

**Evaluación de las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento comercial
funcionalizado con óxido de grafeno**

Iván Felipe Díaz Izaquita

Trabajo de Grado para Optar el Título de Químico

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Codirector

Iván Darío Gómez Robayo

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A mis padres y hermano, este gran paso es gracias a ustedes.

Agradecimientos

Deseo expresar una infinita gratitud a los profesores Enrique Mejía, Rafael Cabanzo y a mi codirector Iván Darío y Nelson Gutiérrez, quienes no solo me guiaron en este proyecto, sino que también me dieron las pautas y enseñanzas para ser un buen investigador.

Adicionalmente, a la Universidad Industrial de Santander por la formación integral brindada tanto profesional como personalmente. Igualmente, al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) por recibirme en sus instalaciones.

Finalmente, al laboratorio de Electroquímica de la Universidad Industrial de Santander por su apoyo y ayuda para el desarrollo de este trabajo, al laboratorio de Difracción de rayos X, al laboratorio de Microscopia y al Laboratorio de Ciencia de Superficies de la Universidad Industrial de Santander por su apoyo.

Y a todas las demás personas que de una u otra manera recibí su apoyo para el desarrollo de este trabajo.

Tabla de contenido

Introducción	16
1. Objetivos.....	19
1.1 Objetivo general.....	19
1.2 Objetivos específicos	19
2. Estado del arte.....	20
2.1 Marco teórico	20
2.1.1. Grafito	20
2.1.2. Óxido de grafito y óxido de grafeno	20
2.1.3. Grafeno	21
2.1.4. Corrosión	22
2.1.4.1. Mecanismo de acción de la corrosión.....	23
2.1.5. Métodos de prevención de la corrosión	25
2.1.5.1. Selección de materiales.....	25
2.1.5.2. Alteración del medio corrosivo.....	26
2.1.5.3. Reducción de la tensión superficial	26
2.1.6. Interacción agua – superficie	26
2.2 Antecedentes	27
3. Metodología	32
3.1 Síntesis y caracterización de óxido de grafeno	32

3.1.1. Síntesis	32
3.1.2. Caracterización.	32
3.2 Determinación de los parámetros apropiados para la preparación de los recubrimientos reforzados.....	33
3.2.1. Dispersión de óxido de grafeno en disolventes orgánicos	33
3.2.2. Incorporación del óxido de grafeno en el recubrimiento comercial	34
3.2.3. Caracterización de los recubrimientos reforzados	35
3.3 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos reforzados	36
3.4 Estudio de la interacción agua - superficie de los recubrimientos reforzados	38
4. Resultados y discusión.....	39
4.1 Síntesis y caracterización del óxido de grafeno.....	39
4.1.1. Espectroscopia infrarroja	40
4.1.2. Difracción de rayos X	40
4.2 Determinación de los parámetros apropiados para la preparación de los recubrimientos reforzados.....	42
4.2.1. Dispersión de óxido de grafeno en disolventes orgánicos	42
4.2.2. Caracterización del recubrimiento sin reforzar	43
4.2.3. Caracterización de los recubrimientos reforzados	48
4.2.3.1. Microscopia óptica.....	48
4.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido, SEM.	48
4.2.3.3. Espectroscopia infrarroja	50
4.2.3.5. Calorimetría de barrido diferencial, DSC.....	55

4.2.3.6. Análisis termogravimétrico, TGA.	57
4.3 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos reforzados	61
4.3.1 Pruebas de corrosión en una hora y media de inmersión	61
4.3.1.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica.	61
4.3.1.2. Polarización lineal.....	65
4.3.2. Pruebas de corrosión en siete de inmersión	69
4.3.2.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica.	69
4.3.2.2. Polarización lineal.....	70
4.3.3. Circuitos eléctricos equivalentes	73
4.4 Estudio de la interacción agua - superficie de los recubrimientos reforzados.....	78
5. Conclusiones	80
6. Recomendaciones	82
Referencias bibliográficas.....	83

Lista de figuras

Figura 1. Modelo estructural del grafito y óxido de grafito.....	21
Figura 2. Metalúrgica extractiva al revés.....	23
Figura 3. Representación del mecanismo de difusión de agua y especies químicas que producen la corrosión en metales.....	30
Figura 4. Imágenes de la muestra metálica antes y después de la caracterización por el espectrómetro de chispa.....	38
Figura 5. Imágenes relacionadas con el proceso de obtención del óxido de grafeno	39
Figura 6. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno.....	41
Figura 7. Patrón de difracción de rayos X del óxido de grafeno.	42
Figura 8. Dispersión del óxido de grafeno en la mezcla de hidrocarburos (Thinner), etanol (E) y acetona (A) después de 0, 1, 5, 10 y 20 minutos de suspender el baño de ultrasonido	43
Figura 9. Análisis elemental realizado por EDS del recubrimiento sin reforzar	44
Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento utilizado sin refuerzo	45
Figura 11. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X del recubrimiento sin modificar	46
Figura 12. Deconvolución del espectro de XPS	47
Figura 13. Microscopia óptica de la sección transversal de los recubrimientos reforzados	49
Figura 14. Imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido, morfología y variación de composición.....	50
Figura 15. Imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido de los desperfectos de las superficies.....	50
Figura 16. Espectros infrarrojos de las muestras analizadas.....	51

Figura 17. Espectros Raman de los recubrimientos con y sin óxido de grafeno.	52
Figura 18. Imágenes Raman de las muestras respecto a la señal del óxido de grafeno.....	53
Figura 19. Imágenes Raman de las muestras respecto a la señal de la resina.....	54
Figura 20. Calorimetría diferencial de barrido de los recubrimientos dispersados en los diferentes disolventes.....	57
Figura 21. Análisis termogravimétrico de los recubrimientos dispersados en los diferentes disolventes.....	58
Figura 22. Derivadas del análisis termogravimétrico de los recubrimientos dispersados en los diferentes disolventes.....	60
Figura 23. Montaje experimental para las pruebas electroquímicas.....	62
Figura 24. Gráficos de Nyquist y Bode obtenidos a partir de los resultados de impedancia electroquímica.....	64
Figura 25. Curvas de polarización lineal de las muestras realizadas.....	66
Figura 26. Curvas de polarización lineal de las muestras realizadas.....	71
Figura 27. Gráficos de Nyquist y Bode obtenidos a partir de los resultados de impedancia electroquímica.....	72
Figura 28. Circuitos utilizados para la simulación.....	74
Figura 29. Capturas de las mediciones de ángulo de contacto.....	79

Lista de tablas

Tabla 1. Procedimiento para la selección del disolvente a utilizar para la incorporación del óxido de grafeno en los recubrimientos	34
Tabla 2. Caracterización del acero utilizado para las pruebas de evaluación de las propiedades anticorrosivas	37
Tabla 3. Explicación de las señales del espectro infrarrojo del óxido de grafeno	41
Tabla 4. Minerales observados mediante el análisis en base de datos.....	45
Tabla 5. Explicación de las señales del espectro infrarrojo de los recubrimientos.....	52
Tabla 6. Media, desviación estándar y pico de base de los datos obtenidos en las imágenes	54
Tabla 7. Temperatura en la que las diferentes muestras pierden el 5, 10, 20 y 40% de su masa.....	59
Tabla 8. Temperatura crítica de los recubrimientos.....	60
Tabla 9. Resumen del desempeño de los recubrimientos reforzados	62
Tabla 10. Análisis de varianza de un factor para los datos de espectroscopia de impedancia electroquímica.....	65
Tabla 11. Datos obtenidos de las curvas de polarización lineal por medio de la ecuación de Tafel	67
Tabla 12. Porcentajes de disminución en impedancia de las muestras tras 7 días de inmersión.....	71
Tabla 13. Datos obtenidos de las curvas de polarización lineal por medio de la ecuación de Tafel luego de 7 días de inmersión.....	73
Tabla 14. Datos luego de la simulación mediante el circuito R(RQ)	76

Tabla 15. Datos luego de la simulación mediante el circuito R(R[(RQ)Q])	77
Tabla 16. Mediciones de ángulo de contacto de las muestras preparadas	79
Tabla 17. Análisis de varianza de un factor para las mediciones de ángulo de contacto	80

Glosario

GO	Óxido de grafeno
NACE	NACE international autoridad mundial de corrosión
BP	British petroleum, Londres, Reino Unido
WCA	Water Contact Angle
Componente A	Componente ref 10050 del recubrimiento PINTUCOAT
Componente B	Componente ref 13227 del recubrimiento PINTUCOAT
T	Disolvente que consiste en una mezcla de hidrocarburos como Tolueno, Benceno, Alcoholes, Hexano, Xileno y Éteres
EDS	Espectroscopía de dispersión de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
PL	Polarización lineal
R_{poro}	Resistencia de poro
R_{sln}	Resistencia de la solución
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
CPE_{dl}	Elemento de fase constante de la doble capa
CPE_{poro}	Elemento de fase constante del poro

Resumen

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE UN RECUBRIMIENTO COMERCIAL FUNCIONALIZADO CON ÓXIDO DE GRAFENO*

AUTOR: IVÁN FELIPE DÍAZ IZAQUITA**

PALABRAS CLAVE: RESINA EPÓXICA, ÓXIDO DE GRAFENO, CORROSIÓN

DESCRIPCIÓN:

Los costos anuales relacionados con la corrosión y su prevención constituyen una parte considerable del producto nacional bruto de muchos países. Además, la corrosión puede conducir a fallas estructurales con consecuencias fatales para la vida humana y el medio ambiente. La investigación constante y los avances introducidos en materia de recubrimientos han permitido mitigar en parte esta problemática. Sin embargo, la exploración de nuevos recubrimientos que presenten un mejor desempeño es de gran interés para la industria en general. En los últimos años, el empleo de nanomateriales a base de carbono como el óxido de grafeno ha tenido gran auge debido a las excepcionales propiedades fisicoquímicas que se derivan de su estructura.

En este trabajo, se desarrolló un recubrimiento reforzado mediante la incorporación de óxido de grafeno en una resina epóxica, a través de una dispersión adecuada del nanomaterial en el polímero empleando algunos solventes orgánicos. Los diferentes recubrimientos se aplicaron sobre láminas de acero al carbón y su estructura se analizó a través de diferentes técnicas espectroscópicas y microscopia de media y alta resolución. Adicionalmente, se evaluó el desempeño anticorrosivo de los recubrimientos mediante pruebas de impedancia electroquímica (EIS), polarización lineal (PL) y ángulo de contacto (WCA). Determinando que efectivamente aquellos recubrimientos reforzados con óxido de grafeno (GO) presentaron mejores propiedades anticorrosivas que los recubrimientos sin reforzar.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias Químicas. Co - director: Iván Darío Gómez Robayo, Químico

Abstract

TITLE: EVALUATION OF THE ANTICORROSIVE PROPERTIES OF A COMMERCIAL COATING FUNCTIONALIZED WITH GRAPHENE OXIDE*

AUTHOR: IVÁN FELIPE DÍAZ IZAQUITA**

KEYWORDS: EPOXY RESIN, GRAPHENE OXIDE, CORROSION

DESCRIPTION:

The annual costs related to corrosion and its prevention constitute a considerable part of the gross national product of many countries. Also, corrosion can lead to structural failures with fatal consequences for human life and the environment. The constant investigation and the advances introduced in matter of coatings have allowed to mitigate partly this problematic. However, the exploration of new coatings that show better performance is of great interest to the industry in general. In recent years, the use of carbon-based nanomaterials such as graphene oxide has been booming due to the exceptional physicochemical properties that derive from its structure.

In this work, a reinforced coating was developed by incorporating graphene oxide into an epoxy resin, through a suitable dispersion of the nanomaterial in the polymer using some organic solvents. The different coatings were applied on carbon steel sheets and their structure was analyzed through different spectroscopic techniques and medium and high-resolution microscopy. Additionally, the anticorrosive performance of the coatings was evaluated by electrochemical impedance (EIS), linear polarization (PL) and contact angle tests (WCA). Determining that effectively those coatings reinforced with graphene oxide (GO) presented better anticorrosive properties than the coatings without reinforcing.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias Químicas. Co - director: Iván Darío Gómez Robayo, Químico

Introducción

A mediados del siglo XX, la producción de acero se incrementó notablemente debido a la invención de una técnica de refinación mejorada por parte de Henry Bessemer. El fenómeno de la corrosión empezó a tomar importancia en los centros de investigación de metalúrgica debido a los considerables daños que genera en las estructuras metálicas. Inicialmente, cuando no se conocía con fundamento qué proceso era el que sucedía en la superficie de las estructuras, los técnicos de la época descubrieron que al proteger del medio el esqueleto metálico, estos eran menos propensos al fenómeno de la corrosión en comparación con las estructuras que quedaban al aire libre. Esto generó que la investigación sobre recubrimientos para los aceros tuviera un gran desarrollo. Actualmente, se conoce que la corrosión involucra procesos de óxido-reducción en los cuales el metal aislado tiende a su estado de mayor estabilidad (Waseda & Suzuki, 2006) y los recubrimientos siguen siendo los más utilizados para su protección, logrando una disminución en costos debidos a la corrosión.

Entre la gran variedad de recubrimientos existentes sobresalen las resinas epóxicas, siendo estas últimas las más utilizadas, ya que además de proteger contra la corrosión, también ayuda a mejorar la apariencia y a proteger las estructuras por daños mecánicos. En general, los recubrimientos epóxicos se obtienen a partir de un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o endurecedor. Usualmente, el polímero es constituido por monómeros de derivados de Bisfenol A (polialcohol) y Epiclorhidrina (sustancia epóxica), aunque también existen resinas que se curan por medio de calentamiento, siendo esta su principal desventaja.

Existen diversos tipos de resina epóxica que varían en su composición y método de aplicación, sin embargo, a pesar de sus diferencias, estas resinas coinciden en una principal deficiencia, pequeños defectos originados en el proceso de curado (puede ser por medio de agentes catalizadores o por secado a altas temperaturas). Estos defectos generan que el metal en cuestión quede expuesto al medio ambiente, ocasionando que el desempeño anticorrosivo del recubrimiento no sea eficiente. Por ello, estas resinas suelen mezclarse con sustancias orgánicas e inorgánicas tales como bases nitrogenadas, fosfatos (Liao et al., 2012), nitratos, óxidos de diferentes metales de transición, entre otras (Philip A. Schweitzer, 1996) con el objetivo de mejorar su actividad anticorrosiva y protegerlas de radiación ultravioleta. Estos aditivos permiten la obtención de recubrimientos más homogéneos, sin embargo, las deformidades en la superficie de los recubrimientos pueden ser de gran tamaño (según sea el protocolo de aplicación) al punto que los aditivos pueden no ser suficientes para solucionar el problema, por ello, en la actualidad se busca soportar estas moléculas en superficies de mayor área y tamaño, por ejemplo, otro tipo de polímero soluble o diminutas cantidades de grafeno y derivados para lograr un mejor sellamiento de estos orificios.

El óxido de grafeno, como precursor de grafeno, es utilizado en diferentes aplicaciones como la medicina (McCallion, Burthem, Rees-Unwin, Golovanov, & Pluen, 2016), catálisis de reacciones (Majumdar, Sarma, Bhattacharya, & Sarma, 2017) y en remediación de aguas contaminadas. Su preparación es sencilla, comúnmente se realiza mediante variaciones del método de Hummers (Hummers & Offeman, 1958). Este material es caracterizado por presentar diferentes grupos funcionales oxigenados en su estructura entre los que se destacan los grupos hidroxilo, epoxi y ácido carboxílico, tanto en los planos basales como en los bordes de las láminas (Georgakilas, 2014). Esta variedad de grupos funcionales permite que en su superficie se

pueda generar la interacción con una gran variedad de moléculas mediante diferentes tipos de funcionalización, y de esta manera, lograr un efecto sinérgico con diferentes materiales (Georgakilas, 2014).

Aprovechando la interacción de las resinas epóxicas con el óxido de grafeno; en el proceso de curado de estos recubrimientos se espera que el óxido de grafeno se ubique en estas deformidades generando que el recubrimiento obtenga más homogeneidad y como consecuencia impida el contacto de la superficie metálica con el medio oxidante, ocasionando una mayor durabilidad del material. Esto puede ser determinado mediante técnicas electroquímicas como EIS, al realizar mediciones de los metales recubiertos por esta mezcla epoxi/GO después de ser sumergidas en disoluciones acuosas de cloruro de sodio (NaCl).

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Mejorar las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento epóxico comercial mediante la adición de óxido de grafeno como material de refuerzo.

1.2 Objetivos específicos

Sintetizar y caracterizar óxido de grafeno.

Preparar, aplicar y caracterizar los recubrimientos reforzados empleando técnicas espectroscópicas y microscópicas.

Evaluar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos reforzados empleando técnicas electroquímicas.

Estudiar la interacción agua-superficie de los recubrimientos reforzados.

2. Estado del arte

2.1 Marco teórico

2.1.1. Grafito. Es un mineral que corresponde a una forma alotrópica del carbono elemental y se encuentra en estado sólido en condiciones ambientales. Este material comúnmente se extrae de yacimientos naturales, aunque también se obtiene de manera artificial mediante la quema de coque y antracita. El principal productor es China, seguido de India y Brasil. Sus aplicaciones comunes son minas para lápices, piezas de ingeniería tales como pistones, arandelas, rodamientos y como principal precursor de grafeno, otra forma alotrópica del carbono.

Sus cristales poseen una estructura hexagonal y romboédrica constituida por varias capas o planos basales de átomos de carbono que generan una red de anillos tipo bencénico (Francis A. Carey., 2006) enlazados con hibridación sp^2 , los cuales poseen una distancia interlaminar de alrededor de 3.35 \AA (Georgakilas, 2014).

2.1.2. Óxido de grafito y óxido de grafeno. El óxido de grafito es obtenido a partir de una oxidación fuerte del grafito (Hummers & Offeman, 1958) y su estructura conserva parte de la cristalinidad y conjugación de los dominios aromáticos del grafito, pero con una mayor distancia interlaminar. El óxido de grafeno es químicamente igual al óxido de grafito, pero su diferencia es la distancia interlaminar, logrando ser tan grande en comparación con el óxido de grafito que incluso se pueden observar totalmente separadas en suspensiones líquidas.

