

Modificación de las propiedades anticorrosivas de una resina epóxica a base de derivados de
óxido de grafeno.

Mauricio Valencia Useda

Trabajo de Grado para Optar el título de Químico

Director

Dr. Enrique Mejía Ospino

Ph D. Ciencias Químicas

Codirector

Nelson Gutierrez Niño

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2020

Así, pues, el Universo, por lo menos el neutro, -o como mínimo nuestra sección-, de nuestro

Universo, es electrónicamente «zurdo».

Agradecimientos

Agradezco a mi familia por todo el apoyo brindado, la compañía en cada uno de los pasos dados hasta cumplir esta meta.

A mi director, profesor Enrique Mejía y codirector, Nelson Gutierrez por la guía en este camino y toda la ayuda prestada. Al igual que al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular LEAM, profesor Rafael Cabanzo y todos mis compañeros, en su constante apoyo y colaboración.

A mis amigos Felix, Jose, Victor que estuvieron en muchos momentos de este camino, gracias totales.

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 Materiales Grafíticos.....	20
2.1.1.1 Grafito.....	20
2.1.1.2 Grafeno.....	20
2.1.1.3 Óxido de Grafeno.....	21
2.1.1.4 Óxido de Grafeno Funcionalizado.....	22
2.1.2 Características de una resina epóxica.....	23
2.1.3 Técnicas Espectroscópicas.....	25
2.1.3.1 Espectroscopía Infrarroja.....	25
2.1.3.2 Espectroscopía Raman.....	25
2.1.3.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	26
2.1.3.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X.....	26
2.1.4 Corrosión.....	26
2.2 Marco de Antecedentes.....	28
2.2.1 Propiedades Anticorrosivas.....	28
2.2.1.1 Hidrofobicidad.....	28

2.2.1.2	Tasa de Corrosión.....	29
2.2.1.3	Impedancia.....	30
2.2.2	Modificación de Resinas Epóxicas.....	32
3.	Metodología.....	33
3.1	Síntesis, funcionalización y caracterización del rGO@Aptes.....	33
3.1.1	Síntesis del óxido de Grafeno.....	33
3.1.2	Funcionalización.....	33
3.1.3	Caracterización.....	34
3.2	Preparación, aplicación y caracterización de las resinas modificadas.....	35
3.2.1	Preparación de la resina epóxica.....	35
3.2.2	Preparación de la superficie de aplicación.....	35
3.2.3	Aplicación de la resina.....	36
3.2.4	Caracterización de las resinas.....	36
3.3	Evaluación de las propiedades anticorrosivas de las resinas aplicadas.....	36
3.3.1	Interacción de la superficie recubierta con el medio acuoso.....	37
3.3.2	Determinación de las propiedades anticorrosivas por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica.....	37
3.3.3	Determinación gravimétrica de las propiedades anticorrosivas por pérdida de masa.....	37
4.	Resultados y discusión.....	39
4.1	Síntesis y caracterización del óxido de grafeno.....	39
4.1.1	Síntesis.....	39
4.1.2	Caracterización.....	40
4.1.2.1	Espectroscopía Infrarroja.....	40

4.1.2.2	Espectroscopía Raman.....	40
4.1.2.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).....	43
4.2	Síntesis y caracterización del composito rGO@Aptes.....	45
4.2.1	Síntesis del composito rGO@Aptes.....	45
4.2.2	Caracterización de los compositos rGO@Aptes.....	46
4.2.2.1	Espectroscopía Infrarroja.....	46
4.2.2.2	Espectroscopía Raman.....	48
4.2.2.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).....	50
4.3	Preparación, aplicación y caracterización de las resinas.....	55
4.3.1	Preparación de la resina y la superficie de aplicación.....	55
4.3.2	Caracterización de las resinas obtenidas.....	56
4.3.2.1	Propiedades físicas.....	56
4.3.2.2	Espectroscopía Infrarroja.....	58
4.3.2.3	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	60
4.4	Evaluación de las propiedades anticorrosivas.....	61
4.4.1	Determinación de la interacción Agua-Superficie.....	61
4.4.2	Determinación de la tasa de Corrosión y constantes termodinámicas.....	62
4.4.3	Análisis comportamiento de las resinas por espectroscopía de impedancia electroquímica.....	71
	Conclusiones.....	75
	Recomendaciones.....	76
	Referencias Bibliográficas.....	77

