

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN
RECUBRIMIENTO ÓRGANO-METÁLICO**

PAULA ALEJANDRA CALDERON SANJUAN

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

2017

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN
RECUBRIMIENTO ÓRGANO-METÁLICO**

PAULA ALEJANDRA CALDERON SANJUAN

**Trabajo de Grado (Modalidad: Investigación) para optar al título de Ingeniero
Metalúrgico**

Director

Ph.D. SERGIO ISMAEL BLANCO VÁSQUEZ

Doctor en Ingeniería

Co-Director

Ph.D. PEDRO DELVASTO ANGARITA

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

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

2017

DEDICATORIA

“Dedico este trabajo a mi madre Bety Sanjuán, porque gracias a su apoyo y aliento incondicional es que he podido estar donde estoy; porque siempre confía en mi sin importar lo que esté pasando, y hay una fase que me motiva a ser más grande y superar mis miedos; todo esto lo hice por ti, te amo ma”

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente a mis tías Constanza y Eliana sanjuán porque a lo largo de mi carrera siempre estuvieron apoyándome y acompañándome para lograr esto, a Ambrosio Carrillo por enseñarme que “en los laboratorios no se dice ninguna #\$\$% grosería” y por ayudarme en la ejecución del proyecto, a mi director Sergio Blanco porque a pesar de las dificultades siempre estuvo pendiente, a las niñas de la oficina Alcirita y Yaddy por su colaboración y apoyo. A mis grandes amigos yesenia, paola y nestor por acompañarme a lo largo de la carrera.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	12
1. ANTECEDENTES.....	14
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GENERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. METODOLOGÍA.....	19
3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS	20
3.1.1 Preparación de las superficies de las probetas	20
3.1.2 Formación de las monocapas autoensambladas de glicina	20
3.1.3 Evaluación electroquímica de los electrodos.....	20
3.1.4 Síntesis de Ag Np	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
4.1 Análisis Metalográfico	23
4.2 Evaluación Electroquímica de las mono capa auto-ensambladas (SAM).....	23
4.3 Evaluación Electroquímica de las mono capa auto-ensambladas (SAM)/ Nano Partículas de Plata.....	29
5. CONCLUSIONES	34
REFERENCIAS	35
BIBLIOGRAFIA.....	37

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones para la síntesis de nano partículas de plata por reducción química con ácido ascórbico	22
Tabla 2 Valores de potencial a circuito abierto (OCP) de los electrodos recubiertos con el SAM de glicina (diferentes tiempos de adsorción) medido en una solución de suero fisiológico.	24
Tabla 3 Pendientes experimentales curvas resistencia a la polarización (Rp) para tiempos de 0, 20, 40, 60, 80min de inmersión en la solución preparada de Glicina en la que se realizó el SAM	26
Tabla 4 Resultados de Rp, polarización para las muestras de acero 1045 con diferentes tiempos de inmersión en la solución preparada de Glicina en la cual se realizó SAM.	29
Tabla 5 Pendientes experimentales de la resistencia a la polarización con y sin Ag Np.....	31
Tabla 6 Resultados de Rp, polarización, para las muestras de acero 1045 con diferentes tiempos de inmersión en la solución preparada de Glicina en la cual se realizó SAM + Ag Np.....	33

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental.....	19
Figura 2. Microestructura en un plano transversal del acero AISI/SAE 1045 en estado de suministro a (a.500X y b.2000X).....	23
Figura 3 curvas resistencia a la polarización de las probetas con tiempos de inmersión 0, 20, 40,60, 80 minutos en la solución de glicina en la cual se realizó el SAM	26
Figura 4. Curvas de polarización acero 1045 sin recubrimiento.	27
Figura 5. Curvas de polarización del acero 1045 con diferentes tiempos de inmersión 0,20, 40, 60, 80 minutos en la solución preparada de Glicina en la cual se realizó el SAM	28
figura 6. Montaje y coloración de la solución preparada con citrato de sodio, ácido ascórbico, y nitrato de plata, para la reducción de las nanoparticulas de Ag.	30
Figura 7 Curva resistencia a la polarización acero 1045 con SAM de Glicina + Ag np.....	31
Figura 8. Curvas de polarización del acero 1045 con diferentes tiempos de inmersión 0, 40,y 60 minutos en la solución preparada de Glicina en la cual se realizó el SAM y 30 minutos de inmersión en la solución de reducción de las AgNps.	32

RESUMEN

TÍTULO: SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN RECUBRIMIENTO ORGANO-METÁLICO*

AUTOR: Paula Alejandra Calderón Sanjuán**

PALABRAS CLAVES: Procesos de corrosión, técnicas electroquímicas, mono capas auto-ensambladas.

DESCRIPCIÓN:

El presente trabajo consiste en crear un recubrimiento orgánico-metálico que inhiba la corrosión en el acero AISI/SAE 1045 y a su vez evite el crecimiento microbiano con el fin de implementar su uso en industrias farmacéuticas y médicas, buscando con este las mismas características y propiedades ofrecidas por un acero inoxidable a un costo significativamente menor. Esta monocapa se realizó por medio de dos fases; la primera, un SAM (monocapa auto-ensamblada) y la segunda, una monocapa de nano partículas de plata. Ambas fases se realizaron por el método de inmersión en el cual se utilizó glicina para la primera fase (SAM) y ácido ascórbico+citrato de sodio+nitrato de plata para las segunda fase.

Las fases fueron evaluadas por medio de técnicas electroquímicas, las cuales arrojaron como resultado unas menores velocidades de corrosión a los 60 minutos de inmersión en la solución preparada de Glicina en la que se realizó el SAM; al implantar las nanopartículas sobre el SAM las características protectoras del recubrimiento disminuyeron, haciendo que las velocidades de corrosión aumentaran drásticamente. Dando a entender que si se desea realizar un recubrimiento para el acero AISI SAE 1045 que presente las dos propiedades requeridas en este trabajo es necesario implantar un recubrimiento metálico que presente menor conducción que las nano partículas de plata y así sus propiedades anticorrosivas disminuyan.

* Proyecto de Grado (Modalidad: Investigación)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez. Doctorado en Ingeniería. Codirector: Pedro Luis Delvasto Angarita. Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION ELECTROCHEMISTRY OF AN ORGANIC-METALLIC COATING *

AUTHORS: Paula Alejandra Calderón Sanjuán **

KEYWORDS: Corrosion processes, electrochemical techniques, self-assembled mono layers.