Estos materiales se denotan indistintamente en la literatura como GO. Para la obtención del óxido de grafeno generalmente se aplica ultrasonido a suspensiones de óxido de grafito con el propósito de separar completamente las láminas del material.

La estructura molecular de estos óxidos no se ha determinado en su totalidad, pero se conoce que están presentes diferentes grupos funcionales oxigenados en su estructura tales como grupos hidroxilo, epoxi y ácido carboxílico tanto en los planos basales como en los bordes de las láminas siendo este el principal causante de la separación laminar en comparación al grafito, que pasa de 3.35 Å a 6.80 Å en el óxido de grafito (Georgakilas, 2014)(Figura 1).

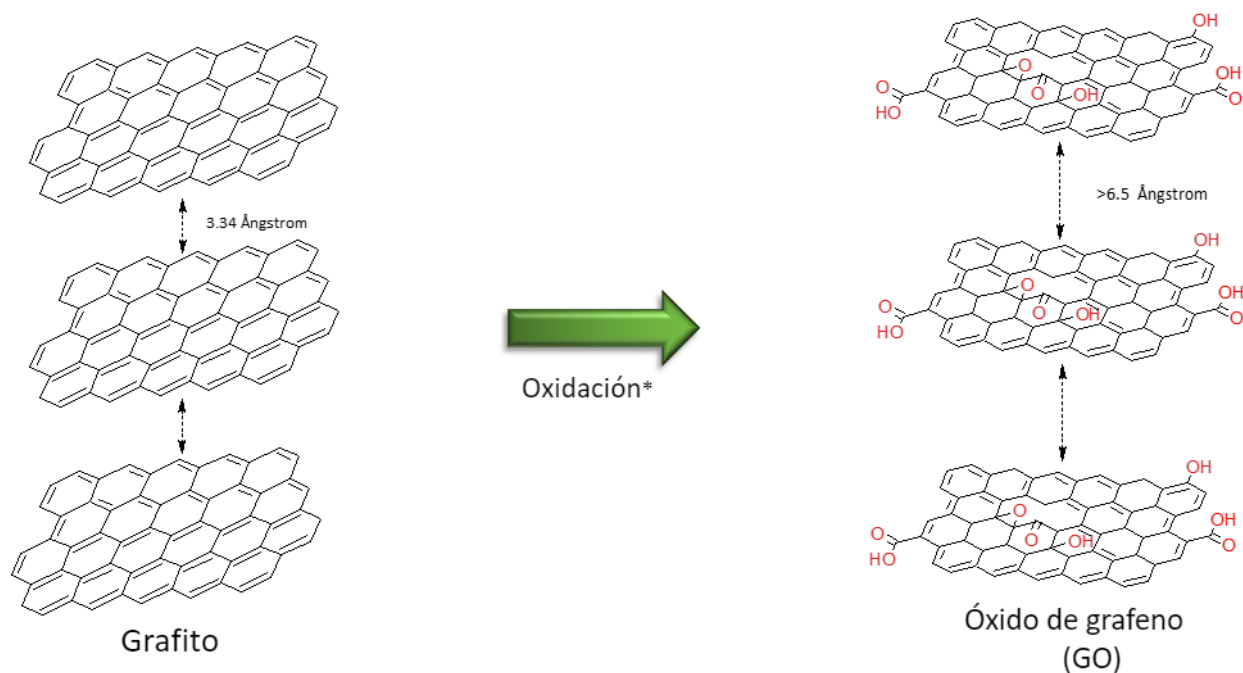


Figura 1. Modelo estructural del grafito y óxido de grafito.

2.1.3. Grafeno. Este material fue aislado por primera vez en 2004 (Novoselov, 2004). Es una forma alotrópica del carbono que en la actualidad ha tenido una gran aplicación por sus

extraordinarias propiedades únicas, por ejemplo, su alta conductividad térmica y resistencia mecánica.

Posee una estructura cristalina conformada por átomos de carbono con hibridación sp^2 y una geometría hexagonal semejante a un panal de abejas. Inicialmente, este material fue considerado únicamente un modelo para explicar la formación de otras formas alotrópicas del carbono como los fullerenos, el grafito y los nanotubos.

2.1.4. Corrosión. La corrosión o metalurgia extractiva al revés (Figura 2) es un fenómeno que ocurre en la superficie de las estructuras metálicas constituidas por Fe, Zn, Al, entre otros metales, en el cual, las aleaciones presentes tienden a su forma de mayor estabilidad o de menor energía interna. Este proceso por ser energéticamente favorable es inevitable, pero ocurre a una velocidad muy lenta. Sin embargo, es acelerado por diferentes medios distintos a los mecánicos, por ejemplo, la salinidad del medio ambiente, la humedad y el oxígeno presente en la atmósfera circundante (E. McCafferty, 2010)

La corrosión tiene un gran impacto económico y natural en el mundo, siendo una de las principales causas de la extracción de metales del subsuelo, por ello, los recursos naturales se van reduciendo poco a poco para cubrir la demanda, fabricación y posterior sustitución de materiales que sufren degradación. Según NACE international, se calcula el costo global de la corrosión en \$ 2.5 trillones anuales. En el 2011, Estados Unidos estimó USD 276 billones por estos daños, este valor representó en 3.1 % del producto interno bruto y casi 6 veces más de lo destinado para desastres naturales de este país. De manera más específica, una planta gasta alrededor de 2 millones de dólares en pinturas y mano de obra, en la industria de automóviles se estima que para la protección de sus escapes se gastan alrededor de 500 millones de dólares, cada

año se cambian 3 millones de calentadores domésticos por el mismo daño. En la industria del petróleo, según la British Petroleum (BP), los gastos ascienden a 26.800 millones de dólares por año, dinero distribuido en todos los procesos que se realicen, que va desde extracción, almacenamiento y líneas de conducción.

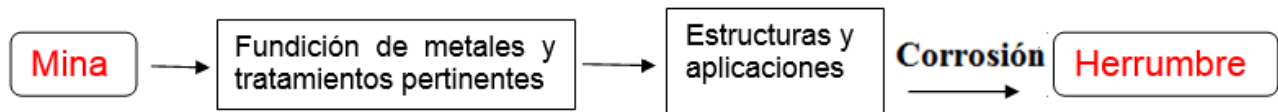


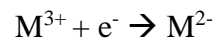
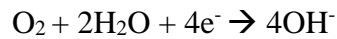
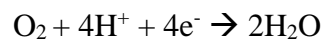
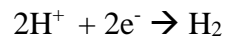
Figura 2. Metalúrgica extractiva al revés.

2.1.4.1. Mecanismo de acción de la corrosión. La corrosión electroquímica es debida a aquella que es teorizada como celdas electroquímicas, para que suceda, es necesario el contacto con agua, pero es suficiente con la humedad atmosférica y de los suelos. El metal en contacto con agua genera pequeños lugares llamados ánodos que se representan con la siguiente reacción:



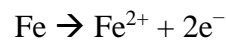
En la reacción anterior, se muestra la formación de un catión a partir del metal presente en la estructura, donando además al medio n electrones para mantener la conservación de electroneutralidad. Esto implica que a medida que ocurre esta reacción, al mismo tiempo debe ocurrir una reacción de reducción para consumir los electrones. La cinética de estas reacciones debe ser igual para mantener el equilibrio (Lluís Bilurbina Alter & Francisco Liesa Mestres, 2004).

La reacción de reducción varía según sea el agente oxidante que genera la corriente de electrones, a continuación, se detallan las reacciones más comunes:

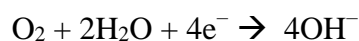


Como un ejemplo en general, se muestra a continuación el proceso que se lleva a cabo debido a la corrosión en una estructura basada en hierro expuesta a humedad (Waseda & Suzuki, 2006).

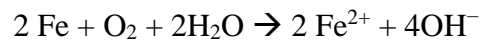
Reacción anódica:



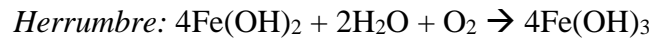
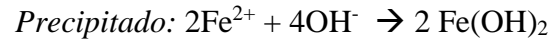
Reacción catódica:



Reacción global:



El producto de la reacción global precipita y pasa a un estado de oxidación mayor generando un derivado del metal llamado herrumbre.



En el proceso de corrosión, se presentan varias reacciones anódicas y catódicas al mismo tiempo, esto depende de la diversidad de metales que la estructura posea.

2.1.5. Métodos de prevención de la corrosión

2.1.5.1. Selección de materiales. La selección del material para las estructuras metálicas es el primer y más importante paso para prevenir la corrosión, así como un conocimiento previo de las condiciones a las que estará sometido. También, el diseño de las estructuras posee una gran importancia, por ejemplo, el espesor de las estructuras es importante para lograr la vida programada y planeada, utilizar soldadura en vez de remaches, ya que estos son más susceptibles a la corrosión (Lluís Bilurbina Alter & Francisco Liesa Mestres, 2004), facilitar y realizar un buen diseño para poder realizar limpieza, esto asegurará una mayor vida útil, incluso evitar tensiones mecánicas que debiliten la estructura, haciendo que el daño por el debilitamiento ocasionado por la corrosión sea mayor y, finalmente, hacer un diseño aerodinámico para minimizar el contacto con el aire, ya que este aumenta la velocidad de corrosión por su alto contenido de oxígeno (agente oxidante).

2.1.5.2. Alteración del medio corrosivo. Es una manera efectiva para impedir la aceleración de la corrosión, ya que al modificar el medio en que las estructuras estarán presentes causará que el material tenga una mayor duración. Sin embargo, la mayoría de las estructuras están expuestas a la intemperie como es el caso de oleoductos en la industria petrolera, la industria automovilística, entre otras, originando que sea imposible modificar este medio. No obstante, cuando se trata de materiales confinados en sitios más pequeños como es el caso de muchas industrias, esta alteración adquiere mayor importancia, por ejemplo, reduciendo la emisión de sustancias que aceleren la corrosión, separando las estructuras de lugares húmedos y logrando un debido cuidado de estas.

2.1.5.3. Reducción de la tensión superficial. El constante contacto entre el agente corrosivo y la superficie del material terminará corroyendo el metal sin importar la protección que se le aplique, variando el tiempo de duración según sea el éxito de los métodos de prevención. Esto sugiere que una reducción de la tensión superficial o impermeabilización de la superficie consiga ser una solución más eficaz para el tratamiento anticorrosivo (Ejenstam et al., 2013), por ello, en la actualidad se busca diseñar recubrimientos que generen una reducción de la tensión superficial mediante funcionalización de materiales con ceras (Ejenstam et al., 2013), ácidos grasos y tioles (Niu et al., 2018), sustancias altamente hidrofóbicas.

2.1.6. Interacción agua – superficie. La interacción agua-superficie es una propiedad importante a la hora de utilizar nuevos materiales para usos de la vida diaria, la humectabilidad de estos puede producir dos efectos, que el material se comporte como hidrofílico o hidrofóbico, esto dependiendo de su interacción con el agua. Definido el ángulo de contacto WCA, por sus

siglas en inglés, como el ángulo donde una interfaz líquido-vapor se encuentra con una superficie sólida, se puede determinar el tipo de efecto que tendrá el material al contacto con el agua. Si el WCA es mayor a 90° , será un material hidrofóbico y si es menor, la superficie tendrá carácter hidrofílico (Vazirinasab, Jafari, & Momen, 2018).

Los materiales hidrofílicos poseen un ángulo de contacto menor a 90° , ocasionando que una gota de agua de masa conocida tome una forma aplanada sobre la superficie, aumentando el área de contacto con él, esto causa que por los poros del material ingrese agua de manera más rápida, en consecuencia, el material adsorberá el agua del ambiente con mayor facilidad. Por el contrario, los materiales hidrofóbicos por poseer un ángulo de contacto mayor a 90° causa que la misma gota de agua tome una forma más circular y uniforme sobre la superficie, disminuyendo el área de contacto con él. Esto origina que por los poros del material ingrese agua más lentamente, en consecuencia, el material adsorberá el agua del ambiente con menor facilidad y le tomará más tiempo humectarse al compararse con un material hidrofílico.

2.2 Antecedentes

La corrosión ha tomado un punto clave a la hora de planear estructuras basadas en metales, esto es debido a que, con el pasar del tiempo, estas estructuras tendrán que ser remodeladas, lo que significaría una gran inversión. Por consiguiente, en la actualidad se han desarrollado diferentes tipos de protección para la corrosión, tal como lo es la protección catódica de los materiales mediante ánodos de sacrificio. Esta es una buena técnica para el cuidado de las estructuras, se utilizan metales como Cromo, Zinc, Aluminio, Estaño y Cadmio. Sin embargo, cabe la posibilidad que los ánodos a utilizar no sean metales puros, puesto que también se corroerán, por

ello se han obtenido estructuras mixtas logrando mejorar su poder anticorrosivo, por ejemplo, sustratos conocidos como CrN, CrAlN (Romero et al., 2006) y revestimientos a base de Ni-Zn electrodepositados con micropartículas de alúmina o carburo de silicio (Mahmud et al., 2015) los cuales mejoran significativamente la protección contra la corrosión. Un inconveniente que posee este medio de protección es a la hora de proteger grandes estructuras, esto es debido al procedimiento para realizar el anclaje del ánodo de sacrificio, ya que se lleva a cabo mediante técnicas de electrodeposición y en "baños" de los metales fundidos haciendo una semejanza a celdas galvánicas.

Otro método de prevención son los inhibidores de la corrosión, este método consiste en moléculas que se agregan en pocas cantidades y son capaces de reducir la velocidad de corrosión, también es uno de los métodos más eficaces para evitar este fenómeno, ya que funcionan de tal manera que son capaces de intervenir en una o ambas de las reacciones involucradas en este fenómeno (sea anódica o catódica). Una oposición al uso de inhibidores es que se suelen usar moléculas que poseen gran impacto ambiental y tóxico para la vida, por ello, no pueden ser usadas para proteger estructuras que tengan como fin la realización de productos de consumo humano tales como alimentos y medicamentos.

M.A Arenas, A Conde y colaboradores sugieren utilizar Cerio como inhibidor verde para cuidar el medio ambiente (Arenas, Conde, & de Damborenea, 2002); sin embargo, moléculas que están relacionadas con la vida tales como los aminoácidos y derivados de estos, han sido utilizados por B. El Ibrahimy, Jmial A y colaboradores para prevenir la corrosión en diferentes aleaciones metálicas bajo el objetivo de utilizar moléculas baratas, efectivas y de impacto ambiental bajo, logrando reemplazar estos compuestos ambientalmente peligrosos (El Ibrahimy, Jmial, Bazzi, & El Issami, 2017).

Un tercer método de protección es el uso de recubrimientos para la protección de las estructuras, este método es de gran uso debido a su fácil aplicación y costos bajos. Esta protección agrupa diferentes tipos de pinturas, lacas y polímeros que se usan para revestir materiales con el fin de disminuir su velocidad de corrosión. El fortalecimiento de los recubrimientos comerciales ha generado una gran variedad de investigaciones a nivel mundial con el fin de obtener un recubrimiento asequible que posea una mayor eficiencia y durabilidad, acarreando considerables reducciones en costos de mantenimiento y prevención de estructuras metálicas. Este fortalecimiento se basa principalmente en reparar las deformidades generadas en el curado del recubrimiento, por ello, se busca sellar estos orificios con la ayuda de diferentes materiales, por ejemplo, nano partículas (Chintada & Koon, 2018) y polímeros solubles (Armelin et al., 2008) que ayuden a obstruir los agujeros y a su vez, el paso del agua y sustancias que aceleran la corrosión. También, se ha utilizado un recubrimiento a base de polisiloxano o silicona comercial con el fin de obtener buenas propiedades anticorrosivas sobre metales a base de Aluminio tipo AA1050 y, además, lograr propiedades anti-grafiti, lo que acudiría a propiedades de fácil limpieza sin inducir daños estructurales al recubrimiento (Rossi, Deflorian, & Fedel, 2019).

Investigadores establecieron mediante análisis electroquímicos que, al recubrir un cupón de zinc con delgadas capas de grafeno, este se corroe 20 veces más lento, además, sugieren que estos resultados establecen al grafeno como el recubrimiento más delgado conocido generando que para el desarrollo de reforzamiento de recubrimientos se recurriera al grafeno para obtener buenos resultados (Prasai, Tuberquia, Harl, Jennings, & Bolotin, 2012). Sin embargo, la baja polaridad del grafeno ha generado que cuyo uso disminuya en los recubrimientos orgánicos, ya que la solubilidad de este en matrices orgánicas es baja.

Sin embargo, la capacidad de dispersión del óxido de grafeno en resinas epóxicas debido a su variedad de grupos polares oxigenados, produce una mejor dispersión en los recubrimientos, generando mejores resultados que una simple mono capa de grafeno. Por ello, el empleo de este material en corrosión ha ido en aumento en los últimos años, sin embargo, Sepideh Pourhashem y colaboradores sugieren que la elevada viscosidad de los recubrimientos genera que el efecto sinérgico de los materiales no sea eficiente, por ello, la viscosidad del recubrimiento es la característica más importante para obtener resultados eficientes (Pourhashem, Vaezi, Rashidi, & Bagherzadeh, 2017).

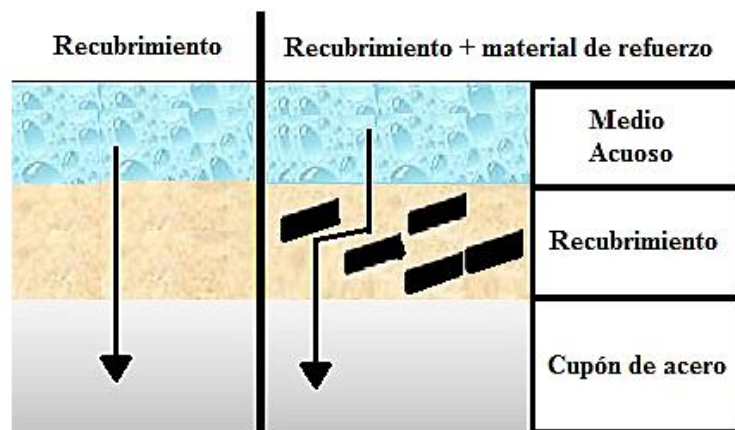


Figura 3. Representación del mecanismo de difusión de agua y especies químicas que producen la corrosión en metales.