Lista de Tablas

Tabla 1. Semirreacciones con su potencial de reducción/oxidación correspondiente para la oxidación de la superficie del acero. Fuente: Skoog, et al, 2014.....	26
Tabla 2. Asignación de señales observadas en el espectro infrarrojo del óxido de grafeno.....	41
Tabla 3. Intensidades relativas de los espectros RAMAN obtenidos.....	43
Tabla 4. Composición atómica porcentual de los óxidos de grafeno.....	44
Tabla 5. Nombre de los diferentes compositos sintetizados.....	45
Tabla 6. Asignación señales obtenidas en espectros infrarrojo.....	47
Tabla 7. Posición y área bajo la curva de las bandas en los óxidos y los compositos obtenidos.....	50
Tabla 8. Resultados composición elemental de los compositos sintetizados.....	51
Tabla 9. Señales obtenidas en la devonvolución de la región C1s para el Óxido de Grafeno y el composito rGO@Aptes sintetizado.....	53
Tabla 10. Asignaciones obtenidas para las vibraciones encontradas en las resinas.....	59

Tabla 11. Temperaturas correspondientes a las pérdidas de masa.....	61
Tabla 12. Temperatura crítica de las resinas preparadas.....	61
Tabla 13. Ángulos de contacto medidos para las superficies.....	62
Tabla 14. Tasa de corrosión para las diferentes resinas adicionadas y sin adición.....	64
Tabla 15. Energía de activación del proceso de corrosión para los diferentes tiempos de inmersión.....	68
Tabla 16. Entalpías y Entropías de activación del proceso de corrosión en diferentes tiempos de inmersión ácida.....	69
Tabla 17. Frecuencias de rompimiento para las resinas adicionadas y sin adicionar.....	75

Lista de Figuras

Figura 1. a) Estructura grafito (múltiples capas) y b) estructura grafeno (única capa).....	21
Figura 2. Modelos propuestos para la estructura del óxido de grafeno.....	22
Figura 3. Reacción de obtención polímero base epóxica.....	24
Figura 4. Reacción inicial de curado entre la base epóxica y el catalizador.....	24
Figura 5. Red polimérica formada en la resina epóxica.....	25
Figura 6. Esquema corrosión al acero.....	27
Figura 7. Ángulo de contacto formado entre una gota de agua y una superficie: a) con $\theta < 90^\circ$ y b) con $\theta > 90^\circ$	29
Figura 8. Disposición de una celda electroquímica de tres electrodos para mediciones de espectroscopía de impedancia (EIS).....	31
Figura 9. Gráficas de a) Bode y b) Nyquist obtenidas de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	31
Figura 10. Estructura del a) APTES, b) DCC.....	34
Figura 11. Síntesis y purificación del precursor óxido de grafeno.....	40
Figura 12. Espectro Infrarrojo del óxido de grafeno de 48 horas sintetizado.....	41
Figura 13. Espectros RAMAN de los óxidos de grafeno sintetizados.....	42
Figura 14. Espectroscopía fotoelectrónica óxido de grafeno.....	44
Figura 15. Esquema para funcionalización de los diferentes compositos.....	45
Figura 16. Espectros infrarrojos de los compositos obtenidos.....	47

