitación de la solución durante la adhesión del polímero a la superficie de la probeta, al revisar los resultados obtenidos en la Fig. 8, en la cual se comparan dos tiempos de inmersión con y sin agitación del medio, se encontró más viable la no perturbación del medio acuoso.

Figura 8. Recubrimiento con AA (solución acuosa con 50ppm de AA y 60ppm de NaCl) sobre aceros AISI SAE 1020 con rugosidad superficial 2000 realizado por inmersión durante 45 y 60 minutos, con y sin agitación del medio acuoso.

a) Diagrama de Nyquist, b) Voltamperograma de barrido lineal.



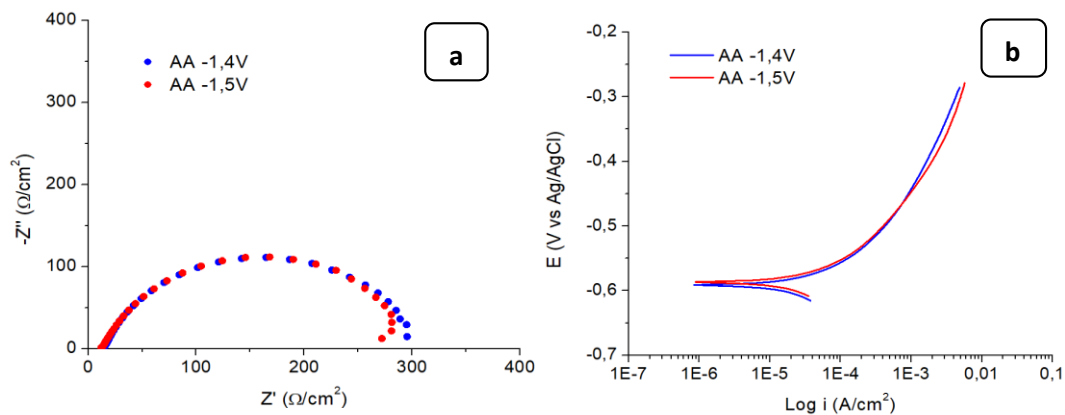
Debido a que las probetas terminadas con papel abrasivo 600 arrojaron mejor respuesta en la mayoría de pruebas, se decidió seguir trabajando únicamente con esta rugosidad superficial.

4.4.3 Pruebas electroquímicas a recubrimientos poliméricos logrados por electrodeposición. Se realizaron las respectivas pruebas electroquímicas de evaluación del recubrimiento (Ver Anexos G, H e I). En la Fig. 9 se muestran los resultados de EIS y LSV obtenidos para ácido adípico electrodepositado sobre la superficie del acero.

Se observa que las curvas resultantes para ambos potenciales de electrodeposición toman comportamientos similares, exceptuando por la zona final de la curva roja, la cual corresponde a -1,5V(V vs Ag/AgCl) (Fig. 9a), donde se aprecia una orientación

inesperada, posiblemente a causa de un desprendimiento de la capa adherida superficialmente ³⁹. La baja respuesta del acero en el medio salino después de realizado el procedimiento electroquímico de deposición del AA, pudo ser debido a la ausencia del óxido de hierro ya que la solución polimérica no contenía iones de cloro, lo que con llevaría a la posible formación de una película de ácido adípico de hierro⁴⁰ la cual sería poco estable y aportaría al aumento del proceso corrosivo.

Figura 9. Recubrimiento con AA (solución acuosa con 200ppm de AA) sobre aceros AISI SAE 1020 electrodepositado durante 60 minutos, con agitación del medio. a) Diagrama de Nyquist, b) Voltamperograma de barrido lineal.



Al comparar los resultados obtenidos para las dos técnicas de deposición del polímero, se encuentra que el recubrimiento que obtuvo mejor respuesta se realizó mediante inmersión, siendo este el expuesto en la Fig. 7 para un tiempo de 45 minutos sobre rugosidad 600 (curva de color negro). Al analizar la respuesta del recubrimiento mencionado frente al acero desnudo observado en la Fig. 6 (curva de color azul) se encuentra que hay un cambio en la resistencia a la carga, ya que fueron $520 \Omega/\text{cm}^2$ y $649 \Omega/\text{cm}^2$ los valores obtenidos para el acero desnudo y para el acero recubierto con AA respectivamente. Se puede ver que hay un aumento de

³⁹ PIERRE R. Roberge, Corrosion Engineering, principles and practice, The McGraw-Hill Companies, 2008, pp. 86

⁴⁰ RAJENDRAN S., SRIBHARATHY V., KRISHNAVENI A., SATHIYABAMA J., KENNEDY Z. R., V. BANU R. N. and BRINTHA G., "Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface", Thin Film Technology, 2012. pp. 10509 – 10513

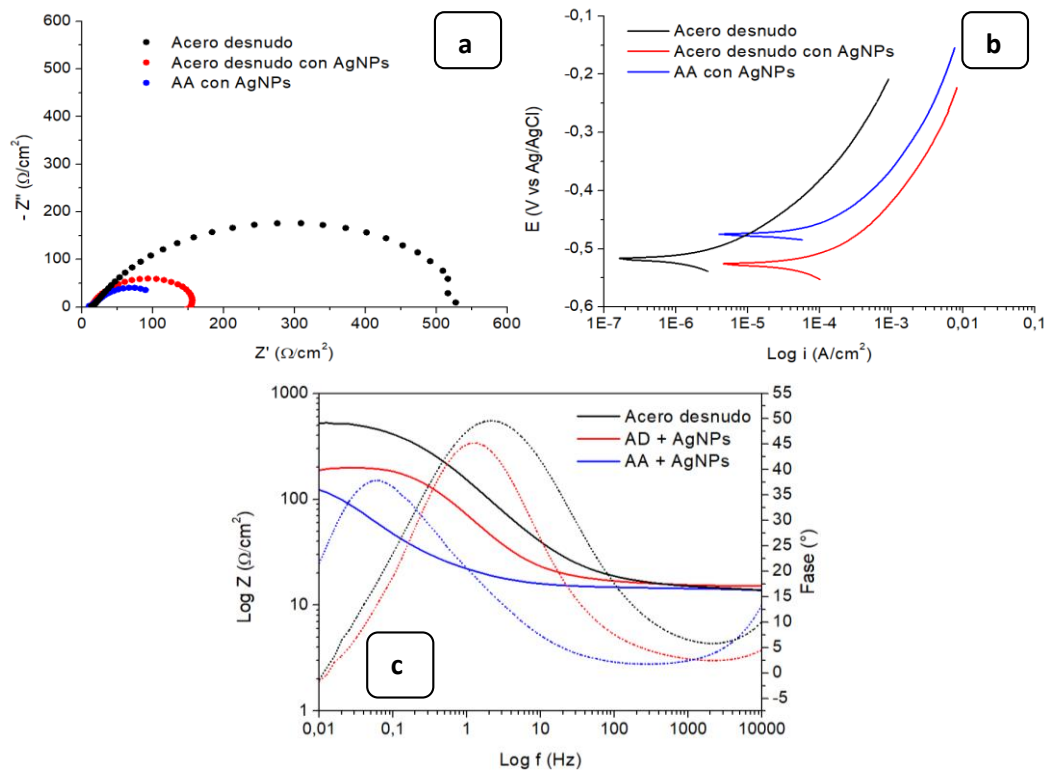
129 Ω/cm^2 , lo cual indica que aumenta la resistencia a la corrosión e inhibe la cantidad de electrones en las reacciones de oxidación ⁴¹, lo que nos lleva a concluir que hay una estabilidad del depósito sobre el acero. De igual manera, el valor de I_{corr} pasa de ser 2,19E-06A/cm² en el acero desnudo a 1,90E-06A/cm² en el acero recubierto, lo cual indica que la velocidad de corrosión disminuye, haciendo este recubrimiento el más apto para realizar la deposición de las nanopartículas.