Adicional al óxido de grafeno, también se han sugerido diferentes nanomateriales como, por ejemplo, nanopartículas de Aluminio, Zinc, Hierro y silicio, utilizadas por Yaghoob Torknezhad y colaboradores (Torknezhad, Khosravi, & Assefi, 2018). También, han utilizado pequeñas cantidades de polímeros a base de anilina y pirrol para buscar mejorar las propiedades

anticorrosivas de recubrimientos epóxicos (Armelin et al., 2008). Sin embargo, concluyen que el uso de estos polímeros conductores puede tener una excelente capacidad de protección o puede conducir a un ataque corrosivo mejorado, dependiendo de las condiciones exactas en las que se use. Por ello, la ventaja de utilizar óxido de grafeno es que logra mejoras notables en fracciones de peso mucho más bajas en comparación con rellenos tradicionales (Li et al., 2013).

La gran capacidad de funcionalización que posee el óxido de grafeno genera que, con ayuda de este material como soporte, se integren diferentes moléculas para lograr efectos sinérgicos ante la corrosión. Por ejemplo, Wen Sun, Lida Wang y colaboradores aprovechan grupos amino presentes en moléculas conocidas comercialmente como APTES, con el fin que mediante los grupos -COOH del óxido de grafeno establezcan enlaces y generen una funcionalización del material, esto con el fin de mejorar las propiedades de barrera contra la difusión de agentes acelerantes de la corrosión. Este efecto es generado porque estas moléculas ayudan a mejorar la interacción con los recubrimientos asegurando un mejor anclaje a este, y por consecuencia, mejorar las propiedades anticorrosivas (Sun et al., 2015). A demás de la posibilidad de funcionalización con grandes moléculas, el óxido de grafeno tan bien permite funcionalizar con óxidos de metales en forma de nano partículas, por ejemplo, óxido de silicio (Ma et al., 2016), zirconio (Di et al., 2016) y titanio (Yu et al., 2015) que han sido utilizados para contrarrestar el fenómeno de la corrosión. Sin embargo, a manera industrial, la funcionalización del grafeno conlleva un alza considerable en la preparación de los recubrimientos mejorados causando que el efecto positivo que se obtiene en la disminución de la corrosión se vea opacado por sus altos costos.

3. Metodología

3.1 Síntesis y caracterización de óxido de grafeno

3.1.1. Síntesis. La síntesis de óxido de grafeno se llevó a cabo mediante una modificación del método de Hummers (Hummers & Offeman, 1958) por el cual, se tomó un gramo de grafito comercial previamente tamizado en un tamiz de 38 micras. Luego, se adicionó en un vaso de precipitado 120 mL de H_2SO_4 con 1 gramo del grafito tamizado. Posteriormente, se llevó a cabo un calentamiento a 60 °C con agitación constante a 500 rpm con ayuda de un agitador magnético. Finalmente, luego de alcanzar la estabilización, se adicionó 6 g de $KMnO_4$ para dar inicio al proceso de oxidación.

Transcurrido el tiempo de oxidación (24h), la reacción se detuvo mediante la adición de peróxido de hidrógeno en el vaso de precipitado. La mezcla resultante se centrifugó a 6000 rpm durante 30 minutos, este proceso se realizó hasta alcanzar un pH de 3.5 mediante el desecho del sobrenadante y una nueva centrifugación del precipitado dispersado nuevamente en agua tipo 1.

La dispersión acuosa resultante del proceso anterior fue sometida a un proceso de exfoliación mediante una sonda de ultrasonido (Sonics Vibra Cell, 40% de la potencia máxima durante una hora, de forma pulsada) con el fin de convertir el óxido de grafito en óxido de grafeno. Finalmente, la dispersión acuosa homogénea se liofilizó con el fin obtener el material sólido.

3.1.2. Caracterización. Se llevó a cabo la caracterización del material obtenido luego de la liofilización mediante espectroscopia Infrarroja (espectrómetro infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR de

Thermo Scientific, en los rangos espectrales: MIR: 400-4000 cm^{-1} a una temperatura de 300 k y con humedad del 55 %.) para determinar las señales de los grupos funcionales presentes, lo que indicó que el proceso de oxidación fue exitoso. Además, mediante difracción de rayos X, DRX (difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci en un rango de 2θ que varía de 2 a 70 grados, con un voltaje de 40 KV y con radiación correspondiente a la longitud de onda de CuK_1) se determinó la separación interlaminar del material para diferenciar entre óxido de grafito y óxido de grafeno.

3.2 Determinación de los parámetros apropiados para la preparación de los recubrimientos reforzados

El recubrimiento fue preparado según la ficha técnica correspondiente, en este caso, se utilizó como recubrimiento una resina epóxica anticorrosiva roja pintucoat 545 con referencia 110050 marca Pintuco en el cual se recomienda la aplicación de una mezcla en proporción de 4 mL de parte A de la resina por cada 1 mL de parte B correspondiente al catalizador. También se propone una dilución al 10 % con un ajustador o adelgazante para realizar la aplicación por medio de pistolas de aire convencionales sobre sustratos metálicos. Aprovechando la sugerencia de realizar una dilución del recubrimiento, se buscó utilizar aproximadamente esta misma cantidad para dispersar en él el óxido de grafeno que se va a utilizar, procurando así, no generar más costos y pasos adicionales para su posterior uso industrial.

3.2.1. Dispersión de óxido de grafeno en disolventes orgánicos. Al óxido de grafeno sintetizado anteriormente, se le realizaron pruebas de estabilidad de las dispersiones formadas al

mezclarse en diferentes disolventes orgánicos (Tabla 1) con el fin de conocer el comportamiento de estas dispersiones previamente a ser incorporadas con el recubrimiento a utilizar. Estas pruebas constaron en disolver la cantidad de material requerido en el disolvente (Tabla 1) y disponerlo de un baño de ultrasonido por 30 minutos a temperatura ambiente.

Los disolventes utilizados fueron etanol, acetona y un disolvente T comercial (Thinner). El disolvente T consiste en una mezcla de hidrocarburos como Tolueno, Benceno, Alcoholes, Hexano, Xileno y Éteres. De estos disolventes se utilizó 1 mL por cada 33 mg de óxido de grafeno, valor que correspondió al 0,5% en peso en relación con 5 mL de recubrimiento (componente A + B).

Tabla 1

Procedimiento para la selección del disolvente a utilizar para la incorporación del óxido de grafeno en los recubrimientos.

GO (mg)	Disolvente		
	Acetona (A)	Etanol (E)	Thinner (T)
33	X	---	---
33	---	X	---
33	---	---	X

3.2.2. Incorporación del óxido de grafeno en el recubrimiento comercial. Se realizó mediante la mezcla del componente A del recubrimiento con la dispersión de óxido de grafeno en el disolvente correspondiente según la Tabla 1, seguido de una agitación constante durante 5 minutos para obtener una dispersión homogénea de recubrimiento - óxido de grafeno.

Adicionalmente, también se realizó una muestra en la que el óxido de grafeno se adicionó directamente en el componente A del recubrimiento sin previamente ser dispersado en ningún disolvente. Luego, se agregó la cantidad necesaria del componente B de la resina y nuevamente se agitó durante 5 minutos. Finalmente, se continuaron las instrucciones descritas en la ficha técnica del recubrimiento para finalizar la preparación.

3.2.3. Caracterización de los recubrimientos reforzados. Previamente, se realizó la caracterización del recubrimiento sin óxido de grafeno mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS (Plataforma de caracterización de superficies XPS / ISS / UPS construida por SPECS (Alemania). La plataforma estaba provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D- DLD. Durante el análisis la presión en la cámara fue aproximadamente $1,10^{-9}$ Pa.), Difracción de rayos X y por último un Análisis elemental realizado por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDS (microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650 con un alto vacío, un voltaje de aceleración de 15kV y un detector de electrones retrodispersados (BSE): Back scattered electrón detector (BSED) tipo SSD).

Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización de los recubrimientos reforzados para observar el efecto de los disolventes dentro de la polimerización del recubrimiento. Se utilizaron técnicas espectroscópicas como infrarrojo, IR, Raman (microscopio confocal Raman marca LabRam HR Evolution Horiba Scientific en un rango de adquisición de 400 a 2000 cm^{-1} con un láser de 532 nm). También, se realizaron ensayos de análisis termogravimétrico, TGA, y calorimetría de barrido diferencial, DSC (analizador de termogravimetría simultánea-calorimetría de barrido diferencial (STA/TG-DSC) NETZSCH STA 449 F5 Jupiter), y,

finalmente, mediante un microscopio óptico se observó la sección transversal de los recubrimientos.

Con el fin de comprender la superficie de los recubrimientos reforzados, mediante espectroscopia Raman se realizó un mapeo en un área de 20 micras cuadradas a un paso de 1 micra con un láser de 532 nm al 100 % de su potencia. Los recubrimientos fueron preparados con cada disolvente de la tabla 1 sobre un porta muestra de vidrio y fue aplicado con la ayuda de un spin coating para homogeneizar la superficie con un gradiente de velocidad que alcanzó una velocidad máxima de 10.000 RPM. Cada recubrimiento preparado se analizó tomando en cuenta las bandas 1595 y 819 cm^{-1} características del óxido de grafeno y de la resina utilizada respectivamente. Adicionalmente, mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, se analizó los mismos recubrimientos dichos anteriormente, pero, aplicados sobre láminas de aluminio para mejorar su observación bajo el microscopio.

3.3 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos reforzados

Se prepararon superficies metálicas con recubrimientos reforzados preparados con el disolvente T, el cual obtuvo un mejor comportamiento en el procedimiento anterior. Estos recubrimientos poseían diferente porcentaje en peso de óxido de grafeno que variaba entre 0 y 0,2%. Estos fueron comparados con un blanco, para este caso, la superficie con recubrimiento sin óxido de grafeno. La superficie metálica utilizada tenía la siguiente composición elemental determinada por un espectrómetro de chispa Q4 TASMAN resumida en la Tabla 2 (Figura 4).

Previo a la aplicación del recubrimiento, el acero fue lijado con granos de tamaño 80, 150 y 320 con el fin de eliminar óxido que estuviese presente por la degradación con el medio ambiente. Posteriormente, se dispuso en un baño de ultrasonido con acetona para eliminar el material particulado dejado de la lija y mejorar la limpieza del acero.

Tabla 2

Caracterización del acero utilizado para las pruebas de evaluación de las propiedades anticorrosivas

Elemento	% en la muestra	Desviación estándar
Carbono	0,16	0,03
Silicio	0,20	0,06
Cobre	0,05	0,02
Manganeso	0,9	0,25
Wolframio	0,01	0,00
Hierro	98,31	0,39
Otros metales	0,35	---

Cada muestra se puso en contacto con una disolución de NaCl al 3,5 % p/p para simular un ambiente de alto estrés oxidativo, similar a las condiciones del mar. Pasado el tiempo, se le realizaron pruebas de impedancia electroquímica (potenciostato/galvanostato Autolab referencia Multi Autolab/M101) y polarización lineal a 0 y siete días de inmersión. Con los resultados obtenidos se determinó el circuito eléctrico que más se aproximó a los datos recolectados. También mediante los gráficos correspondientes, se determinó las resistencias del sistema y la

capacitancia del recubrimiento con el fin de evaluar y comparar los recubrimientos en la protección contra la corrosión.

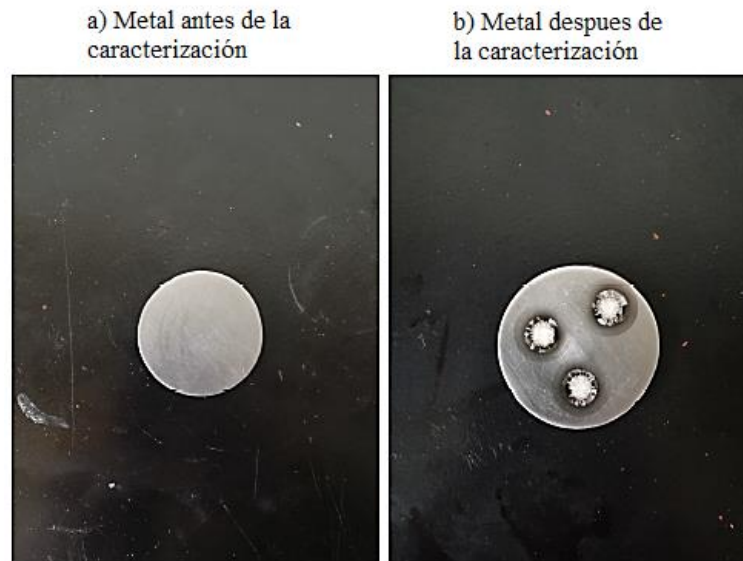


Figura 4. Imágenes de la muestra metálica antes y después de la caracterización por el espectrómetro de chispa.

3.4 Estudio de la interacción agua - superficie de los recubrimientos reforzados

A los recubrimientos preparados anteriormente, se les realizó un estudio sobre la interacción agua-superficie con el fin de determinar el carácter hidrofóbico o hidrofílico al introducir óxido de grafeno al recubrimiento, esto se realizó mediante mediciones de ángulo de contacto (tensiómetro dataphysics modelo OCA).

4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización del óxido de grafeno

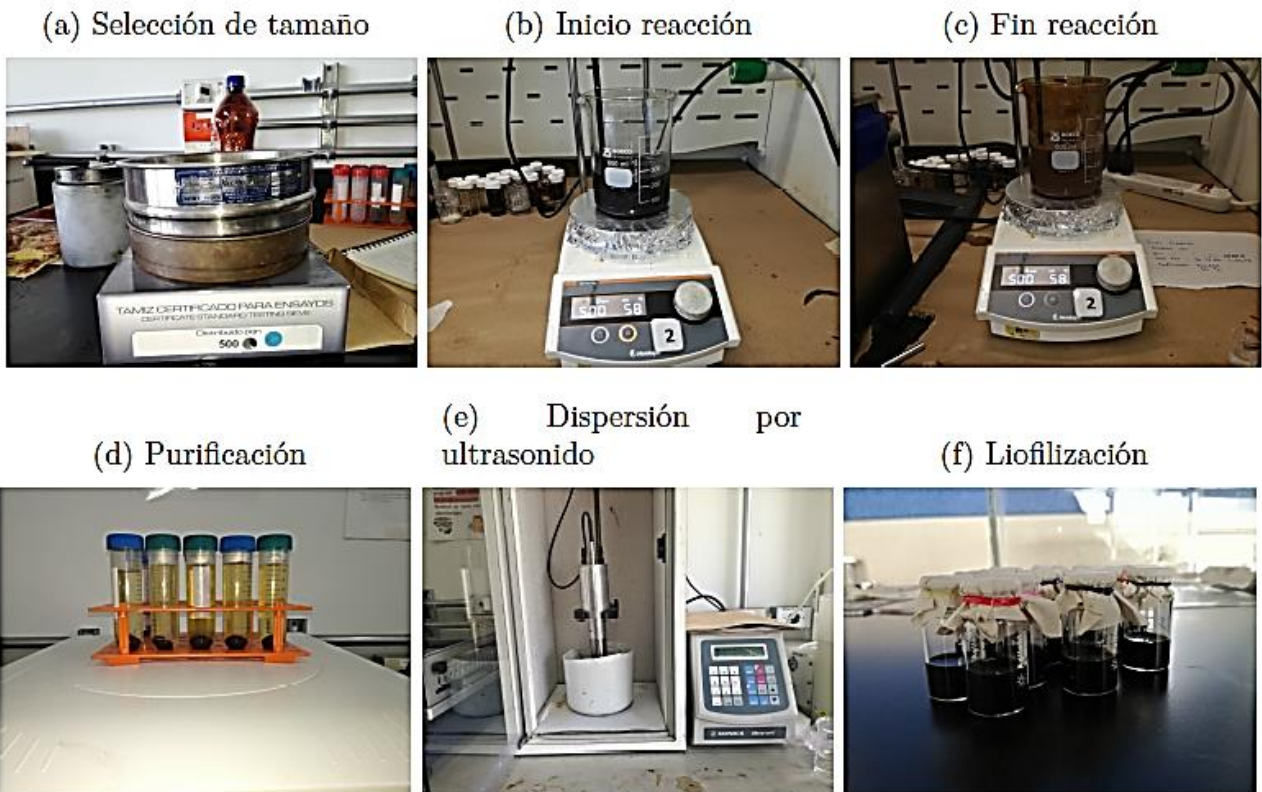


Figura 5. Imágenes relacionadas con el proceso de obtención del óxido de grafeno

En la figura anterior (Figura 5) se observa cada uno de los pasos que se llevaron a cabo para la síntesis del óxido de grafeno. Inicialmente, en la Figura 5-a se observa el tamiz utilizado para obtener un tamaño de partícula menor a 38 micras, posteriormente, el inicio de reacción mostrado en la Figura 5-b muestra una tonalidad oscura, esto se debe a la presencia del grafito natural en H_2SO_4 , sin embargo, al finalizar la reacción, Figura 5-c, la mezcla posee una tonalidad

marrón, esto se debe a la descomposición del KMnO_4 en MnO_2 para lograr la oxidación del grafito. Para la purificación del óxido de grafito, Figura 5-d, se observa la separación de este por medio de centrifugación, el sobrenadante consta de ácido residual en la cual se encuentran presentes remanentes del permanganato y del grafito de la reacción, y la fase sólida, se debe mayoritariamente al material sintetizado. Posteriormente, Figura 5-e, se muestra la conversión de óxido de grafito en óxido de grafito, esto se realizó mediante pulsos de ultrasonido para aumentar la distancia interlaminar del óxido de grafito. Finalmente, se muestra el material luego de ser liofilizado para obtener el material en forma sólida (Figura 5-f).

El óxido de grafito obtenido en la síntesis anterior fue caracterizado por:

4.1.1. Espectroscopia infrarroja. En la Figura 6 se observa el espectro infrarrojo del óxido de grafito luego de su liofilización. Se observan grupos funcionales característicos tales como carbonilo (1700 cm^{-1}), grupo hidroxilo (3000 cm^{-1}) y epóxido (1100 cm^{-1}) confirmando que el proceso oxidativo del grafito fue exitoso. En la Tabla 3 se resume el origen de las bandas obtenidas en el espectro (F. Scheinmann, 1973; Yadav, Lal Dhar Singh, 2005).