Figura 17. Espectros RAMAN de los compositos obtenidos en comparación a los óxidos provenientes.....	49
Figura 18. Espectro XPS obtenido para los compositos sintetizados.....	51
Figura 19. Estructura tipo oblea entre capa de óxido de grafeno y capa óxido de silicio (Izquierda), Capa silicios hidrolizados (derecha) -b corresponde a enlaces con óxido de grafeno. Fuente: Lin et al 2011.....	52
Figura 20. Deconvolución de la señal obtenida para el carbono 1s del a) óxido de grafeno, b) rGO24@(C)Aptes.....	53
Figura 21. Estructura propuesta para los compositos sintetizados con catalizador.....	54
Figura 22. Esquema de reacciones en funcionalización del óxido de grafeno a) grupos carboxilos, b) grupos epóxido, c) hidrólisis del Aptes.....	54
Figura 23. Imágenes relacionadas con la preparación de la resina y superficie de aplicación.....	56
Figura 24. Variación en el acabado de las resinas a) sin composito y b) con composito.....	57
Figura 25. Microscopía óptica de las superficies a analizar a) Resina sin composito, b) Resina con composito rGO24@(C)Aptes, c) Resina con composito rGO48@(C)Aptes.....	57
Figura 26. Espectros de reflectancia difusa para las resinas con adicionado y sin adicionar.....	58
Figura 27. Espectros FT-IR para las resinas adicionadas y sin adicionar.....	59
Figura 28. Diagramas del análisis termogravimétrico de cada una de las resinas.....	61

Figura 29. Fotografías tomadas en la medición del ángulo de contacto. a) Resina b) Resina + rGO24@(c)Aptes c) Resina + rGO48@(c)Aptes.....	62
Figura 30. Pérdidas de masa medidas a a) 25°C, b) 40°C y c) 55°C medidos durante diferentes tiempos de inmersión ácida.....	64
Figura 31. Tasa de corrosión para temperaturas de a) 25°C, b) 40°C y 55°C.....	66
Figura 32. Linealización de una ecuación de tipo Arrhenius en términos de la tasa de corrosión.....	67
Figura 33. Linealización de la ecuación del estado de transición en términos de la tasa de corrosión y temperatura.....	67
Figura 34. Regresiones lineales ecuación Arrhenius para a) 3 horas, b) 8 horas, c) 22 horas de inmersión ácida.....	68
Figura 35. Linealización de ecuación del estado de transición para las diferentes resinas en a) 3 horas, b) 8 horas y c) 22 horas de inmersión.....	70
Figura 36. a) Sistema de inmersión ácida b) Finalización del proceso de inmersión ácida a 55°C durante 22 horas.....	71
Figura 37. Comparación en el grupo de estudio: Acero resinas adicionadas , acero resina comercial y Control acero sin recubrir.....	71
Figura 38. Montaje experimental de la celda electroquímica usada.....	72
Figura 39. Gráficas de Bode para las resinas preparadas.....	73

Resumen

Título: Modificación de las propiedades anticorrosivas de una resina epóxica a base de compositos derivados de óxido de grafeno*

Autor: Mauricio Valencia Useda**

Palabras clave: Resina epóxica, grafeno, corrosión.

Descripción: La síntesis y obtención de óxido de grafeno (GO) y materiales derivados como óxido de grafeno reducido (rGO) y materiales compositos entre otros, ha generado en la comunidad científica gran interés por las propiedades variables que se encuentran y sus aplicaciones directas en la optimización de procesos industriales. El principal objetivo de este trabajo fue sintetizar óxido de grafeno reducido y funcionalizarlo con 3-aminopropil-trietoxi-silano (APTES) para formar el material composito [APTES-rGO] y evaluar sus propiedades anticorrosivas como aditivo de una resina epóxica comercial. Se sintetizó GO a partir del método de Hummers modificado y se funcionalizó y redució de acuerdo a la literatura. El material obtenido se caracterizó por espectroscopía infrarroja (FT-IR), Raman y XPS. El rGO@APTES se dispersó en la resina realizándose de nuevo la caracterización espectroscópica ya mencionada y mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para la medición de las propiedades anticorrosivas observándose un aumento favorable del ancho de banda de tipo resistivo y la estabilidad del mismo a través del tiempo confirmándose un aumento de las propiedades barrera de la resina medidas por inmersión ácida con el composito adicionado con respecto a la resina comercial.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Dr Enrique Mejía Ospino PhD Química. Codirector: Nelson Gutierrez Químico.