4.4.4 Pruebas electroquímicas a recubrimientos de nanopartículas logrados por inmersión. Se realizó la adhesión de nanopartículas de plata sobre la superficie del acero con y sin recubrimiento de ácido adípico y posteriormente se hicieron las respectivas pruebas electroquímicas de evaluación del mismo. En la Fig. 10 se exponen los resultados obtenidos de EIS y LSV para el recubrimiento compuesto y para el recubrimiento de solo AgNPs, y se comparan con los resultados obtenidos para el acero sin recubrir.

Se observa en la Fig. 10a que la resistencia a la transferencia de carga proyectada en el eje x, es menor para el recubrimiento compuesto, el cual arrojó un valor de 90 Ω/cm^2 , que para el acero con solo AgNPs con resistencia de 148 Ω/cm^2 . Esto se podría explicar debido a la posible respuesta mixta de la plata y el hierro, después de la deposición de las nanopartículas de plata sobre la superficie de la probeta. Al hallar los I_{corr} correspondientes a las curvas de la Fig. 10b se encuentra que el recubrimiento de AgNPs sobre el acero tiene una mayor velocidad de corrosión, posiblemente se deba a que el metal noble al estar directamente en contacto con el hierro, acelere la corrosión de este con el sobrepotencial aplicado.

⁴¹ GENESCÁ J., Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, Facultad Química UNAM, Ciudad universitaria, 2012, pp. 6-11

Figura 10. Recubrimientos de AgNPs sobre acero AISI SAE 1020 (con rugosidad 600) con y sin AA, realizados por inmersión durante 45 minutos, sin agitación del medio acuoso. a) Diagrama de Nyquist, b) Voltamperograma de barrido lineal y c) diagrama de Bode, donde la línea representa los valores de Z y la línea punteada los valores de la fase.



En el diagrama de Bode observado en la Fig. 10, c se aprecia que a altos valores de Z y a bajos valores de frecuencia la curva más alta corresponde a la del acero recubierto únicamente con AgNPs lo cual está asociado con la resistencia a la corrosión y disminuye cuando se aplica el recubrimiento compuesto ⁴². En la línea roja se presenta un pico el cual está aproximadamente a 60° , entre más se acerque a 90° se va a presentar un comportamiento más capacitivo, adicionalmente con la presencia de un solo pico, indica que el recubrimiento es homogéneo. Al relacionar las dos curvas, se encuentra que hay una resistencia total parecida ya que inician y terminan en el mismo punto.

⁴² MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R., GENESCÁ J. Op. Cit.

5. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de recubrimientos de capas poliméricas autoensambladas con nanopartículas metálicas y se caracterizaron mediante técnicas electroquímicas, las cuales demostraron una variación en la respuesta del acero frente a la corrosión.
- Se obtuvieron monocapas autoensambladas de ácido adípico sobre el acero, cuyo efecto se ve reflejado en el aumento de las propiedades electroquímicas y estabilidad del recubrimiento, ya que mejora la resistencia a la polarización del sustrato sólido en aproximadamente $129\Omega/\text{cm}^2$, lo cual genera que la carga sobre su superficie sea menor, y adicionalmente disminuye la velocidad de corrosión al arrojar un valor de I_{corr} más bajo.
- Se logró conseguir una solución coloidal de nanopartículas de plata obtenidas mediante reducción química, con un tamaño de 4,51nm, el cual está en el rango de aplicabilidad efectiva como bactericida en ambientes médicos.
- Se caracterizaron mediante técnicas electroquímicas los recubrimientos obtenidos mediante los diferentes procesos, logrando así descartar los parámetros que no hacían efecto benévolo en la superficie del sustrato sólido y concluir que el recubrimiento con mejor respuesta fue compuesto por ácido adípico en inmersión durante 45 minutos y luego en nanopartículas de plata durante el mismo tiempo.
- Se implementaron técnicas de caracterización a la solución de nanopartículas de plata sintetizadas, la cual tomo un color naranja intenso después del tiempo de agitación, mediante las cuales se comprobó la existencia de partículas suspendidas de carga negativa lo suficientemente alta para evitar la aglomeración entre ellas.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda evaluar la actividad microbiana del recubrimiento de nanopartículas de plata sintetizadas mediante el procedimiento mencionado anteriormente.

BIBLIOGRAFÍA

BAEZA A., GARCIA A., Principios de electroquímica analítica, Colección de documentos de apoyo UNAM, 2011. pp. 61 - 72

BOEV, Christine & KISS, Elizabeth. Hospital-Acquired Infections. Critical Care Nursing Clinics of North America 2016. 29. 10.1016/j.cnc.2016.09.012. pp. 51 – 65

BOTASINI Santiago, Estudio de la estabilidad de nanopartículas y desarrollo de un sensor colorimétrico, Universidad de la República (Uruguay), 2016, pp. 59.

CDC Expert Rev Pharmacoecon Outcomes Res. 2009 October; 9(5): 417 – 422. [en línea] disponible en: <https://www.cdc.gov/hai/surveillance/index.html>

CRUZ, D., RODRÍGUEZ, M., LÓPEZ, J., HERRERA, V., ORIVE, A., CREUS. A. “Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda”. Avances en Ciencia e Ingeniería 3(2), 2012 pp. 67 - 78.