DESCRIPTION:

The present work consists in creating an organ-metallic coating that inhibits the corrosion in the steel AISI / SAE 1045 and in turn prevents the microbial growth in order to implement its use in pharmaceutical and medical industries, looking with this same characteristics and properties offered by a stainless steel at a significantly lower cost. This monolayer was made by means of two phases; the first, a SAM (self-assembled monolayer) and the second, a monolayer of silver nano particles. Both phases were performed by the immersion method in which glycine was used for the first phase (SAM) and ascorbic acid + sodium citrate + silver nitrate for the second phase.

The phases were evaluated by means of electrochemical techniques, which resulted in lower corrosion rates at 60 minutes of immersion in the prepared solution of Glycine in which SAM was performed; when implanting the nanoparticles on the MBS the protective characteristics of the coating decreased, causing the corrosion rates to increase drastically.

It is understood that if it is desired to make a coating for AISI SAE 1045 steel that presents the two properties required in this work it is necessary to implant a metallic coating that presents less conduction than the silver nanoparticles and thus their anticorrosive properties decrease.

* Degree Project (Modality: Investigation)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez. PhD, in Engineering Codirector: Pedro Luis Delvasto Angarita. PhD. of Science and Technology

INTRODUCCIÓN

La selección de materiales se realiza en función de diferentes requerimientos, como la resistencia mecánica, conductividad eléctrica, temperatura de trabajo y estabilidad. Considerando el criterio de estabilidad en el ambiente de trabajo es de gran importancia la resistencia a la corrosión, por lo que se seleccionan materiales que sean naturalmente resistentes o se utilizan materiales de menor resistencia acoplados a un sistema de protección. Los tres métodos de protección más comunes son: la protección catódica, el uso de inhibidores y los recubrimientos, siendo el último el más utilizado.

En la actualidad existe una gran cantidad de recubrimientos para el acero al carbono que disminuyen la corrosión por cierto periodo de tiempo, tales como: recubrimientos con zinc (galvanizado en caliente; galvanizado en frío; galvanizado electrolítico; galvanizado por laminación), recubrimientos metálicos (niquelado, cromado), recubrimientos poliméricos.

En el caso específico de la selección de materiales que serán utilizados en la fabricación de elementos para la manipulación de alimentos, o para el sector salud, se enfocan más hacia los aceros inoxidable, los cuales debido a que sus elementos aleantes exhiben una resistencia a la corrosión muy óptima y son de fácil limpieza para evitar la proliferación de bacterias y hongos nocivos para la salud.

Buscando una solución a este problema, el presente trabajo se enfocará en el desarrollo de recubrimientos organometálicos basados en plata, los cuales se espera que aumenten la resistencia a la corrosión del metal base (acero al carbono) a un menor costo con respecto a los aceros inoxidable y recubrimientos actuales. La combinación de estas características hacen útiles estos

recubrimientos en sistemas “limpios”; como los requeridos en la industria de alimentos, farmacéutica y en el sector de la salud.

1. ANTECEDENTES

El ensamblaje de nanopartículas de plata sobre diversos sustratos ha sido un tema muy atractivo para los investigadores debido a que la plata es muy buen agente inhibidor de la corrosión y posee propiedades antibacterianas; Chen y colaboradores (Chen et al., 2010) estudiaron el ensamblaje químico de nanopartículas de plata sobre acero inoxidable para aplicaciones antimicrobianas. Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas por reducción química de nitrato de plata en un copolímero de etilenglicol-polivinilpirrolidona (PVP) y se ensamblaron covalentemente en la superficie de acero inoxidable utilizando 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) como agente de acoplamiento. Como resultado del ensamblado de las nanopartículas de plata se tiene que APTES es conectado al acero inoxidable por el enlace covalente Si-O-Cr y las nanopartículas están conectadas por el enlace coordinado Ag-N.

En el 2013 surgieron muchos estudios con referencia al ensamblado de nanopartículas sobre sustratos de acero en los cuales tenemos la preparación de nanocompuestos a base de plata vía fotopolimerización de tiol-metacrilato (Asmussen & Vallo, 2016) en el cual dispersiones de nanopartículas de plata (Ag NPs) en un tiol tetrafuncional se prepararon por reducción in situ de nitrato de plata con 2,6-di-terc-butil. Las Ag NPs obtenidas, se mantuvieron en un estado coloidal estable durante más de once meses a temperatura ambiente. La baja toxicidad de los reactivos utilizados en la síntesis en combinación con la actividad antimicrobiana de Ag NPs hace que los materiales sintetizados en este estudio sean muy atractivos para la preparación de biomateriales y recubrimientos con biocompatibilidad; simultáneamente mientras Asmussen(Asmussen & Vallo, 2016) llevaba a cabo su estudio Atta(Atta, Allohedan, El-Mahdy, & Ezzat, 2013; Atta, El-Mahdy, Al-Lohedan, & Ezzat, 2014) realizaba dos estudios en paralelo; en los cuales inicialmente las nanopartículas de plata preparadas se evaluaron como

inhibidor de corrosión para acero al carbono en solución de HCl 1M usando espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el análisis. Los datos del EIS indicaron que las nanopartículas de plata redujeron drásticamente la tasa de corrosión del acero al carbono y exhibieron un buen rendimiento, así como la propiedad de barrera contra la corrosión en la solución de HCl. Así mismo en el segundo artículo el objetivo fue preparar nanopartículas de plata revestidas para proteger aleaciones de acero al carbono de ácidos acuosos corrosivos, las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag se produjeron mediante la reducción de AgNO₃ mediante dos rutas: con citrato trisódico en una solución acuosa o en presencia de estabilizante tal como poli (etilenglicol) tiol y poli (vinilpirrolidona). Las curvas de polarización indicaron que el poli (etilenglicol) tiol de plata actuaba como una mezcla de Tipo inhibidor.

En el 2014 Akbarian (Akbarian, Olya, Mahdavian, & Ataefard, 2014) estudio los efectos de las nanopartículas de plata sobre el comportamiento de protección contra la corrosión de recubrimientos de poliuretano sobre acero dulce en solución de cloruro de sodio, Los resultados de impedancia electroquímica (EIS) mostraron degradación de recubrimientos de poliuretano base agua (WPU) en presencia de plata nanoparticulada, mientras que la inclusión de plata nanoparticulada en el recubrimiento de alto contenido en poliuretano sólido (HPU) no reveló efecto significativo sobre la resistencia al revestimiento. La morfología de los recubrimientos de WPU y HPU se investigó mediante una sección transversal de SEM, el cual mostró pérdida de integridad del revestimiento de WPU en presencia de plata nanoparticulada, mientras que no se observó efecto significativo para el revestimiento de HPU. Un año después Salomon (Solomon & Umoren, 2016) realizó una caracterización y protección anticorrosiva de acero dulce en solución de H₂SO₄ mediante compuestos de poli (ácido metacrílico) / nanopartículas de plata (PMAA / AgNPs), los resultados obtenidos muestran que el recubrimiento de PMAA / AgNPs actúa como inhibidor de corrosión para el acero dulce en una

solución de H₂SO₄ 0,5 M. a su vez se encontró un aumento de la eficiencia de la inhibición a la corrosión con el aumento de la concentración y la temperatura.