Abstract

Title: Improvement of anticorrosive properties of epoxy resin by the introduction APTES-Reduced graphene oxide.*

Author: Mauricio Valencia Useda**

Key words: Epoxy Resin, Corrosion, graphene oxide.

Abstract: Graphene oxide (GO), derivative graphene-based materials and graphene-based composites has produced a great interest in the scientific community by their particular properties and applications. In this work, we obtained the functionalized reduced graphene oxide (rGO) with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). The GO was synthesized via typical Hummers's modified method and then functionalized with APTES under sonication in ethanol. The rGO@APTES obtained was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The rGO@APTES composite was dispersed into the epoxy matrix and spectroscopically characterized. Finally, the anticorrosive properties the epoxy resin reinforced with rGO@APTES was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results show a favorable higher value for the resistive behaviour in Bode graphics through the time, proving an enhancement of the barrier properties of the reinforced epoxy.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Dr Enrique Mejía Ospino PhD Química. Codirector: Nelson Gutierrez Químico.

Introducción

Los procesos de corrosión son un problema para industria en general, la corrosión sobre las superficies de acero se pueden considerar un proceso natural debido a la composición de nuestro ambiente en el cual especies químicas como el agua y oxígeno molecular son agentes oxidantes y facilitan el proceso de corrosión. Debido a que el acero es ampliamente usado en la infraestructura de muchas industrias es de vital importancia contar con soluciones para evitar los procesos corrosivos que perjudican su superficie y estructura (Morcillo, 2011).

En la industria del petróleo los procesos de corrosión son muy comunes y se presentan en la infraestructura destinada a extracción, transporte y almacenamiento, siendo las tuberías empleadas en el transporte del crudo una de las más afectadas por este fenómeno natural, la parte externa de las tuberías está en contacto con el medio ambiente, mientras que la parte interna de las tuberías de transporte se encuentran especies en vapor solubles en agua como CO_2 , H_2S y O_2 y altas concentraciones de ion cloruro (Cl^-) que aceleran el daño producido sobre el acero al carbón del que están compuestas las líneas de transporte.

El daño estructural que se presenta en este tipo de aceros causa una considerable pérdida de la vida útil de las líneas de transporte y el mantenimiento de estas, generan sobrecostos en los beneficios económicos que se obtienen de la explotación del crudo. En el último BP Statistical Review (68° Edición) se estimó que la producción de crudo en Colombia en el año 2018 fue aproximadamente $8.66 \cdot 10^5$ barriles al día que son transportados en oleoductos generando un desgaste continuo sobre las superficies internas de los mismos (British Petroleum [BP], 2019).

Por tal razón, se han implementado diferentes métodos para disminuir los procesos corrosivos en el interior de las tuberías, como añadir una capa de recubrimiento sobre la superficie que actúe como barrera o aislante entre el crudo y el acero. Dentro de los materiales más usados para este fin, se destacan los polímeros por su fácil aplicación y un costo menor a otros como lo serían composites derivados de carbono tipo diamante (Bayram, T., et al, 2015).

La industria petroquímica ha avanzado en el desarrollo de estos polímeros y de forma comercial los más importantes se denominan resinas o pinturas anticorrosivas, se basan en dos principios activos llamados base y endurecedor o catalizador que reaccionan químicamente para formar un polímero de mayor tamaño y con las propiedades requeridas. Un ejemplo son las resinas de tipo epóxica que usan compuestos poli-hidroxisilados de alto peso molecular derivados 1,2 epóxicos del bisfenol A como base y como agente catalizador compuestos de aminas secundarias (May, 1988).