DONG Y, ZHU H, SHEN Y, ZHANG W, ZHANG L, Antibacterial activity of silver nanoparticles of different particle size against *Vibrio Natriegens*, PLoS ONE 14(9): e0222322, 2019, pp. 3 - 10

ELKHIER A., ORABY M., EL-HEFNAWY A., ABDELGHANY S., ALNATTAR A., Hany, Structural and Investigation of Silver Nanoparticles Doped PES/PVDF Polymer Composite. Middle East Journal of Applied Sciences, 2015, pp. 58 - 63.

EXPERTREV Nuevas tecnologías y materiales. La revolución de la tecnología. 2019; [en línea] disponible en: <https://nuevastecnologiasymateriales.com/nanociencia-y-nanotecnologia/>

FELHO'SI I., TELEGDI J., PÁLINKÁS G. and KÁLMÁN E., "Kinetics of self-assembled layer formation on iron", *Electrochimica*, 2002, pp. 2335 – 2340

GENESCÁ J., Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, Facultad Química UNAM, Ciudad universitaria, 2012, pp. 6 - 11

GOODING J., MEARNS F., YANG W. and LIU J., "Self-Assembled Monolayers into the 21 st Century: Recent Advances and Applications", *Electroanalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, pp. 81 – 96

GOWRI S., SATHIYABAMA J., RAJENDRAN S., JOANY R. M., JEYASUNDARI J. and UMASANKARESWARI T., "Corrosion Inhibition by Self Assembling Monolayers on Carbon Steel" *Inn. Cor. Mat. Science*, 2015, pp. 113 – 117

GUIDELINES ON CORE COMPONENTS OF INFECTION PREVENTION AND CONTROL PROGRAMMES AT THE NATIONAL AND ACUTE HEALTH CARE FACILITY LEVEL. Geneva: World Health Organization; 2016. 6, The burden of health care-associated infection. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK401766/>

HUETE CORPS Miguel Ángel, Desarrollo de un sistema de ensayos de fuentes electroquímicas de alta potencia, Universidad Carlos III de Madrid, 2012 pp. 43 - 51 [en línea] disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/30046642.pdf>

LUNA CRIADO C., MENDOZA RESÉNDEZ R., Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas, Ciencia UANL Vol. XI No.3, 2008, pp. 244 - 255

MAHMUD Z., AMELOTTI F., SERPI C., MASKARIC O., MÍNGOLO N., GASSA L., GORDILLO G., Estudio de la protección del Material de Aleación de Zinc-Níquel + Micropartículas de CSi, cuando se aplica el recubrimiento de conversión de cromatizado a base deCr³⁺ producido a escala industrial, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2016, pp. 12.

MELLADO VALERO, Ana Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza, Universitat de Valencia, 2011. pp. 36 - 47 [en línea] disponible en: <http://es.dynamicabutment.com/wp-content/uploads/sites/3/2013/04/CORROSI%C3%93N-GALV%C3%81NICA.pdf>

MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R., GENESCÁ J. Llongueras, Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto Mexicano del petróleo, Facultad de química UNAM, pp. 4 - 20 [en línea] disponible en. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>

MOHAMMAD J. HAJIPOUR, KATHARINA M. Fromm, Ali Akbar Ashkarran, Dorleta Jimenez de Aberasturi, Idoia Ruiz de Larramendi, TeofiloRojo, VahidSerpooshan, Wolfgang J. Parak, MortezaMahmoudi, Antibacterial properties of nanoparticles, Trends in Biotechnology, Volume 30, Issue 10, 2012, pp. 499 - 511, ISSN 0167-7799, <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.06.004>.

MONGE M., Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas, Inv. Química, Real sociedad española, 2009, pp. 33 - 41

OĆWIEJA M., ADAMCZYK Z., MORGA M. and KUBIAK K., "Silverparticlemonolayers – Formation, stability, applications", Adv. Coll. And Int. Science, 2015, pp. 530 – 563

PÁJARO CASTRO, Nerlis; OLIVERO VERBEL, Jesús; REDONDO PADILLA, Juan Nanotecnología aplicada a la medicina Revista Científica Guillermo de Ockham, vol. 11, núm. 1, enero-junio, 2013, pp. 125 - 133 Universidad de San Buenaventura Cali, Colombia [en línea] disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/1053/105327548010.pdf>

PAN AMERICAN HEALTH ORGANIZATION. Prevention and control of healthcare–associated infections. Basic Recommendations. Washington, D.C.: PAHO; 2018 pp. 54 – 98

PÉREZ MONTAGUT, Ana Maria, Nuevos colorantes hidrofóbicos aplicados a la tinción de tejidos. Materiales modificados con nanopartículas de plata y antibióticos, Universitat Autònoma de Barcelona. Departamento de Química, 2017 pp. 125

PIERRE R. Roberge, Corrosion Engineering, principles and practice, The McGraw-Hill Companies, 2008, pp. 86

PILLAI Z., KAMAT P., What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?, J.Phys.Chem. 2003 B 108: pp. 945 - 951.

PIÑERO LUGO Solangel Valentina, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de PLATA (AgNP) obtenidas por reducción química", 2016.

RAJENDRAN S., SRIBHARATHY V., KRISHNAVENI A., SATHIYABAMA J., KENNEDY Z. R., V. BANU R. N. and BRINTHA G., "Corrosion inhibitive property of

self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface”, Thin Film Technology, 2012. pp. 10509 – 10513

SIFONTES, A., MELO, L., MAZA, C., MENDES, J., MEDIAVILLA, M. “Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de polímeros estabilizantes”. Quim. Nova, 2010 Vol. 33, No. 6: pp. 1266 - 1269.

SILEIKAITE, A., PUIISO, J., PROSYCEVAS, I., TAMULEVICIUS, S. “Investigation of silver nanoparticles formation kinetics during reduction of silver nitrate with sodium citrate”. Materials Science Vol. 15, No.1, 2009 pp. 1392 - 1320.

TRIPATHI R. SANG M., CHUNG J., Biogenic nanomaterials: Synthesis, characterization, growth mechanism, and biomedical applications, Journal of Microbiological Methods, Volume 157, 2019, pp. 65 - 80, ISSN 0167-7012, <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2018.12.008>.

UCDAVIS. Oxidizing and Reducing Agents. Recuperado en Enero de 2016, de http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_Agents

VINOGRADOV V., CUEVAS A., Activación electroquímica de soluciones acuosas (ECAS), Ingeniería química, ISSN 0210-2064, N°. 498, 2011, pp. 68 - 76 [en línea] disponible en: <http://aquaeca.com/files/Uploads/Ingener%C3%ADa%20qu%C3%ADmica.pdf>

ZANELLA, R. “Metodologías para la síntesis de nanopartículas”, Revista Mundonano, Revista mundonano 2012 Vol.5, No.1. pp. 1 - 13.