4.1.2. Difracción de rayos X. En la Figura 7 se observa el patrón de difracción del óxido de grafito sintetizado. Se observa una señal característica del material a 9.47° , valor con el cual se calculó la distancia interlaminar del material mediante la ecuación de Bragg, dando como resultado una distancia interlaminar de $9,334\text{ \AA}$ (Ecuación 1). Al compararlo con el valor teórico que posee el grafito (3.35 \AA) se detalla que el material sintetizado posee una mayor separación entre las capas de grafito de su estructura.

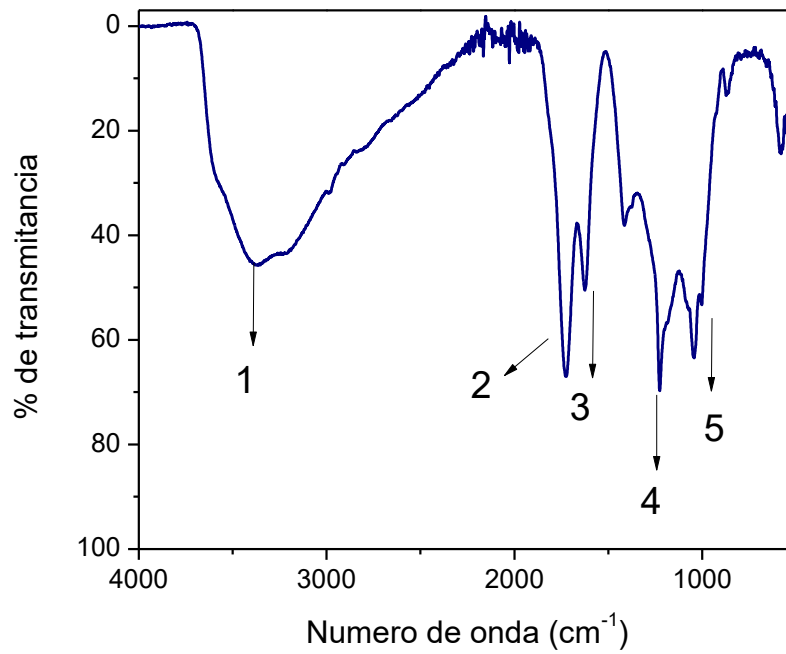


Figura 6. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno

Tabla 3

Explicación de las bandas del espectro infrarrojo del óxido de grafeno

Banda número	Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
1	3325	ν O - H
2	1714	ν C = O
3	1630	ν C = C
4	1222	C - OH
5	1030	ν C - O - C

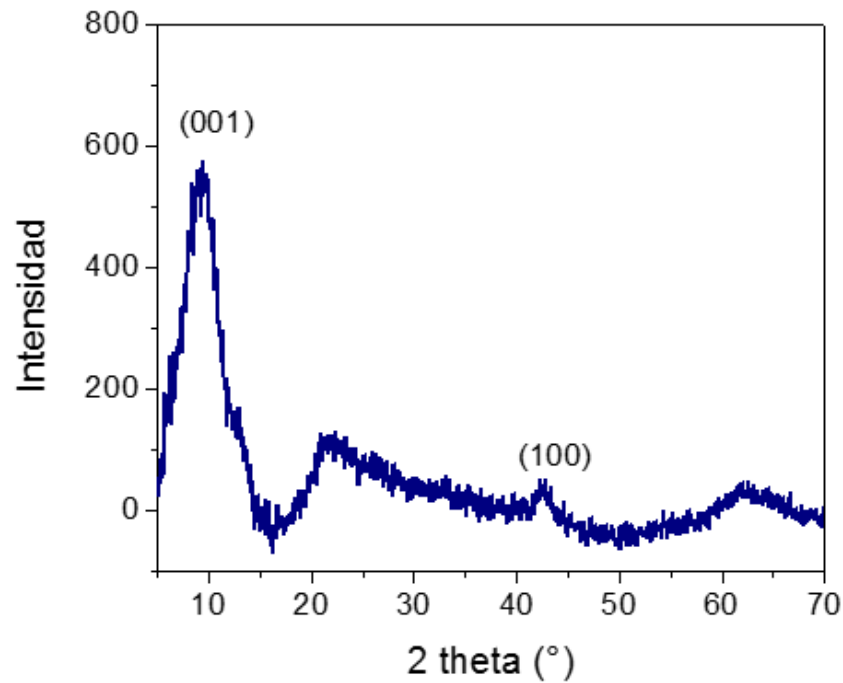


Figura 7. Patrón de difracción de rayos X del óxido de grafeno.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Ecuación (1)

$$(1) * (1,5406 \text{ \AA}) = 2 * d * \sin(4,734)$$

$$d = 9,334 \text{ \AA}$$

4.2 Determinación de los parámetros apropiados para la preparación de los recubrimientos reforzados

4.2.1. Dispersión de óxido de grafeno en disolventes orgánicos. En la Figura 8 se muestra la dispersión del óxido de grafeno en los tres disolventes probados. Se observa que la dispersión

obtenida en acetona en 5 minutos se evidencian dos fases totalmente separadas, en cambio, las dispersiones en etanol y el disolvente Thinner se percibe una buena apariencia y estabilidad incluso a un tiempo mayor a 20 minutos. Esto arroja una noción de la calidad de la dispersión que se obtendrá al mezclarse con el recubrimientos comercial para obtener una buena homogeneidad.

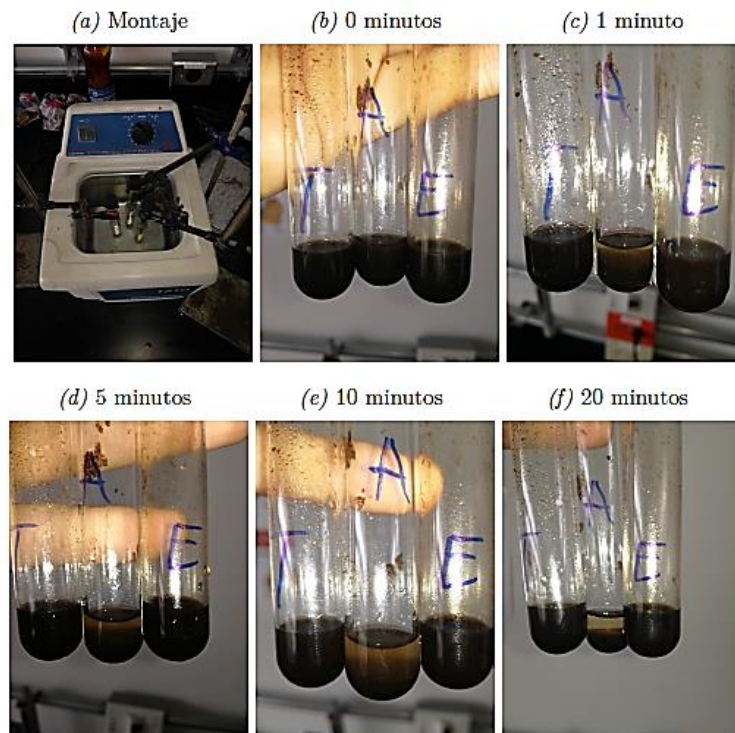


Figura 8. Dispersión del óxido de grafeno en la mezcla de hidrocarburos (Thinner), etanol (E) y acetona (A) después de 0, 1, 5, 10 y 20 minutos de suspender el baño de ultrasonido

4.2.2. Caracterización del recubrimiento sin reforzar. En la caracterización previa del recubrimiento comercial sin reforzar se realizó un análisis elemental realizado por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDS. Se observa la presencia de metales en la matriz

polimérica (Figura 9), la presencia de estos compuestos en el recubrimiento se debe a la necesidad de aumentar al porcentaje en sólidos disueltos en ella, requisito comercial de diferentes tipos de pintura. Adicionalmente, también tienen funciones de ánodos de sacrificio siempre y cuando estos minerales tengan la posibilidad de oxidarse a cambio de proteger el metal de interés.

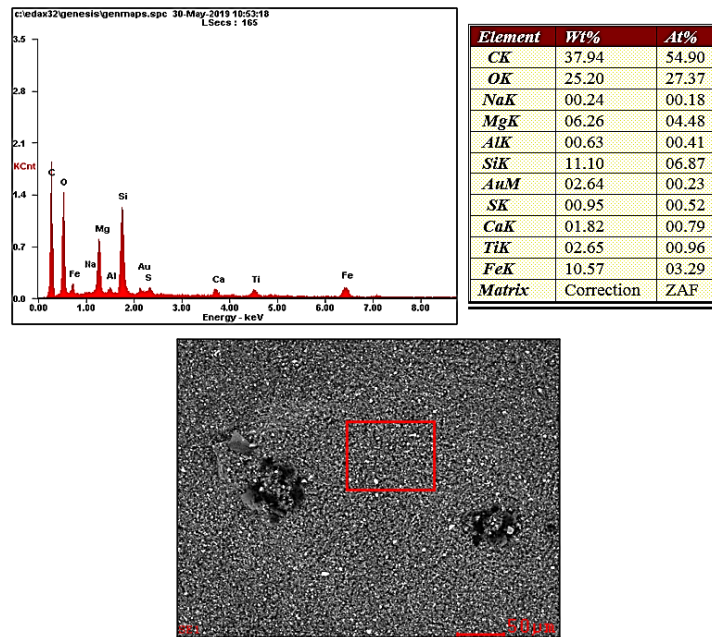


Figura 9. Análisis elemental realizado por EDS del recubrimiento sin reforzar

Posteriormente, el recubrimiento fue analizado por difracción de rayos X, DRX; donde se obtuvo el difractograma mostrada en la Figura 10. Con la ayuda del análisis elemental realizado anteriormente se asignaron las señales correspondientes a las fases cristalinas de los compuestos mostrados en la Tabla 4.

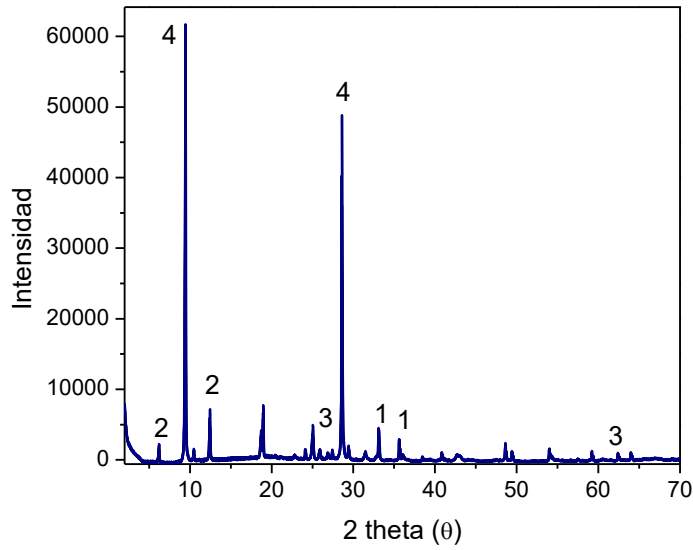


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento utilizado sin refuerzo

Tabla 4.

Minerales observados mediante el análisis en base de datos (International centre for diffraction Data, 1997 – 2017) mediante el programa Search Match de Oxford Cryosystems.

Pico número	Nombre	Fórmula molecular
1	Hematita	Fe ₂ O ₃
2	Nimita	Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈
3	Rutita	TiO ₂
4	Willemita	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂

Para finalizar la caracterización del recubrimiento sin reforzar, se analizó el recubrimiento mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 11.

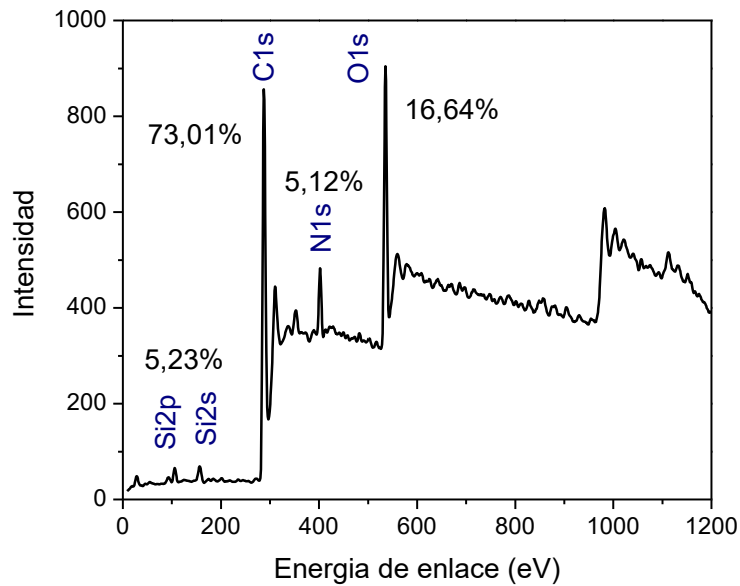


Figura 11. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X del recubrimiento sin modificar

En el espectro obtenido se detalla la presencia de emisiones de átomos de Carbono, Nitrógeno, Oxígeno y silicio en la superficie de la resina, señales características de las resinas epóxicas generalmente analizadas (Yu et al., 2015). A continuación, se detallan las señales C1s y O1s del espectro completo para observar la variedad de grupos funcionales asociados a la deconvolución de esas señales (Figura 12). Para las señales correspondientes a emisiones de Nitrógeno y Silicio no se realizó este análisis porque en las resinas epóxicas estas señales se deben únicamente a grupos funcionales C - N para la señal de Nitrógeno y de fases inorgánicas del Silicio.

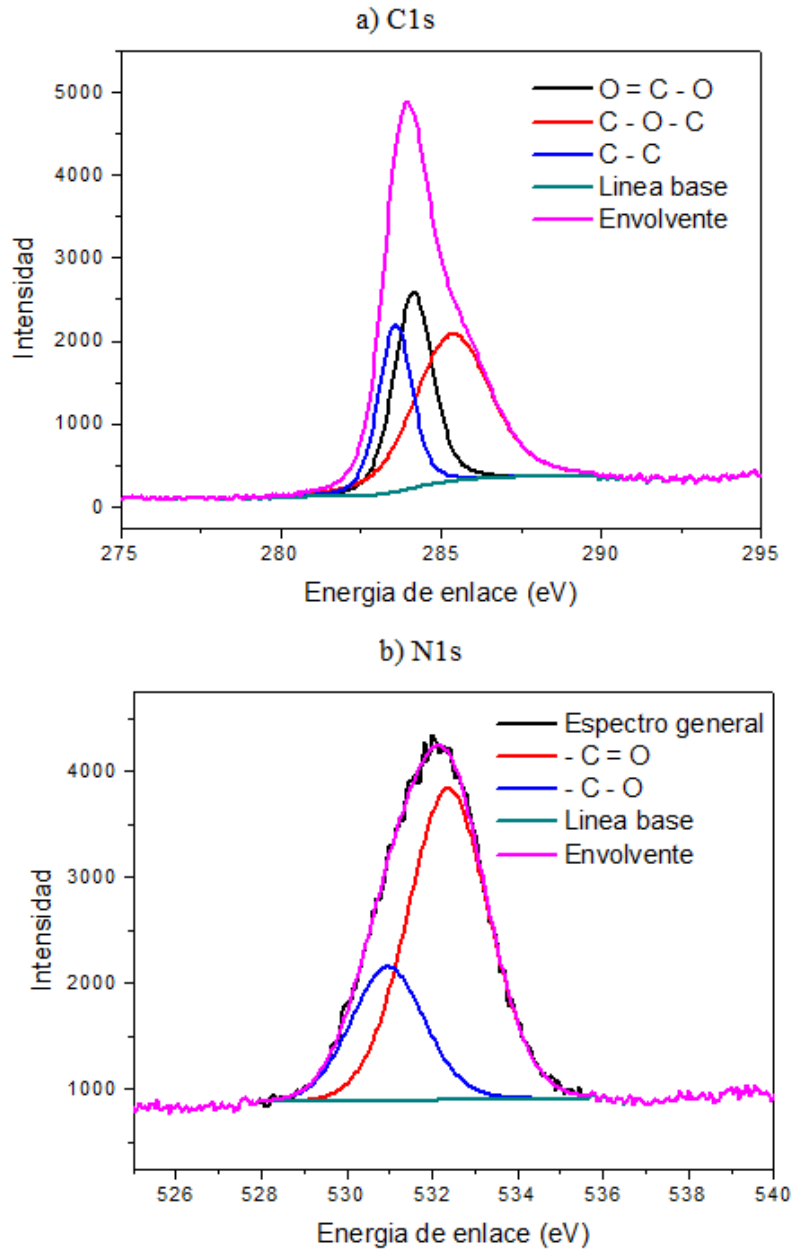


Figura 12. Deconvolución del espectro de XPS

Finalizada la caracterización del recubrimiento sin reforzar, se caracterizaron los recubrimientos reforzados con el óxido de grafeno realizados con las diferentes dispersiones.

4.2.3. Caracterización de los recubrimientos reforzados

4.2.3.1. Microscopía óptica. Los recubrimientos reforzados se les realizó un corte transversal para realizar observaciones por microscopía óptica (Figura 13). En la imagen se observa la presencia de óxido de grafeno en el interior de cada recubrimiento. A simple vista se puede observar que el recubrimiento preparado sin ningún disolvente muestra un efecto de aglomeración en la parte inferior (Figura 13-a). También, en el recubrimiento preparado en acetona se observa la presencia de poros en su interior, lo que significaría una falla del recubrimiento (Figura 13-b). Para el recubrimiento preparado en etanol y la mezcla de hidrocarburos (Figura 13-c y e respectivamente) se observa una gran dispersión y poca aglomeración del óxido de grafeno. Esto indica que los disolventes utilizados para dispersar previamente el óxido de grafeno adquieren un papel importante a la hora de generar la interacción recubrimiento - óxido de grafeno.

4.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido, SEM. En la Figura 14 se observan las superficies realizadas en morfología y de variación de la composición. En la Figura 14-a y b correspondiente al recubrimiento preparado con la dispersión en acetona y sin disolvente se observan orificios en su superficie (Figura 15-a y b), lo que indicaría un canal directo para la conducción de iones.