En la actualidad gran parte de la investigación dedicada a este campo se ha centrado en optimizar las propiedades de dichas resinas, empleándose nanopartículas (Omrani, Simon & Rostami. 2009) de diferentes naturalezas para mejorar las propiedades tanto físicas y químicas como la modificación de las propiedades mecánicas y térmicas (Xue, et al. 2019) y la modificación de las propiedades anticorrosivas (Zhu, et al. 2019). A pesar de las considerables mejoras en las propiedades de estas resinas, se hace necesario buscar nuevas alternativas en el reforzamiento de estas, es por eso que el presente trabajo se centra en modificar las propiedades anticorrosivas que presenta una resina epóxica comercial a la cual se le añade un composito formado por óxido de grafeno reducido enlazado covalentemente con APTES (3-Aminopropil-

Trietoxisilano) como aporte a un posible aumento de la vida útil de la resina como recubrimiento de los tubos de transporte de crudo.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar las propiedades anticorrosivas del composito óxido de grafeno funcionalizado con 3-Aminopropil-Trietoxi-Silano (APTES) y disperso sobre una resina epóxica comercial.

1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar y caracterizar espectroscópicamente el óxido de grafeno.

Sintetizar y caracterizar espectroscópicamente el óxido de grafeno funcionalizado con APTES.

Preparar, aplicar y caracterizar espectroscópicamente la resina epóxica comercial y la resina con el composito adicionado.

Medir por espectroscopía de impedancia electroquímica las propiedades anticorrosivas de la resina modificada con la adición del composito.

Evaluar la resistencia a la corrosión de la resina modificada mediante ensayos gravimétricos.

2. Estado del Arte

2.1 Marco teórico

2.1.1 Materiales Grafíticos

2.1.1.1 Grafito: El grafito es una forma alotrópica del carbono la cual consiste en múltiples capas en las que los átomos de carbono se organizan de forma hexagonal con una hibridación sp^2 (IUPAC). El grafito se encuentra en la naturaleza en diferentes clases e incluso artificialmente en procesos de pirólisis, el más usado para realizar reacciones químicas es en hojuelas o “flakes” en las cuales se incluyen los procesos oxidativos, la figura 1-a muestra la estructura del grafito en donde la separación de cada una de sus capas es de 0,335 nm (Dreyer, et al, 2010).

2.1.1.2 Grafeno El grafeno es el nombre adoptado para un compuesto mono capa u hoja de átomos de carbono unidos, los cuales tienen una hibridación única tipo sp^2 es el derivado de las múltiples capas que presenta la estructura del grafito y del cual es obtenido. Desde que se logró aislar a temperatura ambiente por Geim y Novoselov (Novoselov, et al, 2004) se inició un nuevo

campo de investigación de un material con propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, inicialmente de modo teórico y posteriormente de forma experimental.

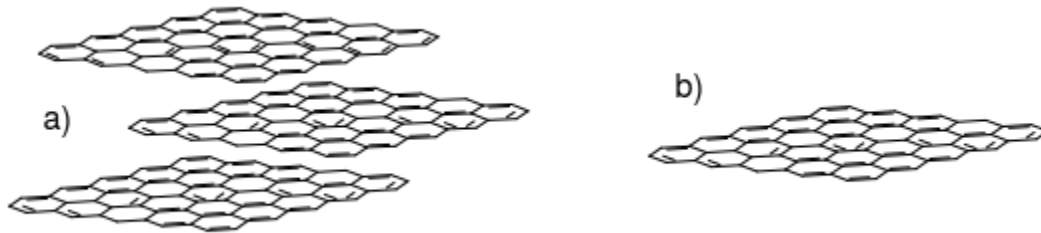


Figura 1. a) Estructura grafito (múltiples capas) y b) estructura grafeno (única capa).