ZHANG H., ROMERO C., and BALDELLI S., Preparation of Alkanethiol Monolayers on Mild Steel Surfaces Studied with Sum Frequency Generation and Electrochemistry, American Chemical Society, 2005. pp. 15520 - 15530

ANEXOS

Anexo A. Cálculos para la preparación de las soluciones

- Solución de ácido adípico con cloruro de sodio:

Concentración de NaCl:

Se necesitaban 60ppm de NaCl en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular del cloruro de sodio es 58,44g y que 60ppm es equivalente a 60mg en un litro de solución, se procedieron a realizar los cálculos para determinar la concentración molar.

$$\left(\frac{60\text{mg}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}}\right) * \left(\frac{1\text{mol}}{58,44\text{g}}\right) = 1,0267 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,0267 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$50\text{mL} * \left(\frac{1,0267 \times 10^{-3} \text{mol}}{1000\text{mL}}\right) * \left(\frac{58,44\text{g}}{1\text{mol}}\right) = 3,10 \times 10^{-3} \text{g}$$

Se utilizaron $3,10 \times 10^{-3} \text{g}$ de NaCl para preparar la solución.

Concentración de Ácido Adípico:

Se necesitaban 50ppm de AA en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular AA es 146,1412g y que 50ppm es equivalente a 50mg en un litro de solución, se procedieron a realizar los cálculos para determinar la concentración molar.

$$\left(\frac{50\text{mg}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}}\right) * \left(\frac{1\text{mol}}{146,1412\text{g}}\right) = 3,4215 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 3,4215 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$50\text{mL} * \left(\frac{3,4215 \times 10^{-4} \text{mol}}{1000\text{mL}}\right) * \left(\frac{146,1412\text{g}}{1\text{mol}}\right) = 2,7 \times 10^{-3} \text{g}$$

Se utilizaron $2,7 \times 10^{-3} \text{g}$ de AA para preparar la solución.

- Solución de ácido adípico:

Se necesitaban 100ppm de AA en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular AA es 146,1412g y que 100ppm es equivalente a 100mg en un litro de solución, se procedieron a realizar los cálculos para determinar la concentración molar.

$$\left(\frac{100\text{mg}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}}\right) * \left(\frac{1\text{mol}}{146,1412\text{g}}\right) = 6,8427 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 6,8427 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$50\text{mL} * \left(\frac{6,8427 \times 10^{-4} \text{mol}}{1000\text{mL}}\right) * \left(\frac{146,1412\text{g}}{1\text{mol}}\right) = 5,4 \times 10^{-3} \text{g}$$

Se utilizaron $5,4 \times 10^{-3} \text{g}$ de AA para preparar la solución.

- Solución de ácido adípico:

Se necesitaban 200ppm de AA en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular AA es 146,1412g y que 200ppm es equivalente a 200mg en un litro de solución, se procedieron a realizar los cálculos para determinar la concentración molar.

$$\left(\frac{200\text{mg}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}}\right) * \left(\frac{1\text{mol}}{146,1412\text{g}}\right) = 13,6854 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 13,6854 \times 10^{-4} \text{M}$$

Si se prepararon 50mL, entonces:

$$50\text{mL} * \left(\frac{13,6854 \times 10^{-4} \text{mol}}{1000\text{mL}}\right) * \left(\frac{146,1412\text{g}}{1\text{mol}}\right) = 10,8 \times 10^{-3} \text{g}$$

Se utilizaron $10,8 \times 10^{-3} \text{g}$ de AA para preparar la solución

- Solución de polietilenglicol:

Concentración de polietilenglicol

Se necesitaban 500ppm de PEG en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular PEG es 12000g y que 500ppm es equivalente a 500mg en un litro de solución, se procedieron a realizar los cálculos para determinar la concentración molar.

$$\left(\frac{500\text{mg}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}}\right) * \left(\frac{1\text{mol}}{12000\text{g}}\right) = 4,167 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4,167 \times 10^{-5} \text{M}$$

$$50\text{mL} * \left(\frac{4,167 \times 10^{-5} \text{mol}}{1000\text{mL}}\right) * \left(\frac{12000\text{g}}{1\text{mol}}\right) = 0,025\text{g}$$

Se utilizaron 0,025g de PEG para preparar la solución.

- Solución de ácido adípico con perclorato de potasio:

Concentración de $KClO_4$:

Se necesitaban 0,1M de $KClO_4$ en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular $KClO_4$ es 138,55g. Si se necesitaban preparar 250mL:

$$\left(\frac{0,1\text{mol}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{0,25\text{L}}{1\text{mol}}\right) * 138,55\text{g} = 3,46\text{g}$$

Se utilizaron 3,46g de $KClO_4$ para preparar la solución.

Concentración de Ácido Adípico:

Se necesitaban 0,001M de AA en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular $KClO_4$ es 146,14g. Si se necesitaban preparar 250mL:

$$\left(\frac{0,1\text{mol}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{0,25\text{L}}{1\text{mol}}\right) * 146,14\text{g} = 0,036\text{g}$$

Se utilizaron 0,036g de AA para preparar la solución.

- Solución de nanopartículas de plata:

Concentración de $AgNO_3$:

Se necesitaban 0,001M de $AgNO_3$ en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular $AgNO_3$ es 169,87g:

$$\left(\frac{0,001\text{mol}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{0,1\text{L}}{1\text{mol}}\right) * 169,87\text{g} = 0,0169\text{g}$$

Para preparar 100mL de solución se necesitaron 0,0169g de $AgNO_3$ y para 25mL 0,00424g de $AgNO_3$.