Una de las alternativas que se están desarrollando en la actualidad para la sustitución de los recubrimientos tradicionales, son las monocapas auto-ensambladas (SAM, por sus siglas en inglés Self Assembled Monolayers). Las SAM presentan gran variedad en sus propiedades dependiendo de los compuestos involucrados y las rutas de síntesis, con respecto a SAMs en acero tenemos en 2002 que Felhosi (Felhosi, Telegdi, Pálkás, & Kálmán, 2002) realizó un estudio en donde trabaja la cinética de formación de capas auto-ensambladas sobre hierro. El proceso de adsorción de fosfonato-funcionalizado (1-phosphono-alkane and α,ω diphosphonic acids) en la superficie del acero presenta una protección significativa contra la corrosión debido a la formación de la capa de adsorción espontánea. La capa protectora tiene una estructura continua y densa. El mecanismo de inhibición es de tipo anódico, dificultando la disolución activa del hierro.

Rajendran publica una serie de artículos relacionados con las monocapas autoensambladas (SAMs) sobre acero al carbono (Rajendran, 2012; Rajendran et al., 2012a, 2012b), en los cuales realiza la síntesis similar con ácido adípico (AA); los SAMs de ácido adípico (AA) se formaron sobre superficie de acero al carbono por inmersión (inmersión de metal en una solución acuosa que contiene 60 ppm de Cl⁻, 100 ppm de ácido adípico), estas monocapas son estables durante al menos una semana. La formación de monocapas fue confirmada por el estudio AFM y los espectros FTIR. Los SAMs fueron probados por polarización y EIS (análisis electroquímico). Los resultados de este estudio muestran que las monocapas de ácido adípico adsorbidas en la superficie del metal puede reducir la actividad electroquímica en la superficie, lo que a menudo es el primer paso en la corrosión; en el SAM de glicina las placas de metal limpiadas se sumergieron en una solución acuosa que contiene 60 ppm de Cl⁻, 100 ppm de glicina durante 5

minutos. Luego fueron colocados en un horno a 100 °C durante 1 h, la película es resistente a los ácidos, resistente a los álcalis y resistente a la corrosión, la formación de monocapas fue confirmada por espectros FTIR. Los resultados de este estudio muestran que las monocapas de glicina adsorbidas sobre la superficie metálica presentan reducción de la actividad electroquímica en la superficie, la cual se exhibe también en los resultados obtenidos con ácido adípico; la actividad electroquímica es a menudo el primer paso de la presencia de corrosión y al presentar una reducción en esta significa que el SAM ha sido satisfactoriamente realizado.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar un recubrimiento organometálico alternativo para aceros al carbono con el fin de evitar la corrosión, con presencia de agentes antimicrobianos, basados en plata.

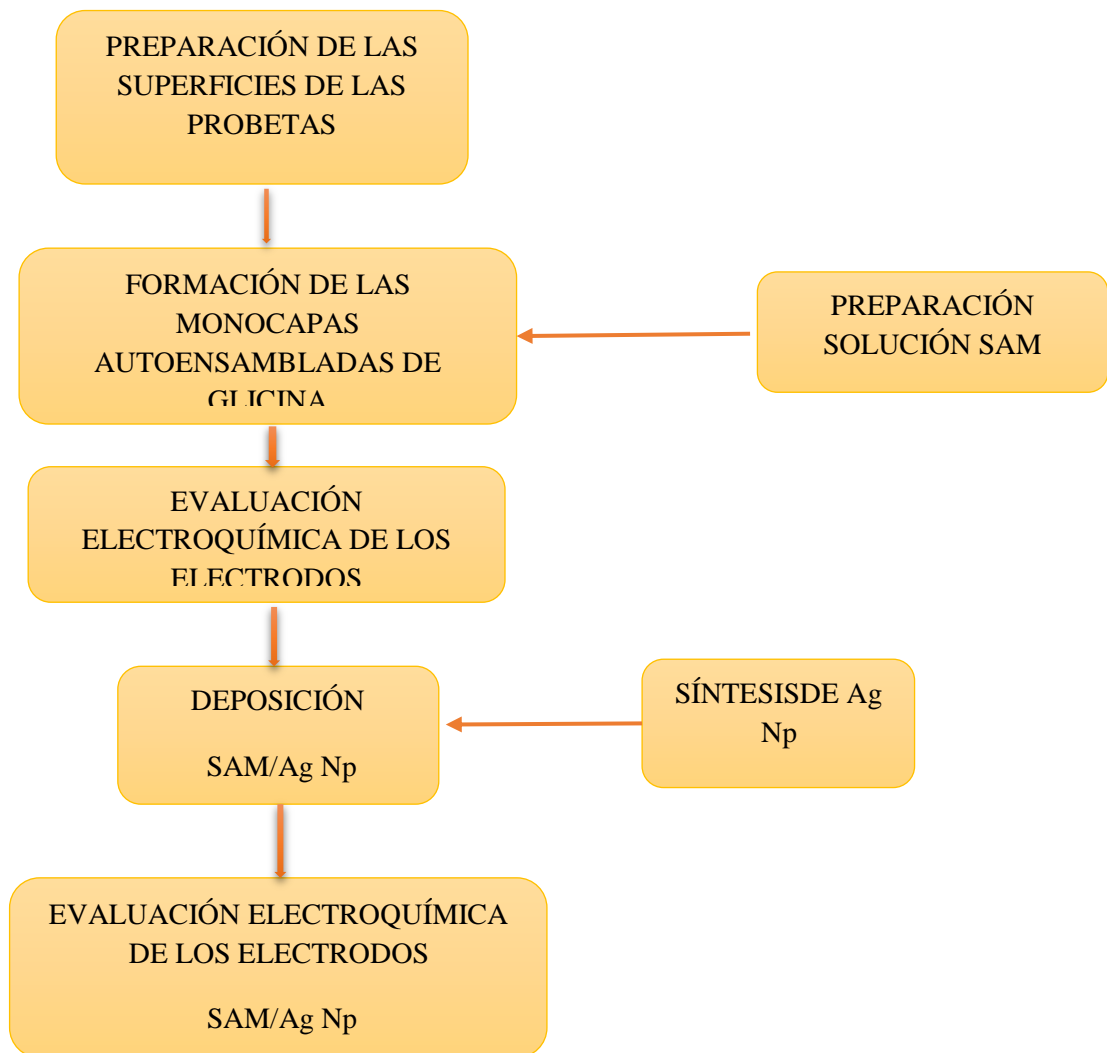
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nano partículas de plata mediante la reducción química con ácido ascórbico para ser implantadas sobre el acero AISI/SAE 1045.
- Realizar la preparación de la solución de glicina donde se obtendrá el SAM (Self Assembled Monolayers- Monocapa Auto-Ensambladas)
- Implantar las capas (SAM/Ag Np) sobre el sustrato de acero al carbono mediante el método de inmersión.
- Realizar la caracterización electroquímica a los recubrimientos organometálicos obtenidos.