2.1.1.3 Óxido de Grafeno Es una lámina de grafeno modificada con grupos funcionales oxigenados. En la literatura se han propuesto diferentes modelos de la estructura para el material como se muestra en la figura 2 en donde se destaca la evidente pérdida de su geometría plana debida a la hibridación sp^2 o “grafítica”, que se ve afectada en por la aparición de grupos epóxidos e hidroxilos de hibridación sp^3 (Dreyer, Todd & Bielawski. 2014).

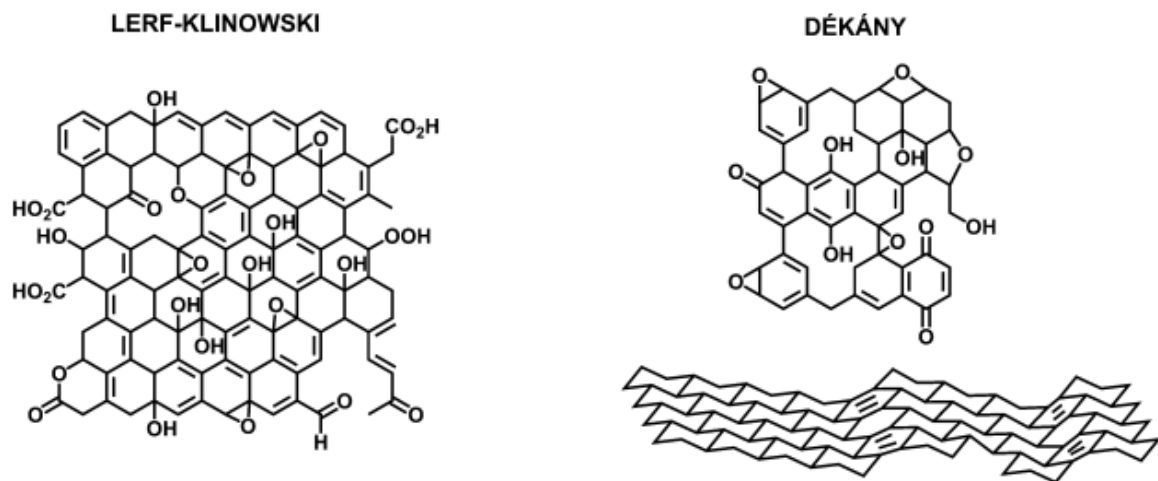


Figura 2. Modelos actuales propuestos para la estructura del óxido de grafeno. Fuente: Dreyer, Todd & Bielawski. 2014.

2.1.1.4 Óxido de Grafeno Funcionalizado El óxido de grafeno funcionalizado se caracteriza por la unión o deposición de otras moléculas o materiales, se han reportado funcionalizaciones variables en cuanto a la naturaleza química de las moléculas, como nanopartículas metálicas de oro y plata (Li, et al. 2016), moléculas orgánicas como aminoácidos (Mallakpour, Abdolmaleki & Borandeh, 2014) y otras como organosilanos (Pourhashem, Vaezi & Rashidi, 2017). Como se observa en la figura 2 el óxido de grafeno contiene grupos oxigenados que lo hacen tener una naturaleza polar e higroscópica, por tal razón una de las razones principales es añadir moléculas que disminuyan su polaridad y el nuevo material formado tenga propiedades hidrofóbicas (Hamwi & Marchand, 1996).

2.1.2 Características de una Resina Epóxica: Las resinas epóxicas de tipo recubrimiento están formadas principalmente por 3 componentes que son: base epóxica o aglutinante, catalizador o endurecedor y un solvente o ajustador de viscosidad para su aplicación. La base a su vez es una mezcla compleja en la cual la componente epóxica se considera la formadora de la capa que viene acompañada de pigmentos, solventes o thinners y aditivos (sólidos y líquidos). En la segunda mitad del siglo XX se investigó de forma extenuante las propiedades de diferentes bases epóxicas y su comportamiento de secado o curado con diferentes endurecedores como lo reporta (May, 1988) y como se muestra en la figura 3 la reacción correspondiente entre bisfenol A y la epíclorohidrina para formar el prepolímero ($n < 25$) de tipo epóxico (base epóxica) a usar en la pintura comercial.