Concentración de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$:

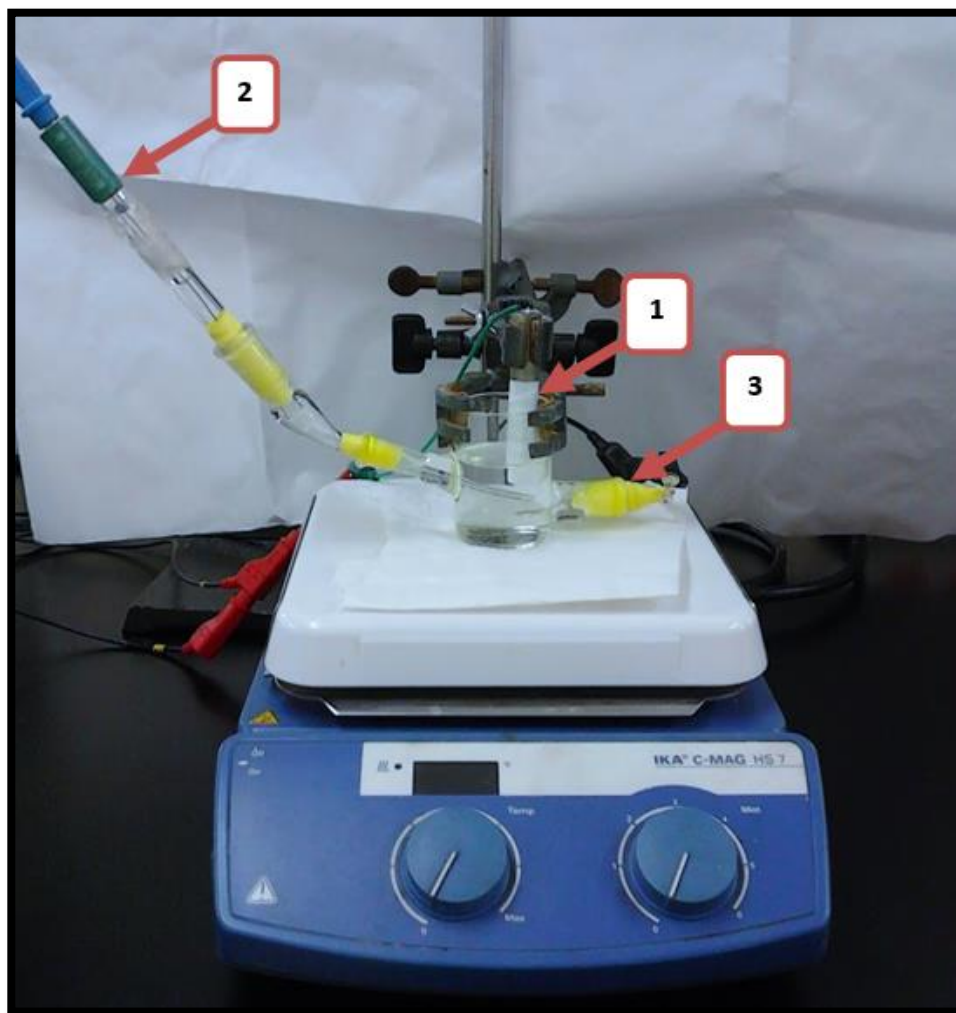
Se necesitaba 1%*m/V*, es decir $3,4 \times 10^{-2} M$ de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ en la solución. Teniendo en cuenta que el peso molecular $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ es 294,10g:

$$\left(\frac{0,034\text{mol}}{1\text{L}}\right) * \left(\frac{0,02\text{L}}{1\text{mol}}\right) * 294,10\text{g} = 0,1999\text{g}$$

Para preparar 20mL de solución se necesitaron 0,1999g de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ y para 2,5mL 0,0249g de $AgNO_3$.

Anexo B. Montaje experimental

Celda electroquímica conformada por un vaso de precipitado con solución salina al 0,9% donde se encontraban sumergidos parcialmente los electrodos, un soporte universal, una plancha de agitación, y tres electrodos: 1) de trabajo, compuesto por acero AISI SAE 1020, 2) de referencia de Ag/AgCl, 3) auxiliar, compuesto por platino. El sistema estaba conectado por tres cables de diferente color un potenciostato/galvanostato de marca Metrohm.



Anexo C. Valores característicos de la superficie modificada del acero obtenidos por análisis electroquímico.

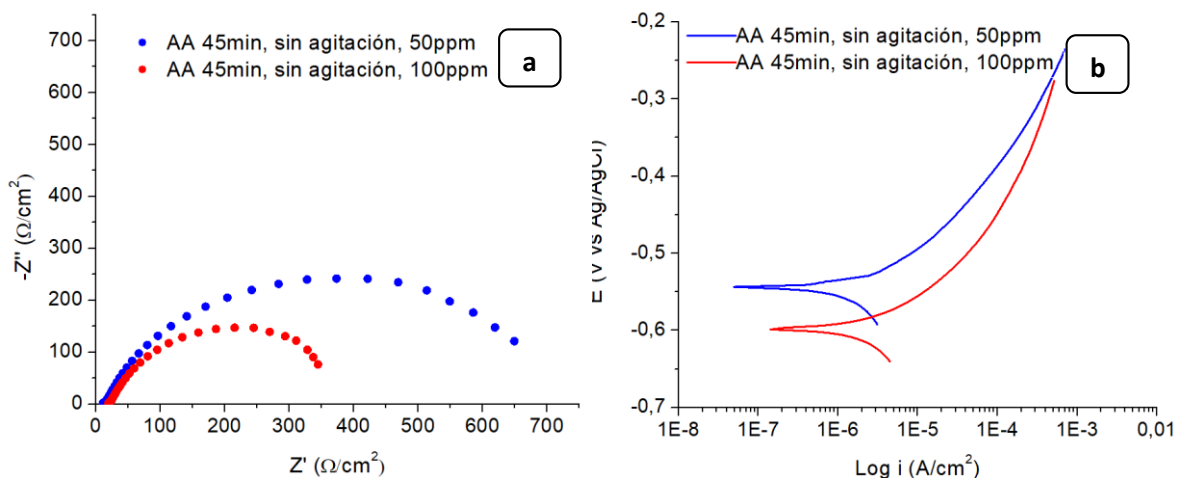
En la Tabla se recopilan los valores de I_{corr} , E_{corr} , β_{α} , y R_{ct} correspondientes a cada ensayo realizado a los recubrimientos obtenidos, donde se puede apreciar que el recubrimiento con mayor velocidad de corrosión fue el realizado utilizando polietilenglicol con $I_{corr} 9,58E-05 \text{ A/cm}^2$ y el de menor fue el AA con concentración de 50ppm y NaCl con 60ppm durante 45 minutos y sin agitación sobre rugosidad de 2000 con un valor de $1,82E-06 \text{ A/cm}^2$ seguido por el AA con las mismas variables pero sobre P600 con $1,90E-06 \text{ A/cm}^2$.