Además, se observa mediante la variación de composición puntos que significa presencia de óxido de grafeno sobre la superficie, lo que indica que el óxido de grafeno no permanece en el interior del recubrimiento. En la Figura 14-c y d, correspondiente al recubrimiento preparado con

la dispersión de hidrocarburos y en etanol no se observan orificios en su superficie, lo que indicaría un sellamiento de canales de conducción de iones. También, la morfología de la muestra en etanol se ve más rugosa que sus similares y con la imagen de composición, también se ve una mayor cantidad de óxido de grafeno en la superficie en comparación con los demás recubrimientos (Figura 15–c). Para el caso del recubrimiento preparado con la mezcla de hidrocarburos, su morfología se ve poco rugosa y en su composición se ve escaso óxido de grafeno en su superficie.

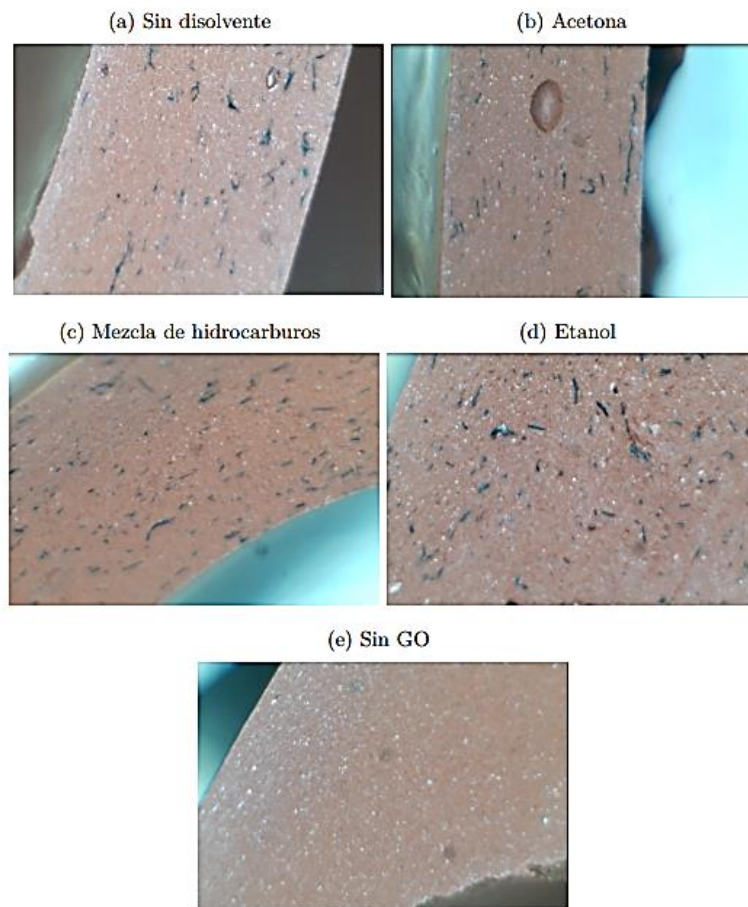


Figura 13. Microscopía óptica de la sección transversal de los recubrimientos reforzados

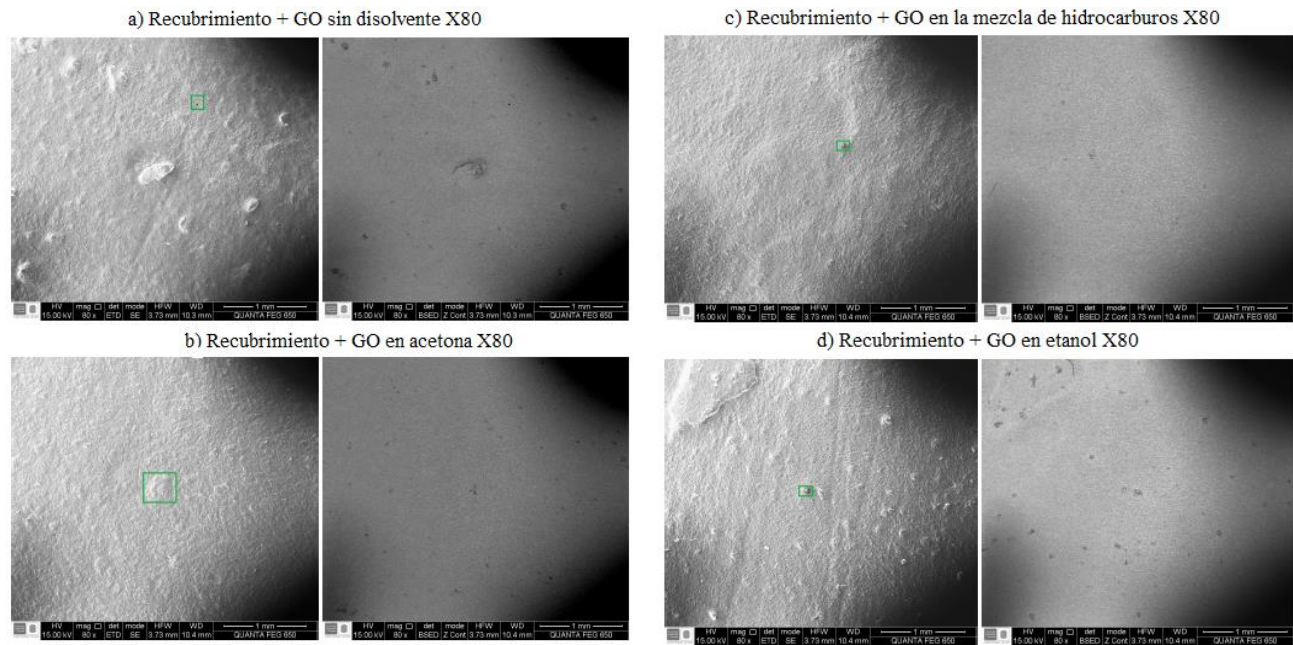


Figura 14. Imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido, morfología y variación de composición.

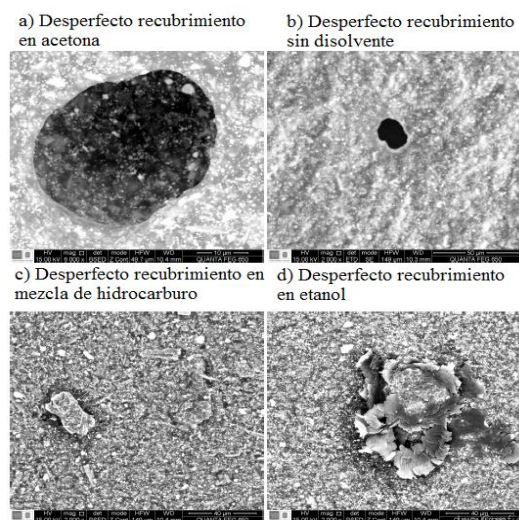


Figura 15. Imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido de los desperfectos de las superficies.

4.2.3.3. Espectroscopia infrarroja. En la Figura 16 se observan los espectros infrarrojos de cada recubrimiento reforzado, en ellos se contempla que no hay diferencias entre cada uno, lo

que indicaría que a la hora de tomar los espectros la concentración del disolvente es muy poca y no es diferenciable en el espectro, lo que indica que a la hora del curado del recubrimiento, el disolvente ya no está presente en una concentración considerable, logrando así que los recubrimientos no generen cambios por reaccionar con los disolventes. En la Tabla 5 se detallan el origen de las bandas del espectro (Pourhashem et al., 2017; Yadav, Lal Dhar Singh, 2005).

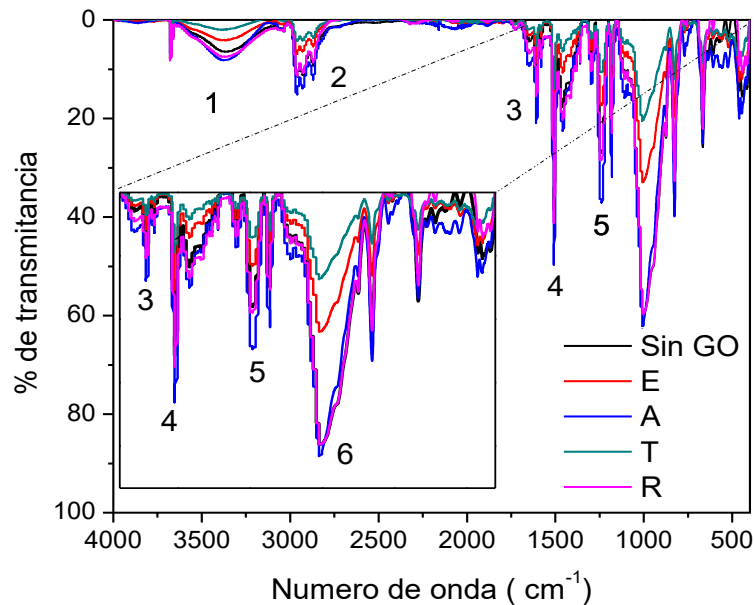


Figura 16. Espectros infrarrojos de las muestras analizadas

4.2.3.4. Mapeo Raman. Inicialmente, se obtuvieron por separado espectros Raman de un recubrimiento sin óxido de grafeno y otra de un recubrimiento con óxido de grafeno, los espectros obtenidos se muestran en la Figura 17.

Tabla 5.

Interpretación de las señales del espectro infrarrojo de los recubrimientos

Banda número	Número de onda (cm^{-1})	Vibración
1	3367	ν O - H
2	2973	ν CH ₂ , ν CH ₃
3	1600	ν C = C
4	1510	ν aromático
5	1250	Tensión C - O
6	1010	ν C - H

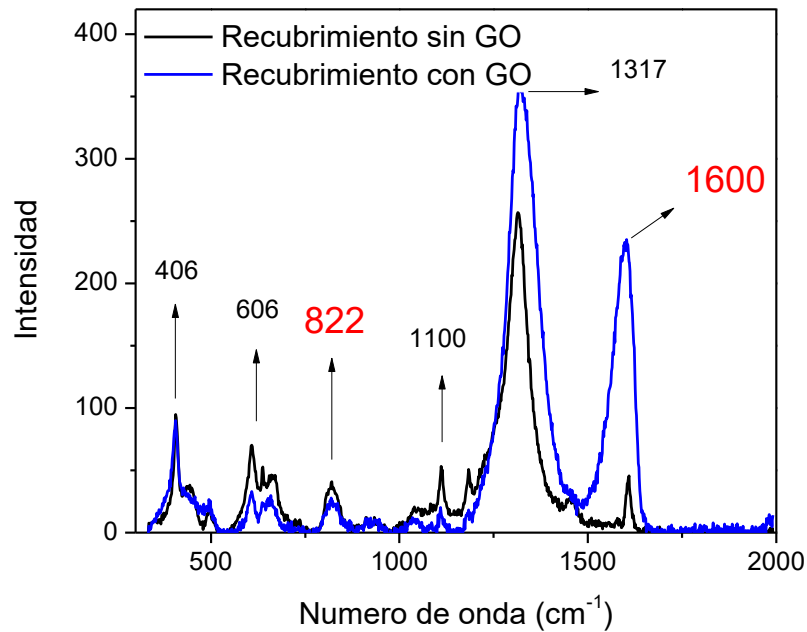


Figura 17. Espectros Raman de los recubrimientos con y sin óxido de grafeno.

Las intensidades correspondientes a la banda 1600 cm^{-1} que pertenecen a la banda G del óxido de grafeno y la banda 822 cm^{-1} que pertenece a las resinas basadas en anillos aromáticos sustituidos, fueron normalizadas de 0 a 1 con respecto a cada coordenada X - Y que se realizó. Posteriormente, se graficaron en superficies (Figura 18 y 19) y a las señales obtenidas se les calculó la desviación estándar para tener idea de la variación o dispersión del conjunto de datos (Tabla 6).

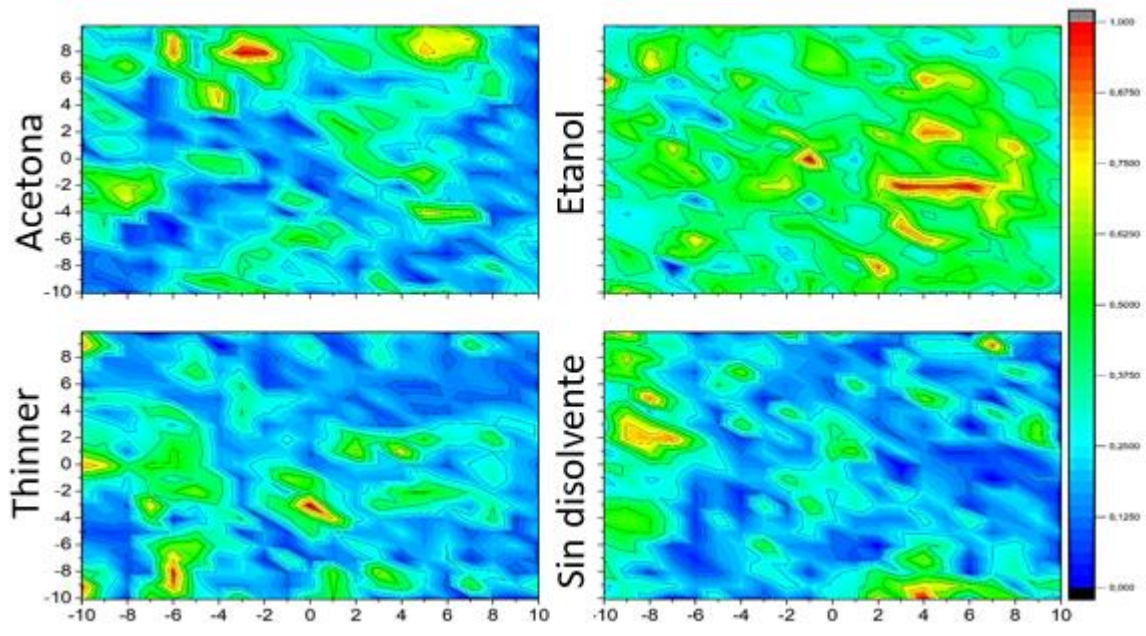


Figura 18. Imágenes Raman de las muestras respecto a la señal del óxido de grafeno

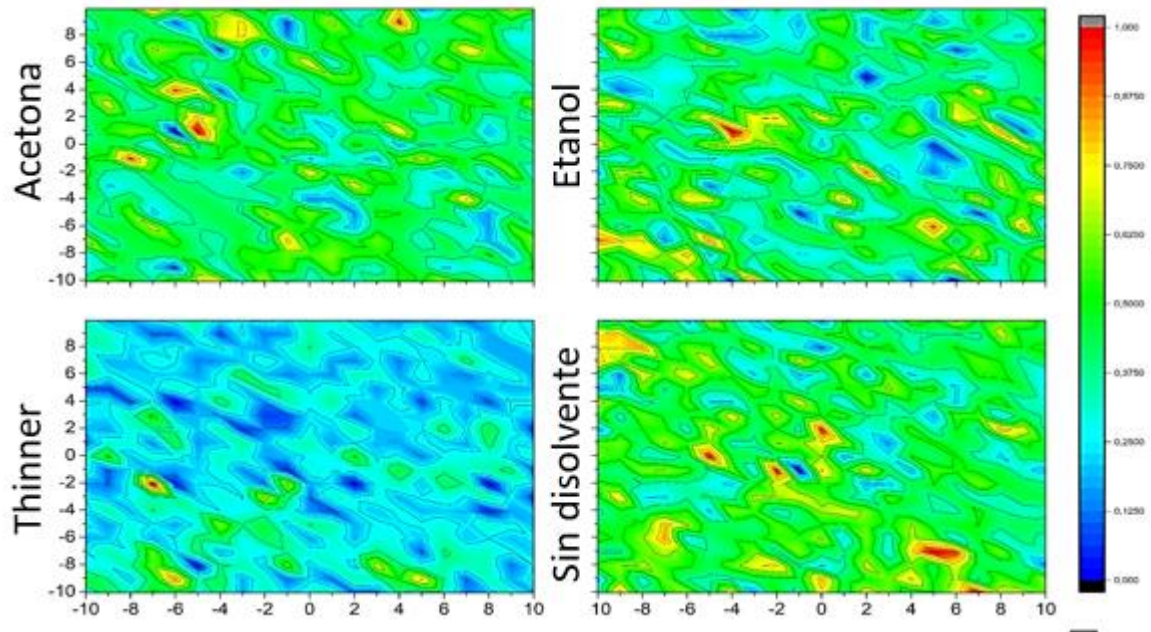


Figura 19. Imágenes Raman de las muestras respecto a la señal de la resina

Tabla 6.

Media, desviación estándar y pico de base de los datos obtenidos en las imágenes

Dispersión	Banda óxido de grafeno			Banda Resina		
	Pico de base	Media	Desviación	Pico de base	Media	Desviación
Resina	504,219	0,25	0,16	150,89	0,48	0,16
Thinner	503,33	0,25	0,16	278,43	0,27	0,11
Etanol	313,21	0,42	0,15	135,24	0,42	0,16
Acetona	400,17	0,28	0,16	154,36	0,43	0,14

En la Tabla 6 se observa que los recubrimientos preparados con la dispersión en acetona, sin solvente y con la mezcla de hidrocarburos, la distribución de la señal del óxido de grafeno no varía mucho entre ellas (desviación estándar de 0,16). Sin embargo, también se observan

aglomeraciones que pueden ser originadas por óxido de grafeno de gran tamaño o simplemente por aglomeración en ciertos puntos en la superficie. Para el recubrimiento preparado con la dispersión de etanol, se observa que la variación de la señal no varía mucho, al igual que en las otras muestras, pero las intensidades de las señales son más altas. Esto se puede observar claramente en la Tabla 6 por el aumento de la media de las mediciones, las cuales son para el recubrimiento preparado en etanol de 0,42 y para las demás, la media es de alrededor de 0,25. Un posible origen es el hecho que en el recubrimiento preparado con etanol, el óxido de grafeno tuviese un efecto sobrenadante generando que a la hora del curado del recubrimiento la mayoría del material quede en la superficie de este, tal como se observa en la imagen SEM (Figura 14) fenómeno que al parecer no sucede en las demás muestras.