La formación de la resina continúa cuando al prepolímero o base epóxica se le agrega en cantidades estequiométricas el catalizador o endurecedor que corresponde a una diamina Como se muestra en la figura 4 y que a su vez sirve de puente de enlace entre dos bases epóxicas como se muestra en la figura 5, formando así una estructura de red en tres dimensiones termoestable que se extiende sobre la superficie de aplicación.

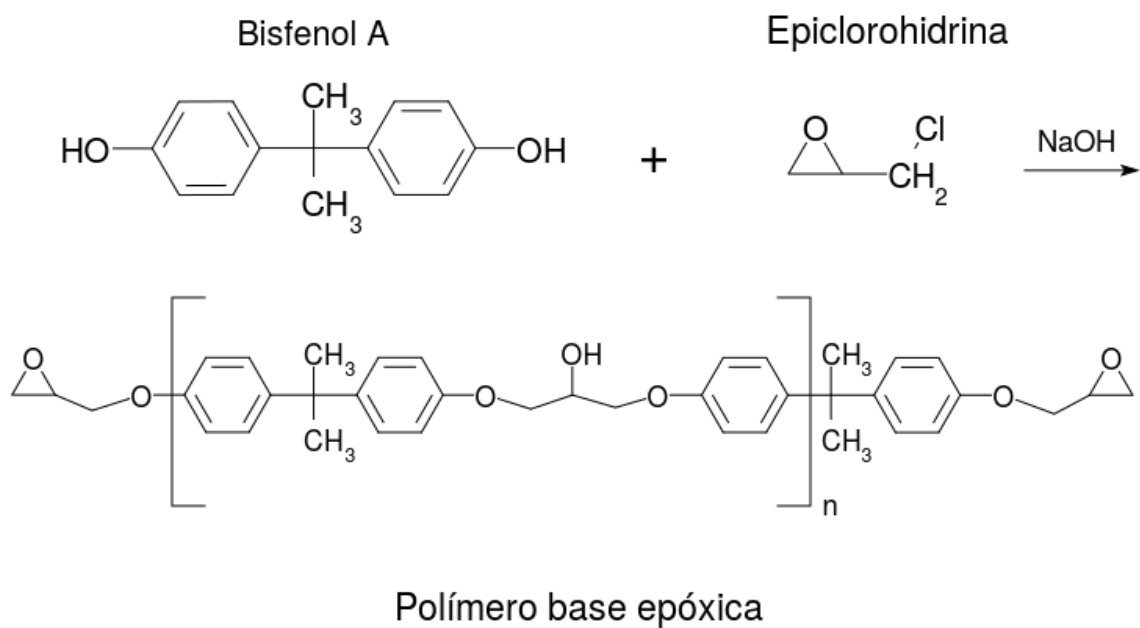


Figura 3. Reacción de obtención polímero base epóxica.