Fig.	Anexo	Superficie	LSV			EIS
			I_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	β_{α} (V/dec)	R_{ct} (Ω/cm^2)
6		Acero desnudo 2000	4,08E-06	-0,527	0,085	312,903
		Acero desnudo 600	2,19E-06	-0,516	0,065	520,313
7		AA 2000, 45 min	1,82E-06	-0,471	0,068	460,249
		AA 2000, 60 min	3,93E-06	-0,604	0,083	322,708
		AA 600, 45 min	1,90E-06	-0,543	0,063	649,287
		AA 600, 60 min	2,35E-06	-0,543	0,073	433,157
	D	AA 600, 45 min 50ppm	1,90E-06	-0,543	0,063	649,287
		AA 600, 45 min 100ppm	2,35E-06	-0,598	0,070	344,807
8		AA 2000, 45 min con agitación	2,65E-06	-0,559	0,080	421,722

Fig.	Anexo	Superficie	LSV			EIS
			I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	β_α (V/dec)	R_{ct} (Ω /cm ²)
		AA 2000, 45 min sin agitación	1,98E-06	-0,471	0,068	460,249
		AA 2000, 60 min con agitación	2,21E-06	-0,563	0,070	291,704
		AA 2000, 60 min sin agitación	3,93E-06	-0,604	0,080	322,708
	E	AA 600, 5 min 5 veces	3,10E-05	-0,550	0,078	350,362
	F	PEG 45 min	9,58E-05	-0,477	0,083	152,695
	G	AA 600 -1,4V 100ppm con agitación	4,36E-05	-0,576	0,078	293,988
		AA 600 -1,4V 100ppm sin agitación	3,29E-05	-0,566	0,083	385,610
	H	AA 600 -1,5V 200ppm sin agitación	2,36E-05	-0,584	0,073	386,846
9		AA 600 -1,4V 200ppm con agitación	4,07E-05	-0,591	0,080	295,412
		AA 600 -1,5V 200ppm con agitación	4,12E-05	-0,586	0,083	272,037
	I	AA + KClO ₄ -1,5V con agitación	2,44E-05	-0,630	0,075	384,821
10		Acero desnudo+AgNPs	9,48E-05	-0,525	0,087	148,400
		AA + AgNPs	7,89E-05	-0,474	0,087	90,047

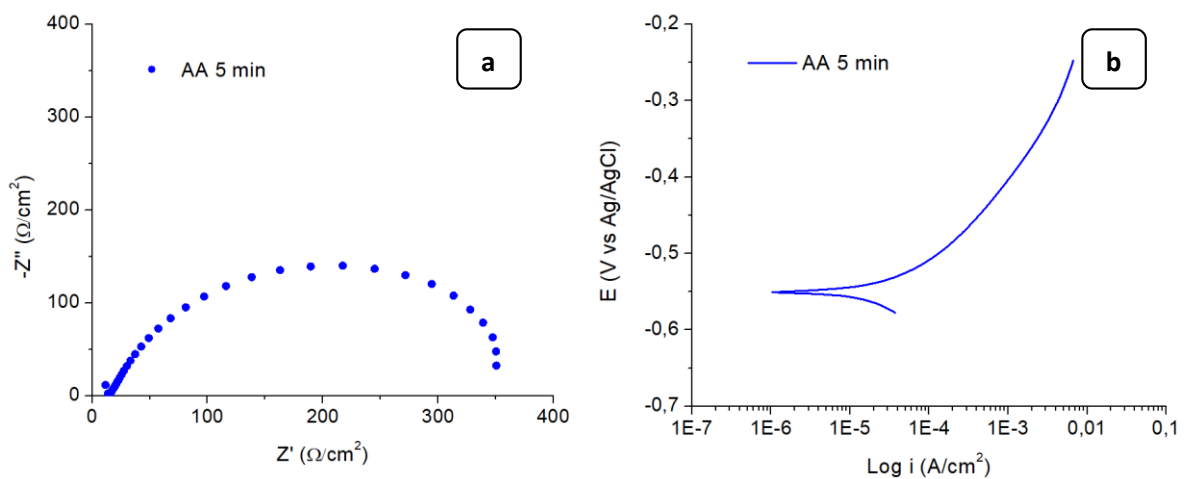
Anexo D. Resultados de pruebas electroquímicas, inmersión durante 45 minutos en solución 1 y 2.

Resultados obtenidos de pruebas electroquímicas realizadas a aceros AISI SAE 1020 desbastados con papel abrasivo 600, inmersos durante 45 minutos en solución 1 y 2, sin agitación del sistema, utilizando como electrolito una solución salina al 0.9%, un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado en una solución de 3M de KCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino. a) EIS realizada tomando como potencial el valor obtenido en el OCP, rango de frecuencia de 10000Hz a 0,01Hz y tomando 10 resultados por cada década de la misma. b) LSV realizado en un rango $-0.030V \leq OCP \leq 0.3V$ (V vs Ag/AgCl) con velocidad de barrido de 0.001V (V vs Ag/AgCl) por segundo.



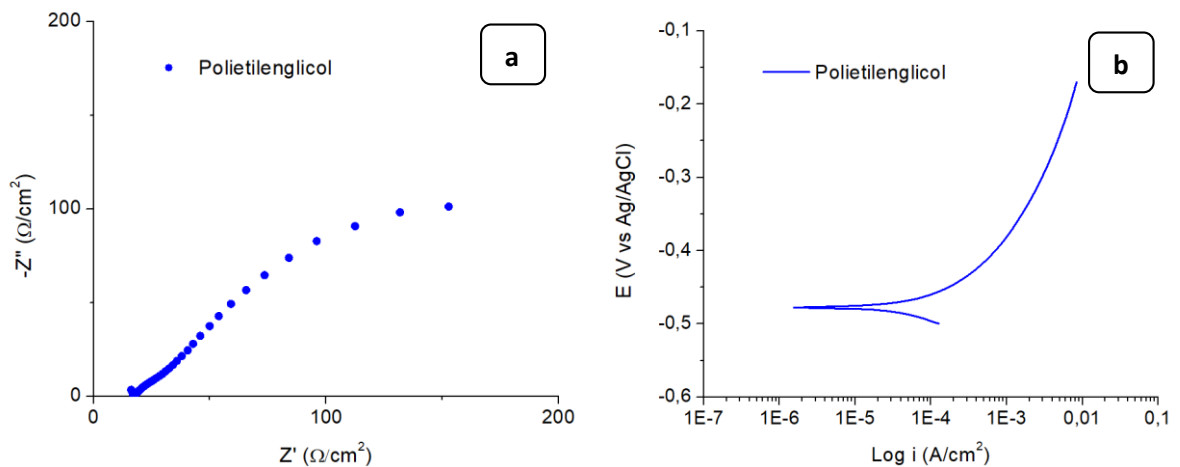
Anexo E. Resultados de pruebas electroquímicas, inmersión durante 5 minutos en solución 1.