3. METODOLOGÍA

La metodología se dividió en tres etapas consecutivas: preparación de los electrodos, síntesis del recubrimiento, incluyendo el ensamblaje de las monocapas (self assembled monolayer, SAM-nanopartículas de plata) y las pruebas electroquímicas con análisis de resultados tal como se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.



3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS

3.1.1 Preparación de las superficies de las probetas. Las probetas fueron compradas en la Cía. General de Aceros, cortes redondos S-1045 calib/torn con dimensiones de 12.70mm x 3 m); estas se cortaron mediante un disco de carburo de tungsteno en secciones de 6 cm cada una. Las superficies de las probetas fueron lavadas con abundante agua destilada y luego secadas con un secador industrial; seguidamente al secado se desbastaron desde la lija #80 hasta la #2000, posteriormente se lavaron con agua destilada y se secaron con el secador industrial frotando con algodón.

3.1.2 Formación de las monocapas autoensambladas de glicina. Se preparó una solución acuosa la cual contenía 60 ppm de Cl^- y 120 ppm de glicina diluidos en 100 ml de agua destilada; en la cual se sumergieron la cara inferior de los electrodos cilíndricos (barras de acero AISI/SAE 1045, $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro) durante 5, 10, 20, 40, 60, 80 minutos, aplicando agitación continua (20 rpm) utilizando una plancha agitadora. Finalmente, los electrodos fueron lavados con agua destilada e introducidos en un horno a 100 °C durante 1 h para el secado [10].

3.1.3 Evaluación electroquímica de los electrodos. La evaluación electroquímica se realizó utilizando una celda de tres electrodos, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl_2 , una barra de grafito como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo correspondió a la superficie del acero sin modificar y recubierta con el SAM; el volumen de la celda electroquímica fue de 100ml y se utilizó suero fisiológico al 9%(cloruro de sodio) como solución electrolítica. Todos los ensayos fueron realizados utilizando un potenciostato/galvanostato marca ACM Instruments modelo GIII AC BI-STAT. Las pruebas electroquímicas se efectuaron por triplicado y fueron las siguientes:

- Medición del potencial a circuito abierto (OCP), la medición del potencial se realizó durante 3600 s tomando medidas cada segundo.
- Resistencia a la polarización (RP), una vez determinado el potencial a circuito abierto se realizó la medición de la resistencia a la polarización tomando una amplitud de -20 a 20 mV vs OCP, y una velocidad de barrido de 25mV/min.
- Luego de realizar RP se dejó el electrodo a circuito abierto para volver a alcanzar el equilibrio original; durante 900s tomado medidas cada segundo.
- Curvas de Polarización, una vez efectuado el OCP de estabilización se realizó la medición de polarización tomando una amplitud de -300 a 300 mV (para el acero desnudo) y -30 a 300 mV (para el acero recubierto), con un velocidad de barrido de 10,2 mV/min. Según la norma ASTM-G3. La diferencia en el rango de potenciales evaluados para las probetas recubiertas en comparación al acero desnudo se debe a que se pretendía estudiar el efecto de las monocapas sobre la reacción anódica, evitando un posible daño del SAM debido a la evolución de gases que se podrían presentar en la rama catódica.

Luego de implantar las monocapa autoensamblada (SAM) de glicina sobre el electrodo de acero AISI/SAE 1045, se implantaron las nanoparticulas de plata sobre el SAM las cuales fueron reducidas según el inciso 3.1.4 que sigue a continuación.

3.1.4 Síntesis de Ag Np. La síntesis de las nano partículas de plata fue realizada mediante el método de reducción química de nitrato de plata como sal precursora en una concentración de 10mM, como agente reductor se utilizó ácido ascórbico (C₆H₈O₆) y citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇) como agente estabilizante, se utilizaron 0,8 mL de una solución acuosa de AgNO₃, la cual fue agregada a una razón de goteo seleccionada de la Tabla 1, a una mezcla de soluciones acuosas

constituida por 4 mL de una solución de ácido ascórbico al 0,5 mM, y 8 ml de una solución de citrato de sodio con una concentración de 2,5 mM, . La concentración de los reactivos, la temperatura de la solución, la razón de agregado, el tiempo de reacción y todos los detalles relativos al método de síntesis fueron tomados del proyecto de grado “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNP) OBTENIDAS POR REDUCCIÓN QUÍMICA” de Solange Piñero y dirigido por el Prof. Sergio Blanco (Bra. Solangel Valentina Piñero Lugo, 2016), donde se confirmó mediante espectroscopía UV-vis y microscopía electrónica de transmisión que al realizar la síntesis bajo las condiciones descritas se obtenían nanopartículas de plata de un tamaño de 6-26nm y morfología globular, que permanecían estables en el tiempo.

Tabla 1. Condiciones para la síntesis de nano partículas de plata por reducción química con ácido ascórbico

Parámetro	Especificación
Concentración[AgNO ₃]	10mM
Concentración [C ₆ H ₈ O ₆]	0,5mM
Concentración Citrato de Sodio (Estabilizante)	2,5mM
Temperatura	30°C
Razón de agregado del nitrato de plata	1 gota cada 8 segundos
Velocidad de agitación	350 r.p.m
Tiempo de agitación/reacción	6 minutos