Por otro lado, en la Figura 19 la cual se realizó mediante la señal de la resina, se observa que el recubrimiento preparado en acetona y sin disolvente, la distribución de la señal de la resina no varía mucho entre ellas (desviación estándar de 0,14 y 0,16). Además, la media de la intensidad de la señal es mayor a cuando se compara con la señal de óxido de grafeno (media de 0,43 y 0,48) lo que sugiere que, en la superficie del recubrimiento, la señal de la resina es más diferenciable que la señal del material, lo que indica una dispersión poco uniforme. En cambio, para el recubrimiento preparado en etanol y en la mezcla de hidrocarburos, la media de las dos intensidades es muy similar, siendo mayor para el recubrimiento preparado en etanol, lo que sugiere que estas señales son poco diferenciables en la superficie del material, lo que indicaría una buena homogeneidad.

4.2.3.5. Calorimetría de barrido diferencial, DSC. El análisis por DSC se realizó en un rango de temperaturas que varió entre 100 y 900 C° con una velocidad de calentamiento de 10 C° / min

bajo un flujo de Nitrógeno de 20 mL/ min, la masa de los recubrimientos fue de alrededor de 4 - 8 mg y se usó para las mediciones un crisol de Pt – Rh.

Los resultados obtenidos se observan en la Figura 20. El leve cambio del flujo de calor con tendencia al aumento de la capacidad calorífica del material se relaciona estrictamente a la temperatura crítica del material (pico exotérmico). Para este caso, los recubrimientos tuvieron cambios notables en comparación con el recubrimiento que no poseía en su matriz óxido de grafeno (diagrama verde) y al recubrimiento en el cual se dispersó el óxido de grafeno directamente en el componente A del recubrimiento (curva azul). Sin embargo, los recubrimientos preparados con la dispersión de óxido de grafeno - mezcla de hidrocarburos (curva rosada) y la dispersión de óxido de grafeno - etanol (curva roja) poseen un mayor flujo de calor en comparación con el recubrimiento preparado sin ningún disolvente para la incorporación del óxido de grafeno.

Esto puede ser generado por la incorporación del óxido de grafeno y por una dispersión más homogénea dentro del material. En cambio, el recubrimiento preparado con la dispersión de óxido de grafeno - acetona (curva negra) y el recubrimiento que no poseía óxido de grafeno (curva verde) poseen un menor flujo de calor en comparación con el recubrimiento preparado sin ningún disolvente para la incorporación del óxido de grafeno, esto confirma que no solamente la incorporación de óxido de grafeno en la matriz polimérica genera cambios en sus propiedades, sino que también es importante la manera en cómo se dispersa en la matriz y el efecto que tiene el disolvente para la incorporación del óxido de grafeno en la polimerización del material.

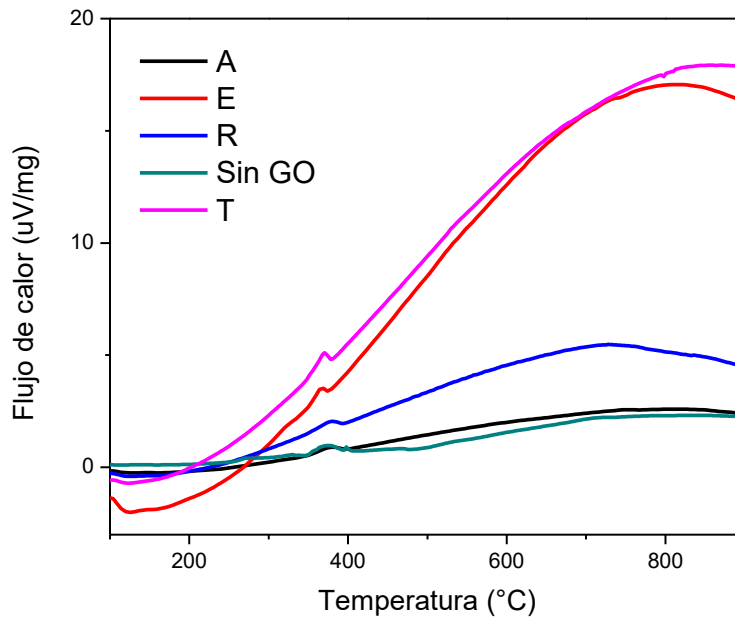


Figura 20. Calorimetría diferencial de barrido de los recubrimientos dispersados en los diferentes disolventes

4.2.3.6. Análisis termogravimétrico, TGA. Los datos obtenidos se detallan en la Figura 21. En ella se observa que la curva correspondiente al recubrimiento sin ninguna modificación (sin GO – curva azul) posee una menor estabilidad térmica luego de superar su temperatura crítica en la cual pierde la gran parte de su masa debido su descomposición.

Esta muestra en comparación con los recubrimientos que poseen óxido de grafeno en su interior pierde alrededor de 10 % en masa más dando por entendido que las propiedades térmicas del óxido de grafeno causan sinergia con las propiedades térmicas de la resina. Adicionalmente se observa que en el rango de temperaturas que va de 100 a 350 C° el recubrimiento con óxido de grafeno dispersado en acetona pierde masa de forma más lenta a las demás.

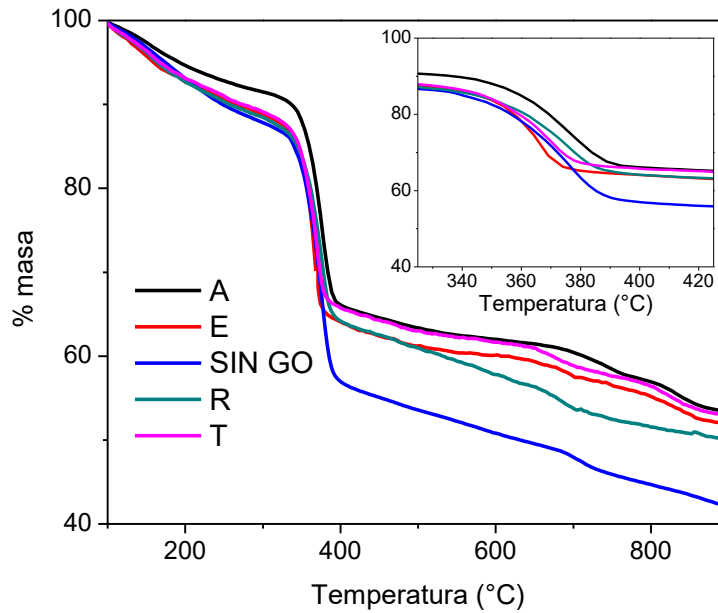


Figura 21. Análisis termogravimétrico de los recubrimientos dispersados en los diferentes disolventes

A continuación (Tabla 7) se muestra de manera resumida las temperaturas en las cuales las muestras pierden un porcentaje total de su masa, esto arroja una idea más exacta del comportamiento térmico de los materiales y de la sinergia que se obtiene al mezclarse el recubrimiento con el óxido de grafeno. También, se muestran diferencias notables por la manera en que se dispersó el óxido de grafeno en la matriz polimérica constatando que este es un factor clave para la preparación del recubrimiento reforzado.

Tabla 7.

Temperatura en las que las diferentes muestras pierden el 5, 10, 20 y 40% de su masa

Muestra	% residual	Temperatura de pérdida de peso (°C)			
		$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{40\%}$
Sin GO	42,22	172,93	297,43	355,43	382,93
Resina	50,17	162,75	255,25	360,25	530,25
Acetona	53,49	190,32	334,61	369,07	711,91
Etanol	52,11	158,48	260,54	354,31	602,05
Thinner	52,99	165,33	272,83	357,83	672,83

Posteriormente, para obtener la temperatura de descomposición de las muestras, en la Figura 22 se muestran las derivadas de los análisis termogravimétricos mostrados anteriormente respecto a la temperatura para obtener las razones de cambio que sufren las muestras. En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos de cada muestra de la cual se puede observar que, al adicionar una nueva sustancia en la matriz polimérica, esto genera una disminución en su temperatura crítica de hasta 10 °C para la muestra con la dispersión en etanol, 2 °C para la muestra con la dispersión en acetona y de 5 °C para la muestra con la dispersión T – óxido de grafeno. Esto genera que la temperatura de descomposición del nuevo material sea menor, sin embargo, la diferencia es poca y esto puede ser debido al aumento de la capacidad calorífica de los nuevos materiales como se observó en la Figura 20.

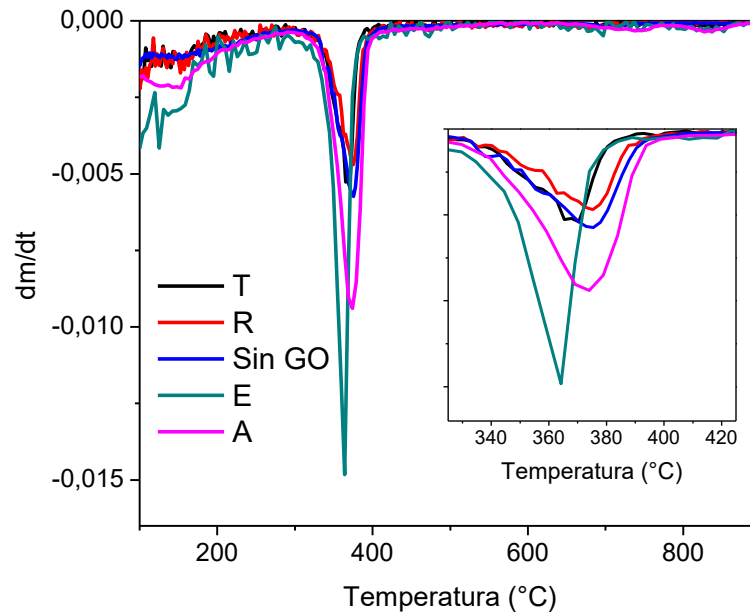


Figura 22. Derivadas del análisis termogravimétrico de los recubrimientos dispersados en los diferentes disolventes

Tabla 8.

Temperatura crítica de los recubrimientos

Muestra	Temperatura °C
Sin GO	375,43
Resina	375,25
Etanol	364,21
Acetona	373,99
Thinner	370,33

4.3 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos reforzados

Para realizar la evaluación del efecto de la concentración del óxido de grafeno en las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos, se prepararon recubrimientos con diferente concentración de óxido de grafeno que varió de 0 a 0,2%. Se utilizó como disolvente de anclaje entre la resina y el óxido de grafeno la mezcla de hidrocarburos T debido a los buenos resultados obtenidos en el objetivo anterior (Tabla 9).

4.3.1 Pruebas de corrosión en una hora y media de inmersión

4.3.1.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica. Se llevó a cabo por duplicado luego de alcanzar el equilibrio del circuito de potencial abierto del sistema en disoluciones al 3,5 % en peso de cloruro de sodio a temperatura ambiente. Adicionalmente, se realizó un montaje que consistía en una celda de tres electrodos (Sandoval-Amador, Torres Ramirez, Cabrales-Villamizar, Laverde Cataño, & Peña-Ballesteros, 2017). Un electrodo de referencia, para este caso, un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl), un contraelectrodo, para este caso, una barra de grafito de alta pureza y un tercer electrodo, para este caso, el electrodo de trabajo que es el acero al carbón recubierto con los recubrimientos preparados de alrededor de 160 micras de espesor (Figura 23). El electrodo de trabajo poseía un área expuesta de 1 cm^2 y una vez puestas en contacto con la disolución de cloruro de sodio se empezó a contabilizar el tiempo de estabilización. Las condiciones de la prueba consistieron en un barrido de frecuencias desde 0,01 Hz a 100.000 Hz, una amplitud de 0,01 Voltios con 10 ciclos mínimos de integración. Los resultados obtenidos se

observan en las gráficas de Nyquist y Bode (Figura 24 a y b), forma característica de presentar y estudiar los resultados.

Tabla 9.

Resumen del desempeño de los recubrimientos reforzados

Disolvente	Técnicas estudiadas						
	Dispersión	M. óptica	SEM	IR	Raman	DSC	TGA
No	---	Malo	Malo	Bueno	Malo	Malo	Malo
Thinner	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Acetona	Malo	Malo	Malo	Bueno	Malo	Malo	Bueno
Etanol	Bueno	Bueno	Malo	Bueno	Bueno	Malo	Bueno

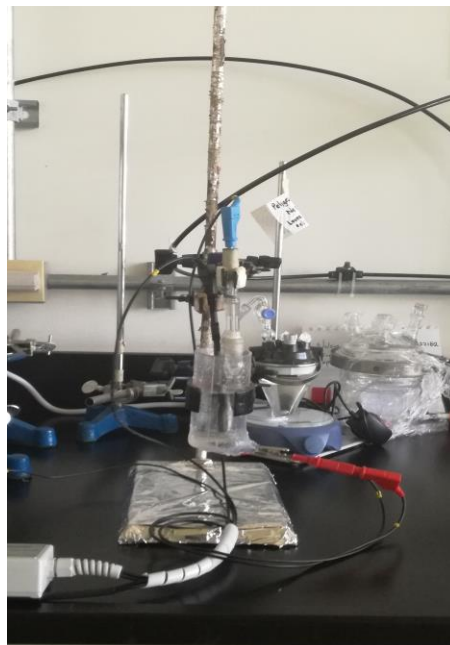


Figura 23. Montaje experimental para las pruebas electroquímicas

En la Figura 24-a se observa que a medida que aumenta la concentración de óxido de grafeno en el recubrimiento, la resistencia a la corrosión aumenta, esto se debe al aumento del diámetro de los semicírculos de la gráfica. Sin embargo, para la concentración de 0,05% no sucede la misma tendencia, tanto que disminuye el diámetro del semicírculo en comparación con el recubrimiento sin óxido de grafeno. También se observa un pequeño laso inductivo a bajas frecuencias que se debe a dos fenómenos que ocurren en la interfaz electrolito - recubrimiento. El primero se debe a la absorción de iones Cl^- en la superficie al entrar en contacto con el electrolito utilizado y el segundo fenómeno se debe a la pasivación del electrodo generado por la formación de una capa de óxidos que separa el metal del medio y que en general, es el causante de lograr un buen rendimiento anticorrosivo del recubrimiento, esto da una posible explicación a la gran cantidad de minerales que posee la resina en su matriz (Figura 7) (Aikens, 1983).

También, por lo general mediante el gráfico de Bode el módulo de impedancia a la frecuencia más baja (Z_{001} Hz) y un aumento en los ángulos de desfase entre la corriente y el voltaje (Figura 24-b) puede usarse como un indicador semicuantitativo del rendimiento del efecto barrera del recubrimiento. Estos resultados concuerdan nuevamente con lo descrito anteriormente, en el cual, el aumento de la concentración de óxido de grafeno aumenta paulatinamente la resistencia del material, nuevamente excluyendo la concentración de 0,05 %.

Para determinar si las diferencias observadas de los resultados obtenidos EIS son significativas y demostrar que no se deben a errores sistemáticos y humanos, se realizó un análisis de varianza de un factor con los promedios de las resistencias obtenidas en las réplicas en cada concentración estudiada. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una probabilidad de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la Tabla 10.

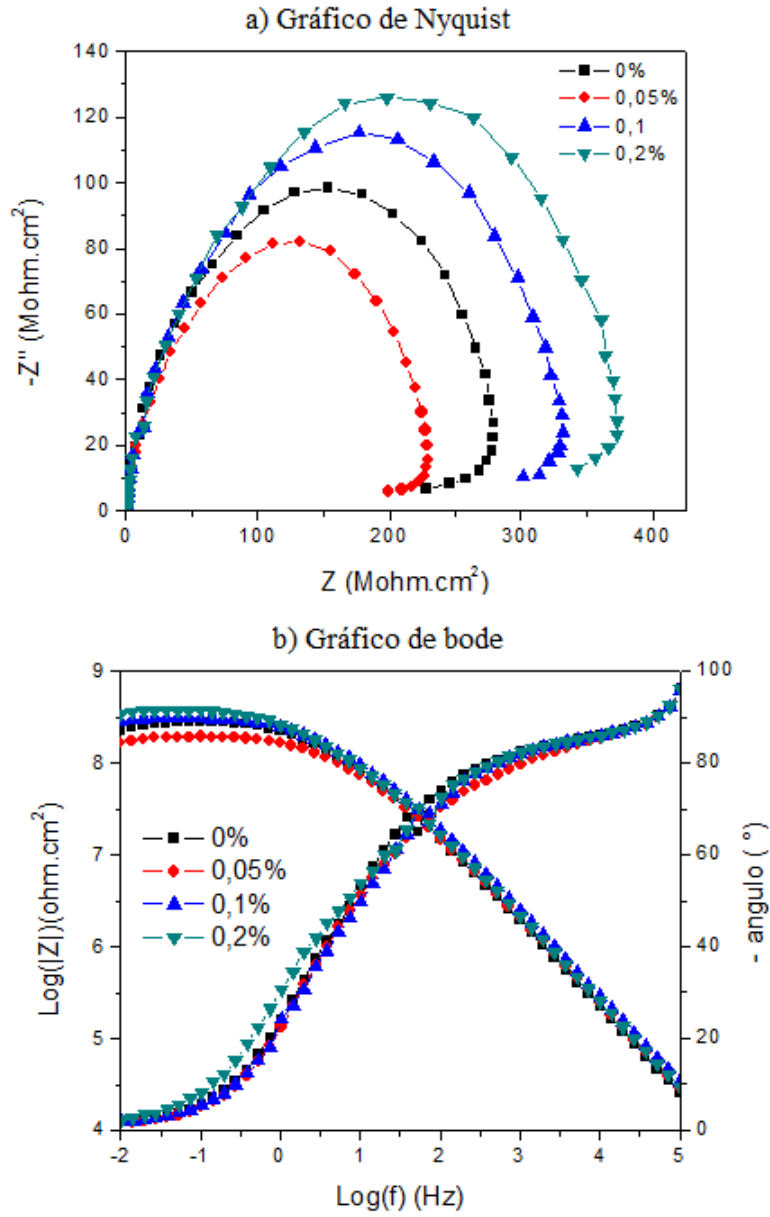


Figura 24. Gráficos de Nyquist y Bode obtenidos a partir de los resultados de impedancia electroquímica

Tabla 10.