Resultados obtenidos de pruebas electroquímicas realizadas a acero AISI SAE 1020 desbastado con papel abrasivo 600, inmerso 5 veces durante 5 minutos en solución 1, sin agitación del sistema, utilizando como electrolito una solución salina al 0.9%, un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado en una solución de 3M de KCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino. a) EIS realizada tomando como potencial el valor obtenido en el OCP, rango de frecuencia de 10000Hz a 0,01Hz y tomando 10 resultados por cada década de la misma. b) LSV realizado en un rango $-0.030V \leq OCP \leq 0.3V$ (V vsAg/AgCl) con velocidad de barrido de 0.001V (V vs Ag/AgCl) por segundo.



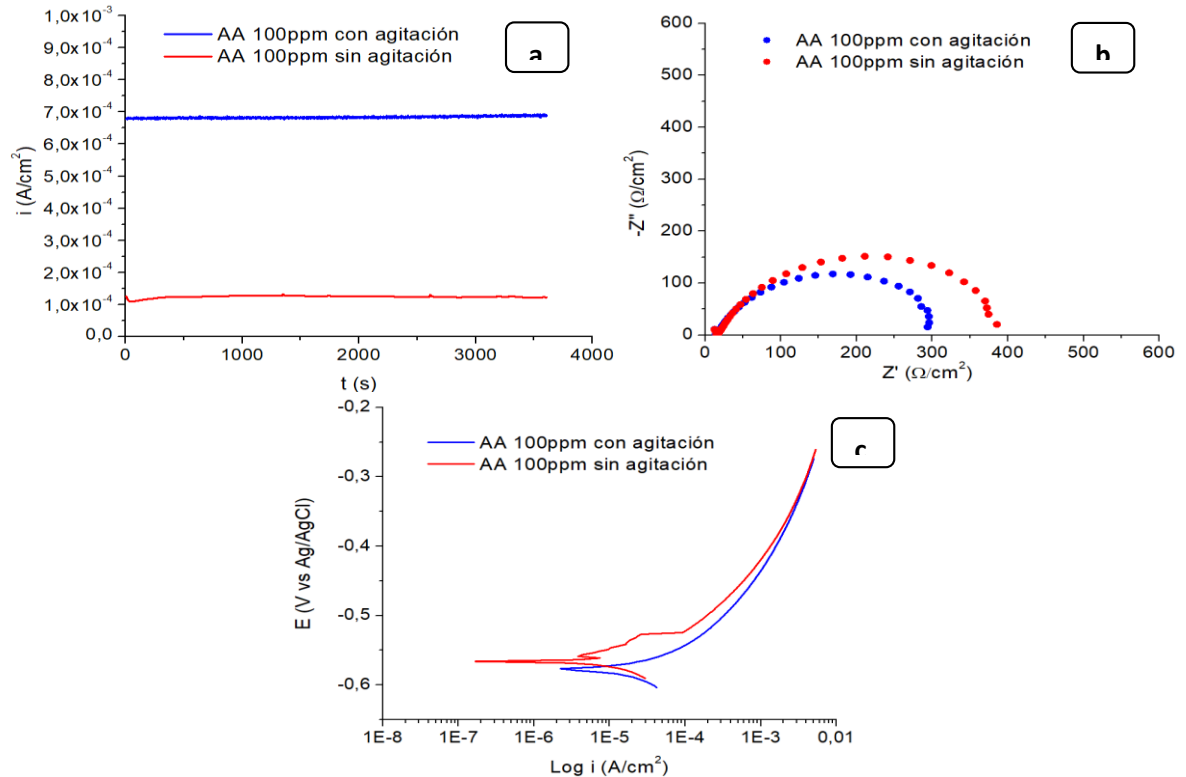
Anexo F. Resultados de pruebas electroquímicas, inmersión durante 45 minutos en solución 3.

Resultados obtenidos de pruebas electroquímicas realizadas a aceros AISI SAE 1020 previamente desbastados con papel abrasivo 600 y colocados en inmersión durante 45 minutos en solución 3, sin agitación del sistema, utilizando como electrolito una solución salina al 0.9%, un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado en una solución de 3M de KCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino. a) EIS realizada tomando como potencial el valor obtenido en el OCP, rango de frecuencia de 10000Hz a 0,01Hz y tomando 10 resultados por cada década de la misma. b) LSV realizado en un rango $-0.030V \leq OCP \leq 0.3V$ (V vs Ag/AgCl) con velocidad de barrido de 0.001V (V vs Ag/AgCl) por segundo.



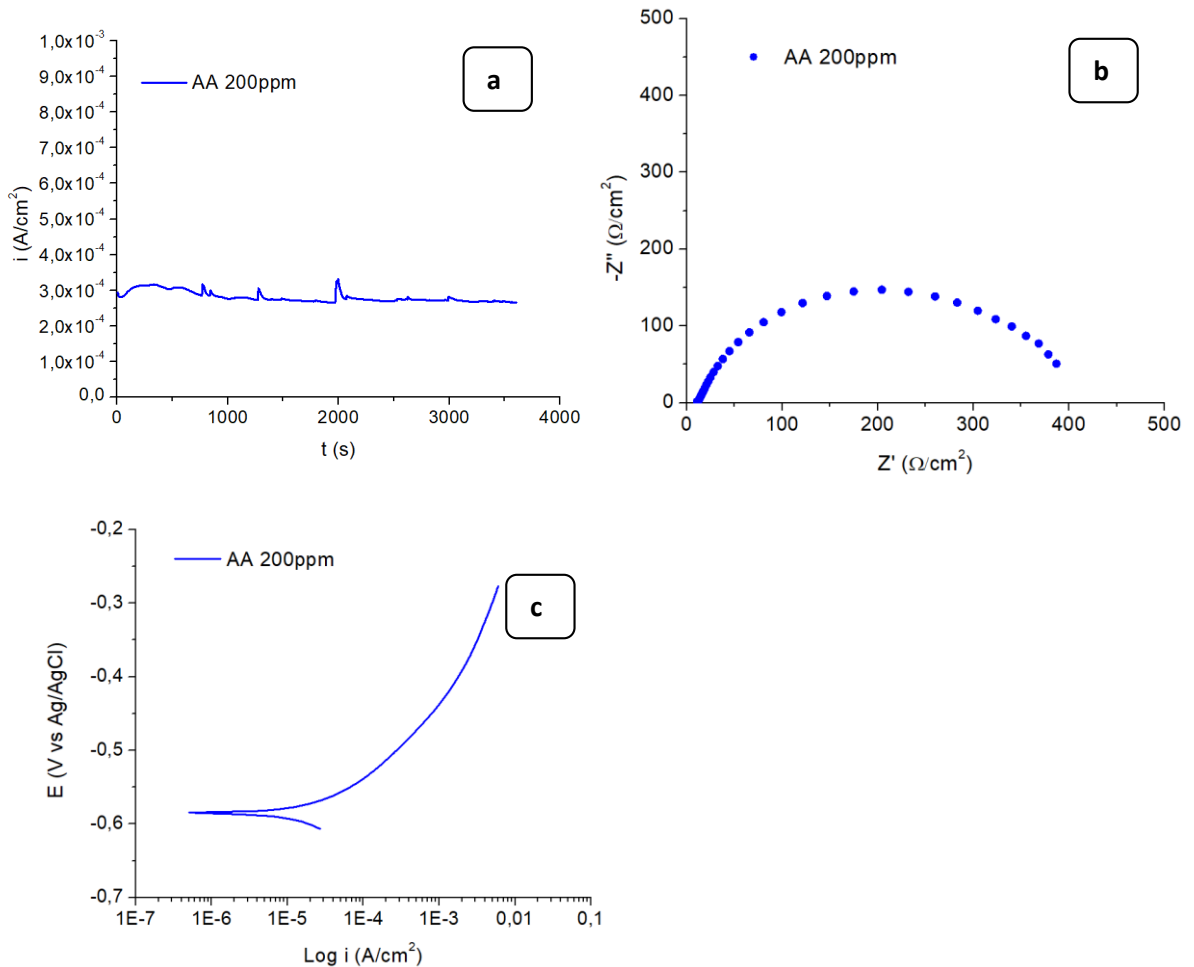
Anexo G. Resultados de pruebas electroquímicas electrodeposición durante 1 hora en solución 4.