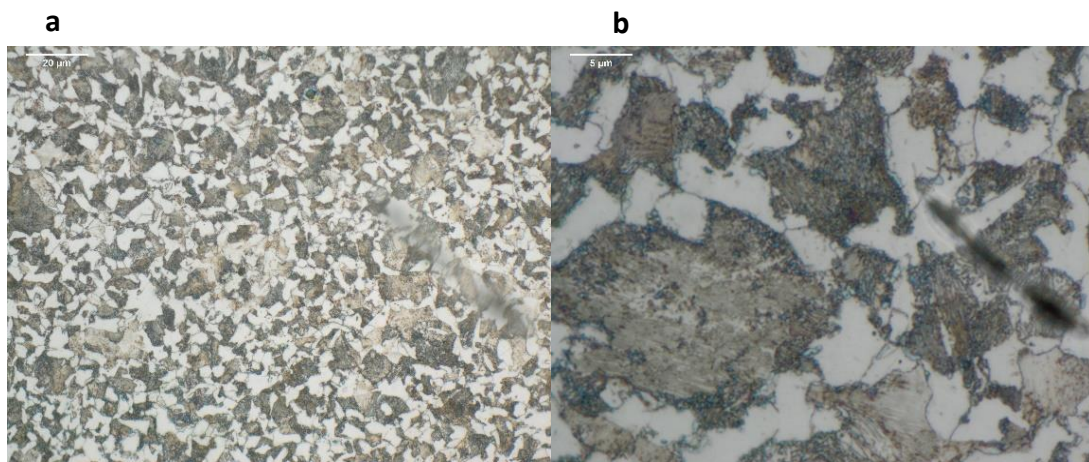
Posterior a la implantación de la bicapa SAM/Np Ag se realizó la evaluación electroquímica de esta con los mismos intervalos de valores consignados en el inciso 3.1.3.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis metalográfico para el acero 1045 en estado de suministro, se pudo observar una microestructura (figura 2) constituida por ferrita (zonas claras) y perlita fina (zonas oscuras), donde los granos presentan una forma irregular debido al tratamiento térmico de normalizado al aire, con un tamaño de grano #8 según la norma ASTM E-112.

Figura 2. Microestructura en un plano transversal del acero AISI/SAE 1045 en estado de suministro a (a.500X y b.2000X)



4.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS MONO CAPA AUTO-ENSAMBLADAS (SAM)

Con el propósito de estudiar la influencia del tiempo de adsorción de la glicina sobre las propiedades del SAM se realizó la evaluación electroquímica de las probetas recubiertas utilizando como electrolito de trabajo una solución de suero

fisiológico. Los electrodos fueron evaluados por medio de los ensayos electroquímicos OCP, RP y POLARIZACIÓN. Se logró determinar el tiempo de adsorción de la glicina con el que SAM de glicina ofrece una mejor protección del acero al carbono. Para esto se evaluaron diferentes tiempos de adsorción 5, 10, 20, 40, 60, 80 minutos, para cada uno de estos tiempos de inmersión se determinaron valores característicos como el potencial a circuito abierto, la resistencia a la polarización, las pendientes de Tafel y la velocidad de corrosión.

Para los tiempos de 5, 10 y 20 minutos de inmersión en la solución de glicina los resultados electroquímicos arrojaron resultados similares, esto puede estar relacionado con que la cantidad de glicina absorbida y la cobertura de la capa formada en los primeros minutos eran similares. Por lo cual se descartaron los resultados obtenidos con 5 y 10 minutos de inmersión para llevar a cabo la comparación con los otros tiempos de inmersión (40, 60 y 80 minutos).

En la tabla 2 se presentan los valores del potencial a circuito abierto obtenidos después de una hora de inmersión en suero fisiológico. Se usó suero fisiológico como solución electrolítica debido a que es usada muy a menudo en los ambientes limpios y aumenta la velocidad de corrosión del acero por los iones Cl^- disueltos.

Tabla 2. Valores de potencial a circuito abierto (E_{CA}) de los electrodos recubiertos con el SAM de glicina (diferentes tiempos de adsorción) medido en una solución de suero fisiológico.

t_{IG}^* (min)	E_{CA}^* vs Ag/AgCl (mv)
0	-563
20	-568
40	-526
60	-531
80	-577

* t_{IG} : Tiempo de inmersión en la solución preparada de Glicina previo a la evaluación de potencial a circuito abierto.

* E_{CA} : Potencial a circuito abierto.

Las medición del potencial a circuito abierto (E_{CA}) se realizó con el fin de alcanzar el equilibrio entre el material del electrodo y los iones en solución, donde la reacción anódica y catódica llegan a la misma velocidad, por ende no se tiene corriente neta, motivo por el cual el sistema llega a un potencial estable; dichos potenciales se observan en la tabla 2, de la que se puede decir que cuando los tiempos de adsorción de Glicina para el SAM son bajos, las moléculas se encuentran inestables en la solución presentando poca adherencia; esta adherencia va mejorando a medida que transcurre en tiempo de inmersión, pero cuando llega a un tiempo igual a 80 minutos seguramente se presenta desprendimiento de las moléculas de glicina por lo que el potencial disminuye.

Para evaluar el efecto de la mono capa Auto-ensamblada (SAM) sobre la superficie del acero desnudo se utilizó la técnica resistencia a la polarización (R_p), en este experimento se aplica una perturbación del potencial, se registra la variación de la corriente y se calcula la resistencia a la polarización a partir de la pendiente de las curvas resultantes.

En las curvas RP (figura 3) se observó un incremento de la pendiente a medida que aumenta el tiempo de inmersión en la solución del SAM, elevando así la resistencia a la polarización.

El aumento de la pendiente representa el mejoramiento de las propiedades físico-químicas del recubrimiento, proporcionando una mayor protección contra la corrosión; sin embargo, a medida que se emplea más tiempo de inmersión se pudo observar para el caso de 80 min una disminución del valor de la pendiente (tabla 3) lo que conlleva a seleccionar el tiempo de 60 min como el más óptimo.

Los gráficos de R_p por lo general se presentan con una proporción igual a lado y lado del 0 de la densidad de corriente y se calcula la pendiente en ese intercepto, pero para este caso se obtuvo un desplazamiento hacia la derecha dando a

conocer que el valor de la resistencia que se halló en la tabla 3 mediante el cálculo de las pendientes de la figura 3 corresponden al valor de la resistencia a la polarización de la rama anódica siendo esta mayor que el de la rama catódica.