Análisis de varianza de un factor para los datos de espectroscopia de impedancia electroquímica

Concentración	Media	Desviación	F_{umbral}	$F_{obtenido}$
0%	288935657	14049048	6,59	23,34
0,05%	211406470	25827874		
0,1%	320835242	15318385		
0,2%	393905894	29366863		

En la Tabla 10 se observa que el valor de $F_{obtenido}$ es mayor al F_{umbral} (23,34 y 6,59 respectivamente), estos valores demuestran que las diferencias en los valores obtenidos se deben al efecto de la variable en estudio, en este caso, la concentración del óxido de grafeno y no son debidos a los errores sistemáticos de las medidas.

4.3.1.2. Polarización lineal. Las pruebas de polarización lineal se llevaron a cabo luego de alcanzar el equilibrio en disoluciones al 3,5 % en peso de cloruro de sodio a temperatura ambiente. Adicionalmente, se realizó un montaje similar al realizado para las pruebas espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 23), las condiciones de la prueba consistieron en aplicar un potencial del $\pm 0,15$ V en comparación con el valor de circuito de potencial abierto obtenido para cada muestra con una velocidad de escaneo de 1mV/s. Estas mediciones se realizaron en una muestra de las preparadas para las mediciones anteriores. Posteriormente, la otra muestra se dejó en la disolución por 7 días más para realizar un estudio a

largo plazo. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 25. Con los datos obtenidos se realizaron cálculos con la ecuación de Tafel mediante el comando corrosion rate fit del programa NOVA 1.1, los resultados se resumen en la Tabla 11.

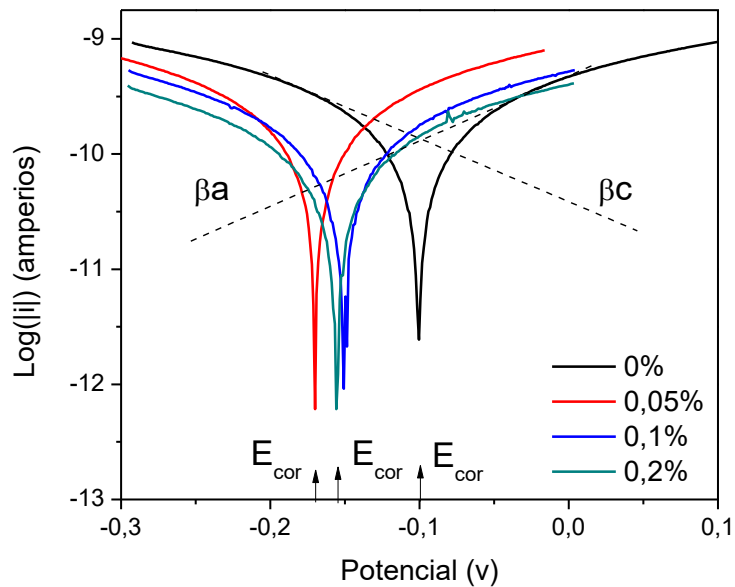


Figura 25. Curvas de polarización lineal de las muestras realizadas

En la Tabla 11 se observa nuevamente que a medida que aumenta la concentración de óxido de grafeno en el recubrimiento, este obtiene un mejor comportamiento anticorrosivo, pero igual que con EIS, la concentración de 0,05% se sale de la tendencia. Adicionalmente, con la adición de solamente 0,2% de material, la resistencia a la polarización aumenta aproximadamente 80% en comparación con la muestra sin óxido de grafeno. También la velocidad de corrosión del material pasa de $6,85 \times 10^{-6}$ mm/año sin óxido de grafeno a $4,12 \times 10^{-6}$ mm/año con óxido de grafeno al 0,2% p/p generando una reducción de aproximadamente 40 %.

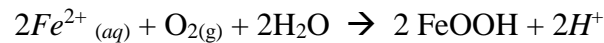
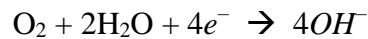
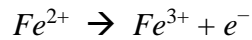
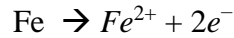
Tabla 11.

Datos obtenidos de las curvas de polarización lineal por medio de la ecuación de Tafel

Concentración	$E_{corr}(V)$	I_{corr} (pA)	Ba	Bc	mm/año	R_p (Mohm)
0%	-0,1015	589	557,4	612,1	6,85E-06	215
0,05%	-0,1636	809	704,6	704,9	9,40E-06	193
0,1%	-0,1470	418	568,0	551,9	4,86E-06	290
0,2%	-0,1537	355	637,6	633,2	4,12E-06	389

Para visualizar de mejor manera los resultados, hay que analizar el fenómeno que se está llevando a cabo en cada una de las interfaces de la muestra (Figura 3). Inicialmente, la interfaz electrolito (medio acuoso) - recubrimiento genera que el sustrato en cuestión no entre en contacto con los agentes oxidantes del medio, esto suponiendo que el recubrimiento funcione de manera ideal, generando que el metal obtenga más resistencia a la oxidación. Sin embargo, el recubrimiento posee porosidad y orificios que originan un comportamiento poco ideal a como se espera y por medio de estos orificios y poros se genere un canal directo entre el electrolito y el sustrato en cuestión.

La otra interfaz que se genera es aquella que hay entre el recubrimiento y el sustrato, esta interfaz es la más importante y objeto principal de nuestro estudio, ya que es en esta zona donde suceden las reacciones de oxidación y reducción del metal analizado. Para este caso, el metal posee un 98% de Hierro (Tabla 2) lo que significa que ocurrirán en mayor proporción en esta interfaz las siguientes reacciones (Pourhashem et al., 2017):



En las reacciones se observa que se es necesario la presencia de O_2 y H_2O en la superficie del metal para que dé inicio el fenómeno de corrosión, por ello, el óxido de grafeno incorporado en el recubrimiento funciona de manera tal que se reducen los defectos del revestimiento y así lograr bloquear los canales directos al ánodo. Además, la gran área superficial del óxido de grafeno, característica de su estructura, genera que la ruta de difusión del electrolito sea más ardua y, por lo tanto, se generen en menor cantidad productos de corrosión (Pourhashem et al., 2017).

Por ello, la cantidad de óxido de grafeno en la matriz del recubrimiento es otro parámetro importante para mejorar la resistencia a la corrosión del recubrimiento utilizado. Los resultados obtenidos demuestran que el simple hecho de adicionar el óxido de grafeno no asegura una mejora en las propiedades anticorrosivas como se demuestra con la concentración de 0,05%. Lo que sugiere que se es necesario alcanzar cierta concentración para que se cumpla el objetivo.

Este fenómeno puede ser causado por el hecho de que a poca concentración, el óxido de grafeno no logra cubrir o sellar los orificios del material producidos a la hora del secado y al entrar en contacto con el agua, el óxido de grafeno puede funcionar como ácido en disolución

por la desprotonación de ciertos grupos carboxílicos presentes en su superficie y así generar, además de corrosión por el medio ambiente, también generar corrosión por medio de ácidos y originar un efecto de promoción o aceleración de la corrosión, tal como se observa en los datos obtenidos.

Sin embargo, al adicionar una mayor concentración de óxido de grafeno tal que se asegure de llenar u ocupar la gran mayoría de poros o caminos de difusión de agentes oxidantes, el efecto deseado de protección anticorrosiva empieza a sobresalir logrando un aumento de hasta aproximadamente 80% en comparación con el blanco al adicionar una mínima cantidad de 0,2%.

4.3.2. Pruebas de corrosión en sietes de inmersión. Debido al efecto de aceleración de corrosión que al parecer se genera por la entrada en contacto del óxido de grafeno en el electrolito, se realizó un estudio con una de las muestras realizadas anteriormente para conocer el comportamiento del recubrimiento a un largo periodo de exposición de agentes oxidantes. Se obtuvieron los siguientes resultados.

4.3.2.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica. En la Figura 26 se observa una disminución en los valores de las resistencias de cada muestra en comparación con los resultados obtenidos anteriormente en una hora y media de inmersión, fenómeno que ocurre por el hecho de haber un mayor tiempo de exposición con el medio altamente oxidante con el que la muestra está en contacto. También hay un comportamiento para las muestras de concentración 0, 0,05 y 0,1% en el que, al parecer, la capacidad resistiva tiende a un punto en común (valor del 0%), teniendo en cuenta que la muestra de 0,1% es un poco mayor.

Este comportamiento puede ser generado porque a medida que el recubrimiento reforzado se va desgastando, tiende a volver a comportarse como un recubrimiento sin reforzar. Esto puede ser provocado por un posible desprendimiento o separación del óxido de grafeno de la matriz polimérica generando así una tendencia a que el material reforzado luego de desgastarse quede únicamente el material base. Sin embargo, al utilizar una mayor concentración de óxido de grafeno, como el caso de la muestra de concentración 0,2%, al existir una mayor presencia de material este supuesto desprendimiento tarda más tiempo en generarse y por ello en los 7 días de sumersión no alcanza a llegar al comportamiento del recubrimiento sin reforzamiento y así obtener un mejor comportamiento anticorrosivo después de 7 días de sumersión. A continuación, en la Tabla 12 se resumen y comparan los resultados de los diferentes tiempos de inmersión.

4.3.2.2. Polarización lineal. Adicionalmente a las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, se realizó polarización lineal luego de los 7 días de inmersión, los resultados obtenidos se observan en la Figura 27. Igualmente, los datos fueron analizados por medio de la ecuación de Tafel y los resultados se detallan en la Tabla 13.

En la Tabla 13 se observa nuevamente el efecto de la tendencia de las muestras al comportamiento del recubrimiento sin reforzar, esto indicaría la necesidad de utilizar una mayor concentración de óxido de grafeno para lograr un buen comportamiento a largo plazo, tal y como se observa en el recubrimiento de 0,2% de concentración, el cual, para luego de 7 días de inmersión ha disminuido aproximadamente un 18 % de su capacidad resistiva en comparación con su valor inicial.

Tabla 12.

Porcentajes de disminución en impedancia de las muestras tras 7 días de inmersión

Muestra	0 días		7 días		Diferencia (%)	
	Nyquist	Bode	Nyquist	Bode	Nyquist	Bode
	(Mohm)	(Mohm)	(Mohm)	(Mohm)		
0%	279	228	166	166	40,5	27,2
0,05%	193	165	165	166	14,3	0,3
0,1%	331	301	174	174	47,4	42,1
0,2%	373	342	305	306	18,1	10,5

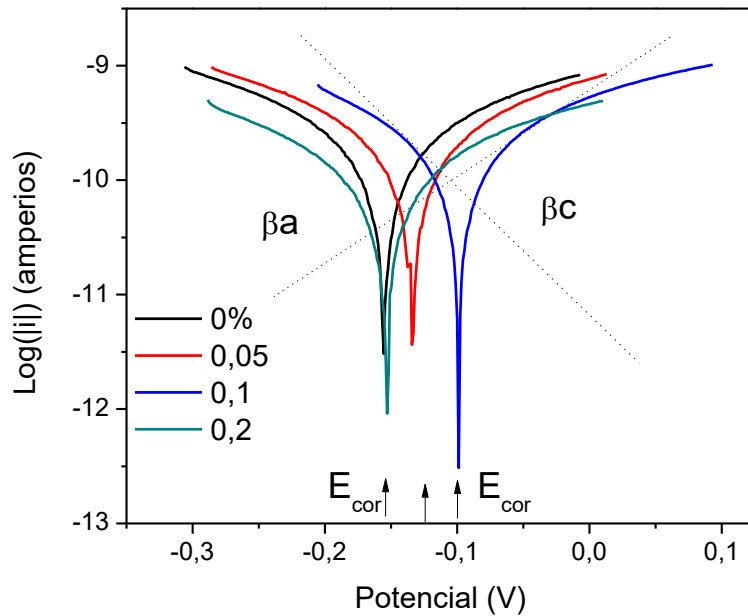


Figura 26. Curvas de polarización lineal de las muestras realizadas

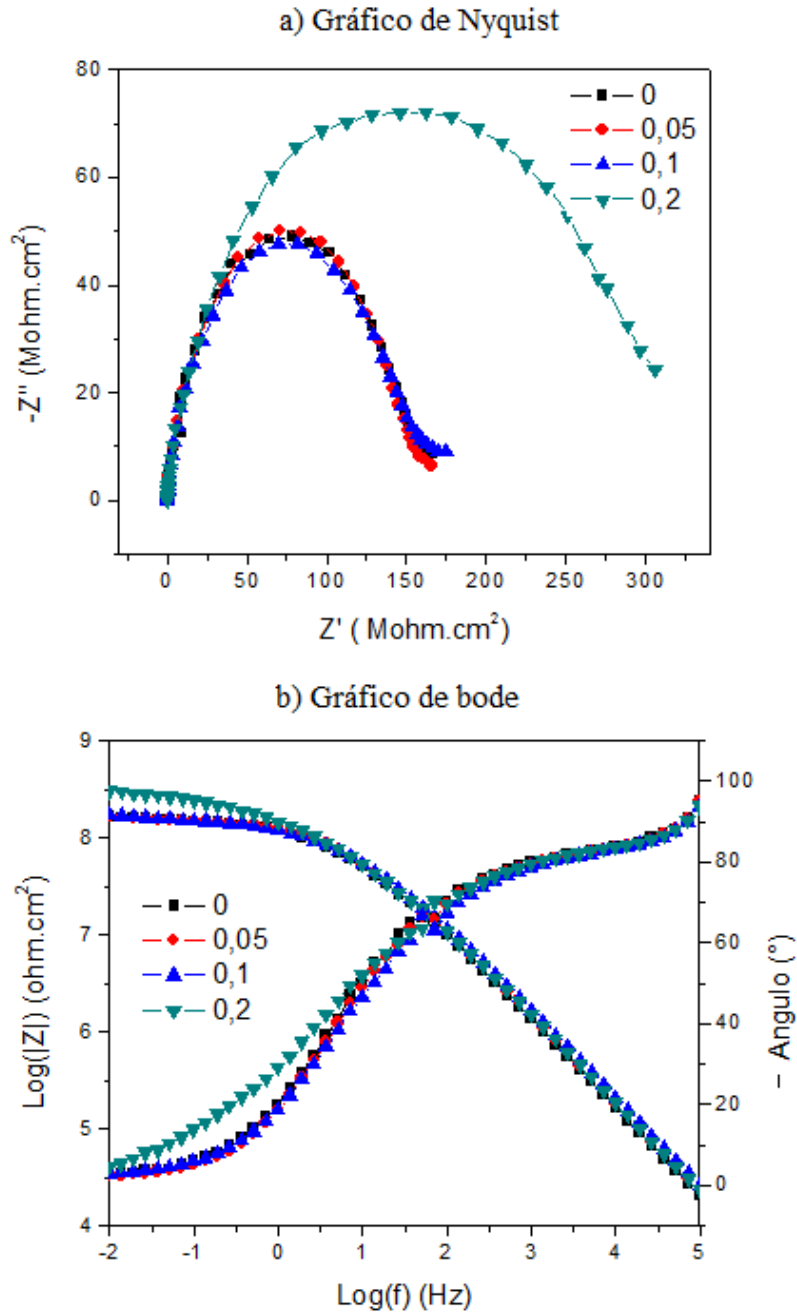


Figura 27. Gráficos de Nyquist y Bode obtenidos a partir de los resultados de impedancia electroquímica

Tabla 13.

Datos obtenidos de las curvas de polarización lineal por medio de la ecuación de Tafel luego de 7 días de inmersión

Concentración	$E_{corr}(V)$	I_{corr} (pA)	Ba	Bc	mm/año	Rp (Mohm)
0%	-0,1487	1180	835,48	1,0996	13,7E-06	174
0,05%	-0,1302	920	718,86	748,37	10,7E-06	173
0,1%	-0,0990	561	445,47	503,06	6,52E-06	182
0,2%	-0,1541	458	687,52	693,93	5,32E-06	327

4.3.3. Circuitos eléctricos equivalentes. Otra manera comúnmente utilizada para realizar análisis de los resultados obtenidos por EIS es realizar simulación de los datos y representarlos por medio de un circuito eléctrico equivalente, tal que los valores de los componentes del circuito representen de mejor manera los resultados y así entender de manera más fácil lo que sucede en cada interfaz de la muestra. A continuación, en la Figura 28 se detallan los circuitos comúnmente utilizados para representar nuestro fenómeno, cabe recordar que cada uno de los elementos presentes en el circuito debe tener una explicación física dentro de la muestra para poder ser válido y utilizado (Aikens, 1983).

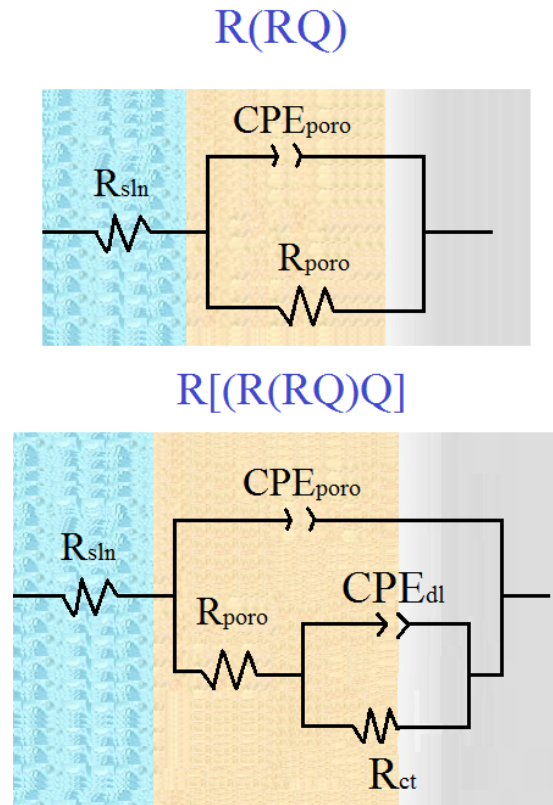


Figura 28. Circuitos utilizados para la simulación

El primer circuito (Figura 28), descrito como $R(RQ)$, es el circuito más simple utilizado para la representación del fenómeno de corrosión. Generalmente, este circuito es utilizado cuando en la gráfica de Nyquist se observa un solo semicírculo, forma que representa un recubrimiento que no presenta fallas y que aún el electrolito no entra en contacto con el metal recubierto. Este circuito consta de dos resistencias y un elemento de fase constante o semi – capacitor.