Resultados obtenidos de pruebas electroquímicas realizadas a aceros AISI SAE 1020 previamente desbastados con papel abrasivo 600 y electrodepositados durante 1 hora en solución 4, con y sin agitación del sistema, utilizando como electrolito una solución salina al 0.9%, un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado en una solución de 3M de KCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino. a) CA realizada con potencial de $-1,4\text{V}$ (V vsAg/AgCl) durante 3600 segundos con intervalo de tiempo de 1 segundo. b) EIS realizada tomando como potencial el valor obtenido en el OCP, rango de frecuencia de 10000Hz a 0,01Hz y tomando 10 resultados por cada década de la misma. c) LSV realizado en un rango $-0.030\text{V} \leq \text{OCP} \leq 0.3\text{V}$ (V vsAg/AgCl) con velocidad de barrido de 0.001V (V vs Ag/AgCl) por segundo.



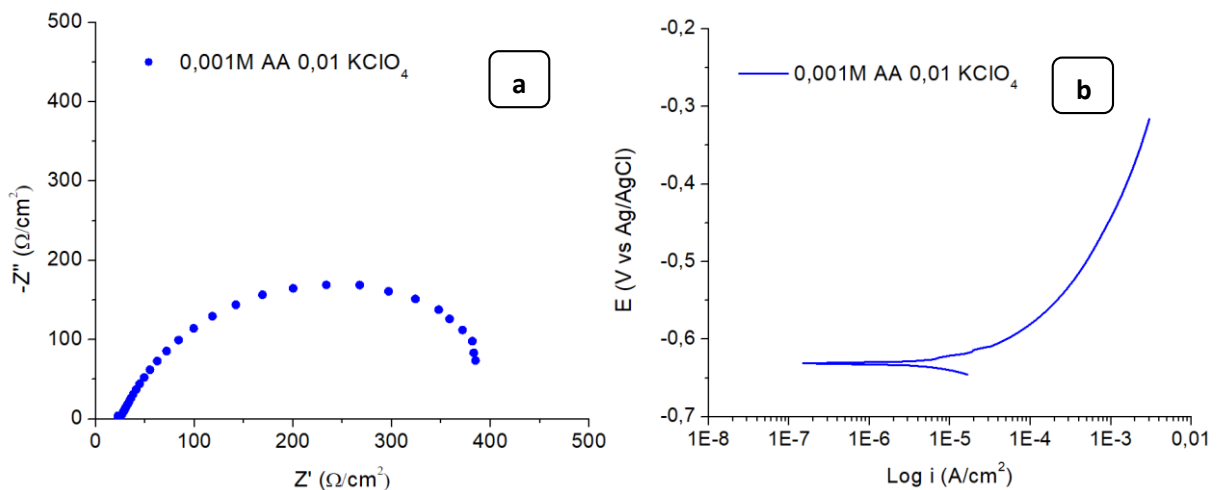
Anexo H. Resultados de pruebas electroquímicas, electrodeposición durante 1 hora en solución 5.

Resultados obtenidos de pruebas electroquímicas realizadas a acero AISI SAE 1020 previamente desbastado con papel abrasivo 600 y electrodepositado durante 1 hora en solución 5, sin agitación del sistema, utilizando como electrolito una solución salina al 0.9%, un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado en una solución de 3M de KCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino. a) CA realizada con potencial de -1,5V (V vsAg/AgCl) durante 3600 segundos con intervalo de tiempo de 1 segundo. b) EIS realizada tomando como potencial el valor obtenido en el OCP, rango de frecuencia de 10000Hz a 0,01Hz y tomando 10 resultados por cada década de la misma. c) LSV realizado en un rango $-0.030V \leq OCP \leq 0.3V$ (V vsAg/AgCl) con velocidad de barrido de 0.001V (V vs Ag/AgCl) por segundo.



Anexo I. Resultados de pruebas electroquímicas, electrodeposición durante 1 hora en solución 6.

Resultados obtenidos de pruebas electroquímicas realizadas a acero AISI SAE 1020 previamente desbastado con papel abrasivo 600 y electrodepositado durante 1 hora en solución 6, con agitación del sistema, utilizando como electrolito una solución salina al 0.9%, un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado en una solución de 3M de KCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino. a) CA realizada con potencial de -1,5V (V vsAg/AgCl) durante 3600 segundos con intervalo de tiempo de 1 segundo. b) EIS realizada tomando como potencial el valor obtenido en el OCP, rango de frecuencia de 10000Hz a 0,01Hz y tomando 10 resultados por cada década de la misma. c) LSV realizado en un rango $-0.030V \leq OCP \leq 0.3V$ (V vsAg/AgCl) con velocidad de barrido de 0.001V (V vs Ag/AgCl) por segundo.



Anexo J. Diagrama de rangos de longitud de onda.

Diagrama de rangos de longitud de onda que divide los colores presentes en la zona ultravioleta-visible del espectro electromagnético en dos tipos: color absorbido y complementario, los cuales se encuentran directamente relacionados. En el caso de las AgNPs obtenidas mediante la síntesis química explicada en el procedimiento, la muestra absorbió la longitud de onda que corresponde a la zona del color azul y por consiguiente transmitió el color naranja, el cual le da la tonalidad a la solución y es apreciable al ojo humano.