Figura 3. curvas resistencia a la polarización de las probetas con tiempos de inmersión 0, 20, 40,60, 80 minutos en la solución de glicina en la cual se realizó el SAM

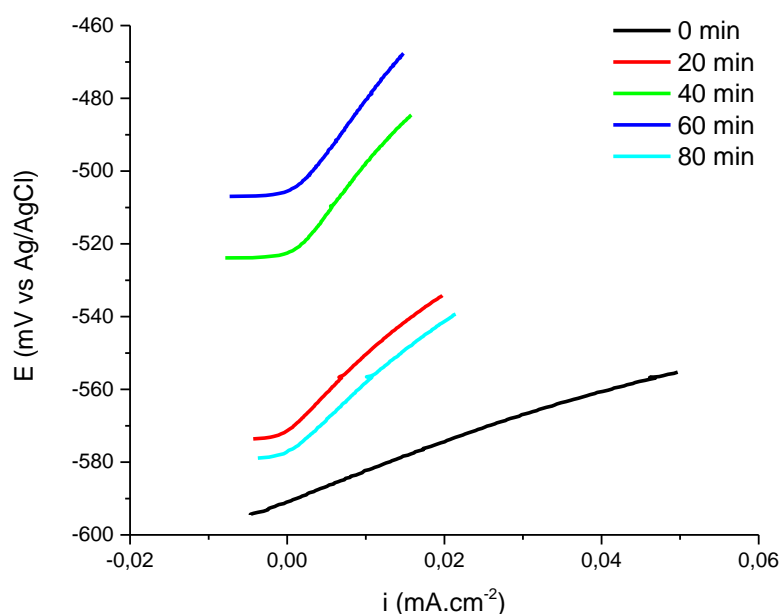
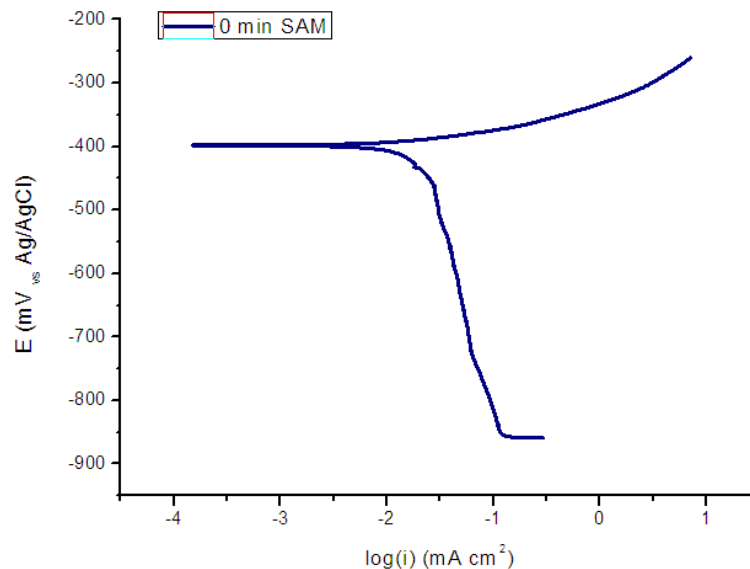


Tabla 3. Pendientes experimentales curvas resistencia a la polarización (Rp) para tiempos de 0, 20, 40, 60, 80min de inmersión en la solución preparada de Glicina en la que se realizó el SAM

Tiempo SAM (min)	Pendiente Rp (Ω/cm^2)
0	815.56
20	2206.2
40	2510,6
60	2820.7
80	2133.6

Las curvas de polarización características del acero AISI/SAE 1045 sin recubrimiento se pueden ver en figura 4, donde se observan la rama catódica y anódica en la cual las reacciones presentes son: en la rama catódica inicialmente (parte inferior del eje y) tenemos la reacción del hidrógeno para un pH neutro $=7$ $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ presentando un control cinético, seguida por la del oxígeno $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ presentando inicialmente un control por difusión debido al consumo de las moléculas de oxígeno, seguido por un control mixto (tanto cinético como por difusión), finalizando en un control por activación hasta llegar al potencial de corrosión (E_{COR}) y en la rama anódica tenemos la reacción de oxidación del hierro $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$. Este acero presenta un potencial de equilibrio promedio de $-391,91$ mV y un i_{cor} $0,04075$ mA/cm².

Figura 4. Curvas de polarización acero AISI/SAE 1045 sin recubrimiento.



Luego de realizar el SAM en solución de Glicina sobre el acero se pudo observar que las curvas se desplazaron hacia la izquierda disminuyendo su potencial de equilibrio y aumentando su pendiente anódica (figura 5), también se pudo ver una fuerte relación ligada entre los tiempos de inmersión, la pendiente y el potencial de equilibrio: a medida que aumenta el tiempo de inmersión el potencial de equilibrio

disminuye y a su vez se aprecia un aumento en su pendiente. Esta pendiente aumenta, presentando la misma reacción electroquímica en todos los casos, debido a que al irse formando una capa más gruesa de moléculas de glicina en la superficie, se dificulta el paso de electrones entre la barrera difuncional y la superficie del metal. Pero sin embargo luego de transcurridos los 60 minutos posiblemente esta barrera se desestabiliza y hay desprendimientos de la monocapa haciendo que disminuya su pendiente de Tafel.

En los datos presentados en la tabla 4 se puede observar que las superficies cuyo tiempo de adsorción en glicina ofreció mejores características corresponde al de 60 minutos, debido a que presenta la mayor resistencia a la polarización, menor densidad de corriente y por ende menor velocidad de corrosión. Deduciendo así que el tiempo de 60 min sería el tiempo crítico al cual se presentan las mejores propiedades fisicoquímicas, y que a un tiempo superior a este, dichas propiedades empezarían a disminuir.

Figura 5. Curvas de polarización del acero 1045 con diferentes tiempos de inmersión 0, 20, 40, 60, 80 minutos en la solución preparada de Glicina en la cual se realizó el SAM

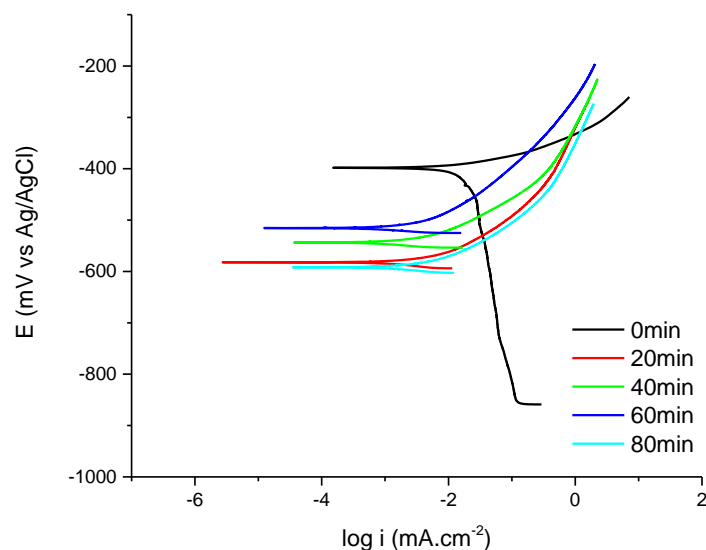


Tabla 4. Resultados de Rp, polarización para las muestras de acero 1045 con diferentes tiempos de inmersión en la solución preparada de Glicina en la cual se realizó SAM.