La primera resistencia, R_{sln} , representa generalmente la resistencia de la disolución en la que se expuso las muestras. Seguidamente, la segunda resistencia, R_{poro} representa la resistencia de poro o de recubrimiento, esta es la resistencia que nos ayuda a entender la mejoría de uno u otro recubrimiento. Finalmente, el último elemento es el elemento de fase contante o seudo

capacitancia, CPE_{poro} , que representa el comportamiento capacitivo que se genera entre la disolución y el metal recubierto. Generalmente, el CPE se asocia con un exponente ($0 \leq N \leq 1$) que indica la evolución de un comportamiento dieléctrico ideal; si $N = 1$, representa el comportamiento de un capacitor ideal y si $N = 0$, se comporta como una resistencia ideal. Este valor de N actualmente no posee explicación física a pesar de varias teorías, por lo que se trata de una constante netamente empírica que representa una idea del comportamiento ideal del capacitor (Orazem & Tribollet, 2008).

Para finalizar, el segundo circuito, descrito como $R[(R(RQ)Q)]$, es un circuito un poco más complejo, pero del cual se puede obtener una mejor claridad de la representación de los datos en las muestras. Este circuito consta de tres resistencias y dos elementos de fase constante o semi-capacitores. Nuevamente, la primera resistencia, R_{sln} , representa generalmente la resistencia de la disolución en la que se expuso las muestras. Seguidamente, la segunda resistencia y la primera pseudo capacitancia, R_{poro} y CPE_{poro} respectivamente, representan la resistencia y la capacitancia de poro o de recubrimiento.

Finalmente, los elementos restantes, R_{ct} y CPE_{dl} diferencias del circuito predicho anteriormente, representan exclusivamente la interfaz recubrimiento - metal, interfaz más importante para este trabajo. La resistencia R_{ct} representa la resistividad a la transferencia de carga en la interfaz, y, por último, la CPE_{dl} representa el comportamiento capacitivo debido a la doble capa de esta interfaz. Esta doble capa se forma cuando los iones de la disolución se adhieren en la superficie del electrodo (Orazem & Tribollet, 2008). Para analizar los resultados por medio de circuitos, se realizaron simulaciones por medio del Software Zview, los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 14 y 15.

Tabla 14.*Datos luego de la simulación mediante el circuito R(RQ)*

Muestra	Tiempo	CPE		$R_{\text{poro}} \text{ (ohm.cm}^2\text{)}$	X^2
		$Y_0 \text{ (ohm}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{.S}^n\text{)}$	n		
0 %	0 d	2,66E-10	0,885	2,69E8	0,0592
	7 d	4,49E-10	0,857	1,46E8	0,0445
0,05%	0 d	2,79E-10	0,867	1,98E8	0,0546
	7 d	4,00E-10	0,857	1,47E8	0,0410
0,1 %	0 d	2,15E-10	0,876	2,98E8	0,0673
	7 d	4,00E-10	0,846	1,47E8	0,0589
0,2%	0 d	2,52E-10	0,869	3,62E8	0,0825
	7 d	5,18E-10	0,831	2,43E8	0,1047

En la Tabla 14, simulación realizada con el circuito R(RQ), se detallan los valores del elemento de fase constante y la resistencia del poro (R_{poro}), adicionalmente, se reporta un valor llamado chi al cuadrado (X^2) el cual representa la suma de los cuadrados de los errores de cada elemento del circuito. Por consecuencia, un valor pequeño de este representa una mejor coincidencia de los datos obtenidos con la simulación realizada. En esta tabla se observa que a medida que se realiza un aumento de la concentración del óxido de grafeno en la muestra, la resistencia del poro aumenta con excepción de la concentración de 0,05% lo que significaría que a medida que aumenta el material de refuerzo, la resistencia del poro aumenta causando un mejor comportamiento anticorrosivo.

Tabla 15.

Datos luego de la simulación mediante el circuito R(R[(RQ)Q)]

Muestra	T (días)	CPE _r		R _{poro} (ohm.cm ²)	CPE _{dl}		R _{ct} (ohm)	X ²
		Yo			Yo			
		(ohm ⁻¹ .cm ⁻² .S ⁿ)			n			
0 %	0	1,63E-10	0,932	6,55E7	5,35E-10	0,701	2,24E8	8,21E-3
	7	2,45E-10	0,914	1,47E7	1,12E-09	0,517	1,51E8	1,95E-3
0,05%	0	1,51E-10	0,925	4,15E7	5,47E-10	0,689	1,71E8	5,61E-3
	7	2,26E-10	0,911	2,18E7	9,93E-10	0,551	1,41E8	1,42E-3
0,1 %	0	1,18E-10	0,933	6,50E7	4,99E-10	0,672	2,62E8	3,36E-3
	7	1,98E-10	0,912	1,65E7	1,28E-09	0,502	1,55E8	9,93E-4
0,2%	0	1,30E-10	0,933	7,03E7	5,81E-10	0,671	3,37E8	2,65E-3
	7	2,13E-10	0,916	1,78E7	1,76E-09	0,462	3,16E8	7,76E-3

Como se dijo anteriormente, el óxido de grafeno funciona de manera tal que impide o desacelera el fenómeno de difusión de iones y de moléculas acelerantes de la corrosión tales como el agua y el oxígeno. También se observa que el valor de N correspondiente al comportamiento capacitivo del recubrimiento es muy similar en las muestras, alrededor de 0,8, lo que sugiere que el recubrimiento posee gran porcentaje expresarse como un capacitor.

Para finalizar, en la Tabla 15, simulación realizada con el circuito R[R(RQ)Q], se detallan los valores del elemento de fase constante (CPE_R) y la resistencia del poro (R_{poro}) generados por el recubrimiento y, adicionalmente, se detallan los valores de la resistencia de transporte de carga

(R_{ct}) y el elemento de fase constante (CPE_{dl}) que se genera debido a la doble capa y a la constante deslaminación del metal por la generación de la capa de óxidos que generan la pasividad del metal. Nuevamente, los resultados concuerdan con lo descrito anteriormente en la discusión.

4.4 Estudio de la interacción agua - superficie de los recubrimientos reforzados

Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron por triplicado en cada muestra, en total se realizaron dos muestras para cada concentración de óxido de grafeno utilizado. En la figura 29 se observa una imagen de cada una de las mediciones realizadas, en ellas puede observarse los ajustes realizados por el software SCA 2.0 para la medición de cada uno de los ángulos, tanto el correspondiente a la parte derecha como a la parte izquierda de la gota formada en la superficie del recubrimiento puesto sobre cupones de acero. En la Tabla 16 se resume cada uno de los datos obtenidos.

En los datos mostrados en la Tabla 16 se observa una variación mínima entre cada una de las concentraciones de óxido de grafeno utilizadas, por ello, para dar un resultado más aceptable, se realizó un análisis estadístico ANOVA de un factor usando como datos los promedios obtenidos entre cada muestra de la misma concentración (Tabla 17) con el cual, mediante el valor calculado f (1,889) se comparó con el valor f umbral (6,5913) arrojando como conclusión que las diferencias obtenidas en las mediciones son exclusivas a errores aleatorios y humanos a la hora de realizar las medidas.

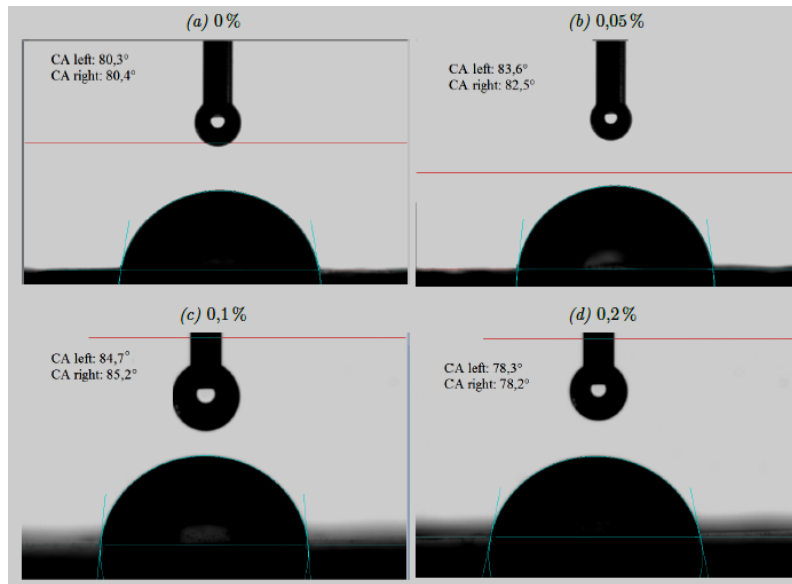


Figura 29. Capturas de las mediciones de ángulo de contacto

Tabla 16.

Mediciones de ángulo de contacto de las muestras preparadas

% GO	Muestra 1			Muestra 2			Total
	Izquierdo	Derecho	L – Y	Izquierdo	Derecho	L – Y	
0%	80 ± 2	80 ± 2	81 ± 3	79 ± 2	79 ± 2	80 ± 2	80,2 ± 0,5
0,05%	81 ± 2	81 ± 2	82 ± 2	83 ± 1	82 ± 1	84 ± 1	82 ± 1
0,1%	84 ± 1	83 ± 2	84 ± 1	80 ± 1	80 ± 1	81 ± 1	83 ± 3
0,2%	81 ± 1	81 ± 1	81 ± 1	78,6 ± 0,3	78,5 ± 0,3	78,8 ± 0,5	80 ± 2

Tabla 17.

Análisis de varianza de un factor para las mediciones de Ángulo de contacto

Concentración	Media	Desviación	F_{umbral}	$F_{obtenido}$
0%	80,16	0,4737	6,59	1,89
0,05%	82,96	0,8980		
0,1%	82,53	2,5950		
0,2%	79,95	1,6263		

5. Conclusiones

La evaluación de los diferentes recubrimientos reforzados mediante pruebas electroquímicas que se realizaron (EIS y PL), permiten concluir que la adición de óxido de grafeno en una concentración de 0,2% p/p en el recubrimiento comercial permite mejorar su capacidad anticorrosiva de forma significativa, reduciendo la velocidad de corrosión en un 40 % en comparación con el recubrimiento sin reforzar. Estudios anteriores sugieren que este comportamiento se debe al efecto que tiene el óxido de grafeno en la matriz polimérica de obstáculo mecánico para la difusión de agentes oxidantes. También los resultados de las pruebas electroquímicas demuestran que los recubrimientos reforzados con 0,05 y 0,1% de óxido de grafeno a largo plazo tienden a comportarse nuevamente como un recubrimiento sin reforzar debido a un posible desprendimiento o separación del material de refuerzo de la matriz del recubrimiento.

Adicionalmente, se demostró la gran influencia de la manera en cómo se adiciona el material de refuerzo en la matriz polimérica, concluyendo que por medio del disolvente T basado en hidrocarburos se obtiene de manera general mejores propiedades además de la anticorrosiva, como lo es el comportamiento térmico.

Finalmente, los resultados obtenidos por medio del ángulo de contacto de los recubrimientos reforzados no demuestran diferencias significativas entre las muestras analizadas. Esto se genera principalmente por el hecho de que el material de refuerzo, a pesar de ser hidrofílico, se sitúa principalmente de manera interna en el recubrimiento, por ello, la superficie de los recubrimientos reforzados no varía una a la otra.

6. Recomendaciones

Seguir aumentando la concentración de óxido de grafeno en los nuevos recubrimientos para conocer el punto máximo de saturación de material en el que las propiedades anticorrosivas dejan de mejorar.

Realizar pruebas electroquímicas a mayor tiempo de exposición al que se realizó para estudiar de manera más adecuada el comportamiento a largo plazo de los recubrimientos.

También, se propone el uso de otro tipo de electrolito para conocer el comportamiento de los recubrimientos en medios diferentes al salino.

El comportamiento térmico a altas temperaturas de los recubrimientos de resina epóxica – óxido de grafeno sugeriría el uso de este tipo de reforzamiento en recubrimientos especializados en alta temperatura para mejorar sus propiedades térmicas.

Finalmente, se recomienda realizar evaluación de propiedades mecánicas tales como abrasión, adherencia, porosidad y resistencia a impacto para conocer el efecto del refuerzo en este tipo de pruebas.

Referencias bibliográficas

- Aikens, D. A. (1983). *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. 1.
- Arenas, M. A., Conde, A., & de Damborenea, J. J. (2002). Cerium: A suitable green corrosion inhibitor for tinplate. *Corrosion Science*, *44*(3), 511-520. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00053-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00053-1)
- Armelin, E., Pla, R., Liesa, F., Ramis, X., Iribarren, J. I., & Alemán, C. (2008). Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion Science*, *50*(3), 721-728. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.10.006>
- Chintada, V. B., & Koonan, R. (2018). Influence of SiC Nano Particles on Microhardness and Corrosion Resistance of Electroless Ni–P Coatings. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, *4*(4), 68. <https://doi.org/10.1007/s40735-018-0186-4>
- Di, H., Yu, Z., Ma, Y., Zhang, C., Li, F., Lv, L., ... He, Y. (2016). Corrosion-resistant hybrid coatings based on graphene oxide–zirconia dioxide/epoxy system. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *67*, 511-520. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.008>
- E. McCafferty. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. . Springer Science Business Media.
- Ejenstam, L., Ovaskainen, L., Rodriguez-Meizoso, I., Wågberg, L., Pan, J., Swerin, A., & Claesson, P. M. (2013). The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection – The AKD example. *Journal of Colloid and Interface Science*, *412*, 56-64. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.09.006>
- El Ibrahimy, B., Jmiai, A., Bazzi, L., & El Issami, S. (2017). Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys. *Arabian Journal of Chemistry*, *S1878535217301430*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.013>

- F. Scheinmann. (1973). *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*.
- Francis A. Carey. (2006). *Química orgánica* (6ta Edición).
- Georgakilas, V. (2014). *Functionalization of Graphene*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Li, Z., Young, R. J., Wang, R., Yang, F., Hao, L., Jiao, W., & Liu, W. (2013). The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites. *Polymer*, 54(21), 5821-5829. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.026>
- Liao, S.-H., Liu, P.-L., Hsiao, M.-C., Teng, C.-C., Wang, C.-A., Ger, M.-D., & Chiang, C.-L. (2012). One-Step Reduction and Functionalization of Graphene Oxide with Phosphorus-Based Compound to Produce Flame-Retardant Epoxy Nanocomposite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(12), 4573-4581. <https://doi.org/10.1021/ie2026647>
- Lluís Bilurbina Alter, & Francisco Liesa Mestres. (2004). *Corrosión y protección*. Univ. Politèc. de Catalunya.
- Ma, Y., Di, H., Yu, Z., Liang, L., Lv, L., Pan, Y., ... Yin, D. (2016). Fabrication of silica-decorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research. *Applied Surface Science*, 360, 936-945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.088>
- Mahmud, Z. A., Amelotti, F., Serpi, C., Maskaric, J., Mirabal, M., Mingolo, N., ... Gordillo, G. (2015). Zinc + Nickel + Microparticles Coatings: Production Process and Structural Characterization. *Procedia Materials Science*, 9, 377-386. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.007>

- Majumdar, B., Sarma, D., Bhattacharya, T., & Sarma, T. K. (2017). Graphene Oxide as Metal-Free Catalyst in Oxidative Dehydrogenative C–N Coupling Leading to α -Ketoamides: Importance of Dual Catalytic Activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(10), 9286-9294. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02267>
- McCallion, C., Burthem, J., Rees-Unwin, K., Golovanov, A., & Pluen, A. (2016). Graphene in therapeutics delivery: Problems, solutions and future opportunities. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 104, 235-250. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.04.015>
- Niu, S., Fang, Y., Qiu, R., Qiu, Z., Xiao, Y., Wang, P., & Chen, M. (2018). Superhydrophobic film based on Cu-dodecanethiol complex: Preparation and corrosion inhibition for Cu. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 550, 65-73. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.023>
- Novoselov, K. S. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken, N.J: Wiley.
- Philip A. Schweitzer. (1996). *Corrosion Engineering Handbook* (Second). Marcel Derkke.
- Pourhashem, S., Vaezi, M. R., Rashidi, A., & Bagherzadeh, M. R. (2017). Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. *Corrosion Science*, 115, 78-92. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>
- Prasai, D., Tuberquia, J. C., Harl, R. R., Jennings, G. K., & Bolotin, K. I. (2012). Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating. *ACS Nano*, 6(2), 1102-1108. <https://doi.org/10.1021/nn203507y>

- Romero, J., Gómez, M. A., Esteve, J., Montalà, F., Carreras, L., Grifol, M., & Lousa, A. (2006). CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias. *Thin Solid Films*, 515(1), 113-117. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.061>
- Rossi, S., Deflorian, F., & Fedel, M. (2019). Polysilazane-based coatings: Corrosion protection and anti-graffiti properties. *Surface Engineering*, 35(4), 343-350. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1465748>
- Sandoval-Amador, A., Torres Ramirez, J. E., Cabrales-Villamizar, P. A., Laverde Cataño, D., & Peña-Ballesteros, D. Y. (2017). The effect of zinc thickness on corrosion film breakdown of Colombian galvanized steel. *Journal of Physics: Conference Series*, 935, 012052. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/935/1/012052>
- Sun, W., Wang, L., Wu, T., Wang, M., Yang, Z., Pan, Y., & Liu, G. (2015). Inhibiting the Corrosion-Promotion Activity of Graphene. *Chemistry of Materials*, 27(7), 2367-2373. <https://doi.org/10.1021/cm5043099>
- Torknezhad, Y., Khosravi, M., & Assefi, M. (2018). Corrosion protection performance of nanoparticle incorporated epoxy paint assessed by linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. *Materials and Corrosion*, 69(4), 472-480. <https://doi.org/10.1002/maco.201709563>
- Vazirinasab, E., Jafari, R., & Momen, G. (2018). Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surface and Coatings Technology*, 341, 40-56. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053>
- Waseda, Y., & Suzuki, S. (Eds.). (2006). *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-35178-8>
- Yadav, Lal Dhar Singh. (2005). *Organic Spectroscopy* (Vol. 1). Springer Netherlands.

Yu, Z., Di, H., Ma, Y., He, Y., Liang, L., Lv, L., ... Luo, Z. (2015). Preparation of graphene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anti-corrosion performance of epoxy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 276, 471-478.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.027>