Tiempos de inmersión en Sln Glicina	RP (Ω/cm^2)	I_{cor} (mA/cm^2)	E_{cor} (mV)	Ba ($\text{mV}/\text{déc}$)	Velocidad de corrosión (g/año)
Sin SAM	815.56	0.04075	-398,44	46.244	0,1883
20 minutos	2206.2	0,00594	-582,14	68.118	0,0686
40 minutos	2510,6	0,003474	-543,63	51,596	0,0401
60 minutos	2820,7	0,002739	-515,55	58,893	0,0316
80 minutos	2133,6	0,003748	-591,97	48,992	0,0433

*RP: Resistencia a la polarización

*Ba: pendiente de tafel anódica

* i_{cor} :

* E_{cor} : potencial de corrosión

4.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS MONO CAPA AUTO-ENSAMBLADAS (SAM)/ NANO PARTÍCULAS DE PLATA.

La pre-reducción de las nanopartículas de plata se realizó mediante una solución preparada con ácido ascórbico, citrato de sodio, y nitrato de plata, con las condiciones mostradas en la tabla 1; se evidenció la presencia de nanopartículas debido a la coloración de la solución (amarillo) (Bra. Solangel Valentina Piñero Lugo, 2016) como se observa en la figura 6. Estas fueron implantadas sobre el SAM mediante inmersión en la solución preparada durante 30 minutos con una agitación de 10rpm.

Figura 6. Montaje y coloración de la solución preparada con citrato de sodio, ácido ascórbico, y nitrato de plata, para la reducción de las nanoparticulas de Ag.



Estas nanopartículas fueron agregadas con el fin de reducir el crecimiento microbiano ya que los iones de plata actúan interfiriendo en la permeabilidad gaseosa de la membrana (respiración celular) y una vez en el interior de la célula, alteran su sistema enzimático, inhibiendo su metabolismo y producción de energía y modificando su material genético. El resultado es que el microorganismo pierde rápidamente toda capacidad de crecer y reproducirse. De esta manera se evita el desarrollo de microorganismos patógenos como 'Salmonella', 'Legionella', 'Escherichia coli' y 'Staphylococcus aureus', entre otros. (Pelayo, 2007)

Esta bicapa fue evaluada mediante la utilización de técnicas electroquímica, en la que analizamos su potencial de equilibrio, la resistencia a polarización, pendientes de tafel y velocidades de corrosión.

Figura 7. Curva resistencia a la polarización acero 1045 con SAM de Glicina+Agnp

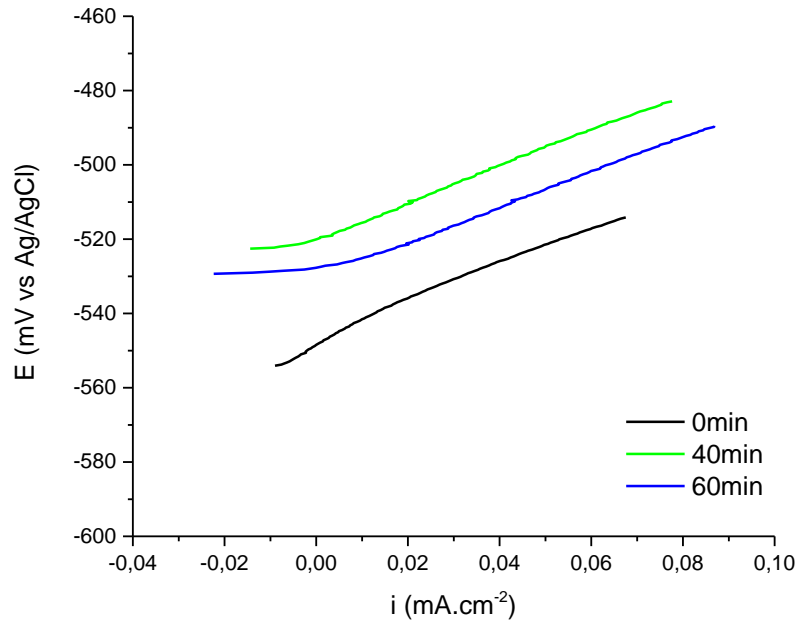


Tabla 5. Pendientes experimentales de la resistencia a la polarización con y sin AgNp

Tiempo SAM (min)	Pendiente Rp con Ag Np (Ω/cm^2)	Pendiente Rp sin Ag Np (Ω/cm^2)
0	637,37	815,56
40	527,68	2510,6
60	522,26	2820,7

En presencia de nanopartículas de plata los potenciales se hacen un poco más positivos; se desplazan alrededor de 10mv; debido a que la plata es un metal más noble por lo que el potencial mixto debería subir un poco, a su vez esto hace que la resistencia a la polarización caiga debido a que el recubrimiento se hace más conductor, perdiendo parte de su capacidad protectora, como se observa en la tabla 5. A su vez al igual que en el Rp realizado a la superficie con el SAM, esta se encuentra desfasada del 0 de la densidad de corriente; debido a que la resistencia a la polarización del lado anódico es mayor que la del lado catódico cuando se tiene el recubrimiento, correspondiendo los valores de la tabla 5 a la resistencia a la polarización de la rama anódica.

En las curvas de polarización para la bicapa SAM/Ag np (figura 8) los potenciales de corrosión se volvieron más positivos a medida que aumenta el tiempo de inmersión el potencial de equilibrio aumenta y su pendiente varia a diferencia de la figura 5 donde a medida que aumenta el tiempo de inmersión el potencial de equilibrio disminuye y a su vez se aprecia un aumento en su pendiente. Por lo que las velocidades de corrosión aumentan al presentar nanoparticulas de plata. Para este caso sigue ocurriendo la reacción anódica del $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$ ya que el Fe es el elemento más activo para este sistema.

En la tabla 6 se observa al igual que en la tabla 4 que el valor que presenta mayor R_p tiene la menor velocidad de corrosión, y para este caso fue el acero sin SAM, debido a la presencia de Ag solidas en la superficie de la pieza (por el recubrimiento) y estas tienden a formar iones Ag^{+} (oxidación de la plata) $Ag + 1e \rightarrow Ag^{+}$.

Figura 8. Curvas de polarización del acero 1045 con diferentes tiempos de inmersión 0, 40, y 60 minutos en la solución preparada de Glicina en la cual se realizó el SAM y 30 minutos de inmersión en la solución de reducción de las AgNps.

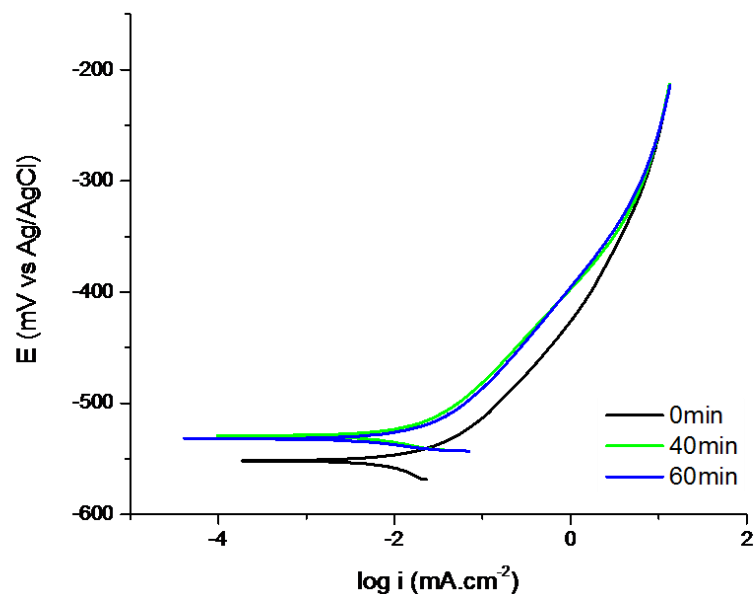


Tabla 6. Resultados de Rp, polarización, para las muestras de acero 1045 con diferentes tiempos de inmersión en la solución preparada de Glicina en la cual se realizó SAM + Ag Np.

Tiempos de inmersión en el SAM	RP (Ω/cm^2)	I_{cor} (mA/cm^2)	E_{cor} (mV)	Ba ($\text{mV}/\text{déc}$)	Velocidad de corrosión (g/año)
Sin SAM sin Np	815.56	0.04075	-398,44	46.244	0,1883
Sin SAM con Np	637,37	0.02064	-551,79	55,735	0,2385
40 minutos + No	527,68	0,02134	-528,99	70,826	0,2466
60 minutos+ No	522,26	0,02088	-531,75	65,85	0,2413

5. CONCLUSIONES

Se preparó satisfactoriamente la solución de Glicina+ Cl⁻ en la cual se introdujeron los electrodos con el fin de realizar el SAM, este presentó un aumento en el potencial y resistencia a la polarización luego de 20 minutos de inmersión, hasta obtener un tiempo crítico de 60 minutos ya que luego de este sus propiedades anticorrosivas disminuyen notoriamente.

Se realizó la reducción química de nanopartículas de plata mediante la solución preparada según la tabla 1, en la cual por medio de la coloración de la solución se podía asimilar como la reducción y presencia de estas nanopartículas.

Se obtuvieron recubrimientos organometálicos SAM/Ag np para el acero al carbono 1045, variando el tiempo de inmersión en la solución de glicina en la que se realizó el SAM, dando a conocer el tiempo de 60 minutos como el tiempo crítico en el que se presenta menores velocidades de corrosión.

Al implantar las nanopartículas de plata se observó una reducción en las características protectoras del recubrimiento debido a que la plata es un metal conductor haciendo la resistencia a la polarización disminuir 3 veces y la velocidad de corrosión aumente en alrededor de 0.1g/año

REFERENCIAS

- Akbarian, M., Olya, M. E., Mahdavian, M., & Ataefard, M. (2014). Effects of nanoparticulate silver on the corrosion protection performance of polyurethane coatings on mild steel in sodium chloride solution. *Progress in Organic Coatings*, 77(8), 1233–1240. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.03.023>
- Asmussen, S. V., & Vallo, C. I. (2016). Facile preparation of silver-based nanocomposites via thiol-methacrylate “click” photopolymerization. *European Polymer Journal*, 79, 163–175. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.035>
- Atta, A. M., Allohedan, H. A., El-Mahdy, G. A., & Ezzat, A. R. O. (2013). Application of stabilized silver nanoparticles as thin films as corrosion inhibitors for carbon steel alloy in 1M hydrochloric acid. *Journal of Nanomaterials*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/580607>
- Atta, A. M., El-Mahdy, G. A., Al-Lohedan, H. A., & Ezzat, A. O. (2014). Synthesis and application of hybrid polymer composites based on silver nanoparticles as corrosion protection for line pipe steel. *Molecules*, 19(5), 6246–6262. <https://doi.org/10.3390/molecules19056246>
- Chen, L., Zheng, L., Lv, Y., Liu, H., Wang, G., Ren, N., ... Boughton, R. I. (2010). Chemical assembly of silver nanoparticles on stainless steel for antimicrobial applications. *Surface and Coatings Technology*, 204(23), 3871–3875. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.003>
- Felhosi, I., Telegdi, J., Pálkás, G., & Kálmán, E. (2002). Kinetics of self-assembled layer formation on iron. *Electrochimica Acta*, 47(13–14), 2335–2340. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00084-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00084-1)
- Pelayo Maite, (2007), “Propiedades antimicrobianas de la plata”, EROSSKI CONSUMER, <http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/ciencia-y-tecnologia/2007/12/04/172396.php>

- Piñero Lugo, Solangel. "Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata (AgNP) obtenidas por reducción química". 2016. p. 127.
- Rajendran, S. (2012). Nanoparticle-based corrosion inhibitors and self-assembled monolayers. Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857095800.2.283>
- Rajendran, S., Sribharathy, V., Krishnaveni, A., Sathiyabama, J., Kennedy, Z. R., Banu, V. R. N., & Brintha, G. (2012a). Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface. Scientific Paper, 50, 10509–10513.
- Rajendran, S., Sribharathy, V., Krishnaveni, A., Sathiyabama, J., Kennedy, Z. R., Banu, V. R. N., & Brintha, G. (2012b). Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface. Elixir Thin Film Tech, 50, 10509–10513.
- Solomon, M. M., & Umoren, S. A. (2016). In-situ preparation, characterization and anticorrosion property of polypropylene glycol/silver nanoparticles composite for mild steel corrosion in acid solution. Journal of Colloid and Interface Science, 462, 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.057>

BIBLIOGRAFIA

PIÑERO LUGO, Solangel. *“Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata (AgNP) obtenidas por reducción química”*. 2016. p. 127.

RAJENDRAN, S. et al. *Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface. Scientific Paper*, 2012a. p. 50, 10509–10513.

RAJENDRAN, S. et al. *Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface. Elixir Thin Film Tech*, 2012b. p. 50, 10509–10513.

RAJENDRAN, S. *Nanoparticle-based corrosion inhibitors and self-assembled monolayers. Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*. Woodhead Publishing Limited. 2012. <https://doi.org/10.1533/9780857095800.2.283>