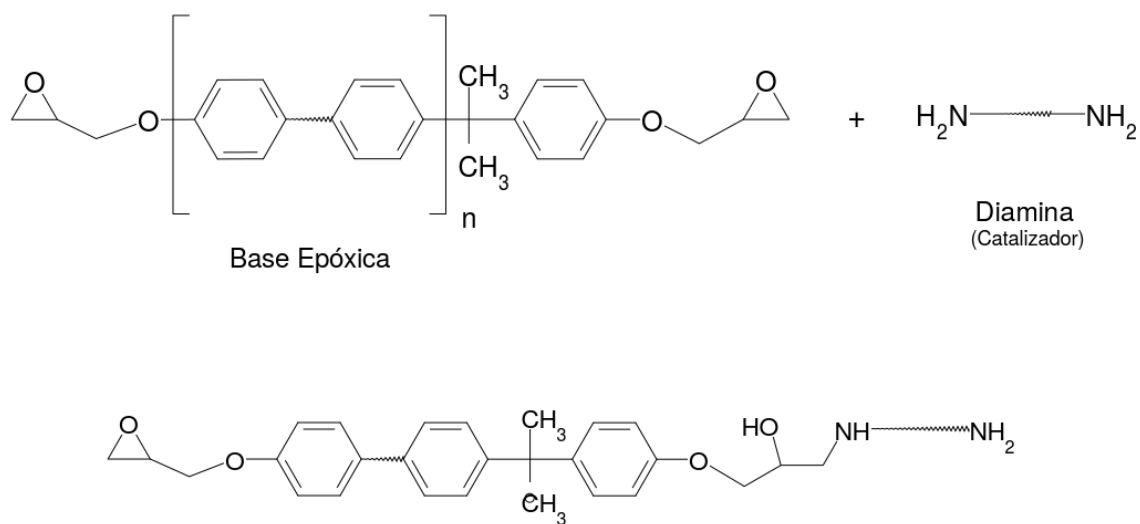


Figura 4. Reacción inicial de curado entre la base epóxica y el catalizador.

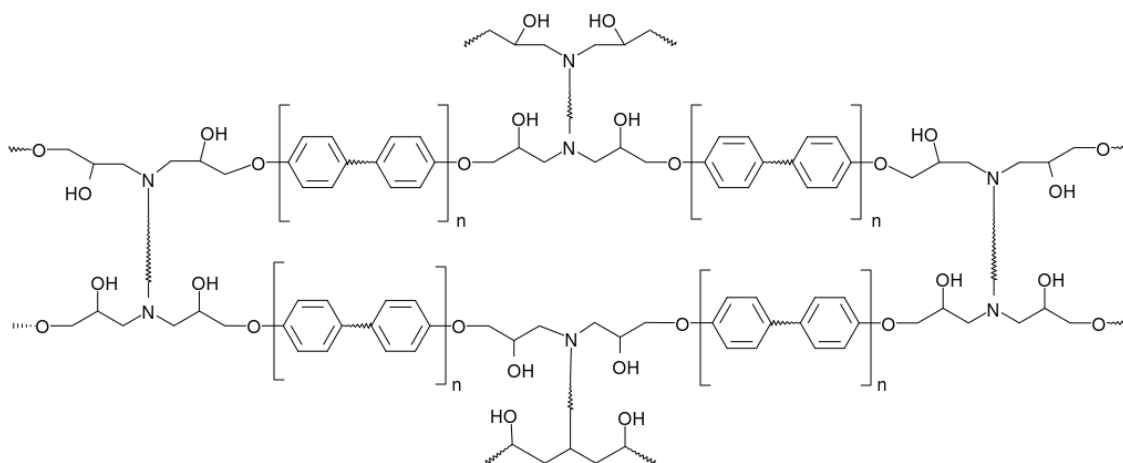


Figura 5. Red polimérica formada en la resina epóxica.

2.1.3. Técnicas Espectroscópicas

2.1.3.1 Espectroscopía Infrarroja La espectroscopía infrarroja se realiza en el rango medio del espectro infrarrojo correspondido entre los números de onda 400 a 4000-4500 cm^{-1} , la cual se basa en las promociones de los estados vibracionales y rotacionales moleculares que se presentan en este rango (Griffiths & Haseth, 1986). La caracterización por espectroscopía infrarroja se centra en analizar principalmente los grupos funcionales orgánicos encontrados en regiones específicas debido a la absorción de radiación IR para detectar los diferentes modos vibracionales propios de cada uno.

2.1.3.2 Espectroscopía Raman La espectroscopía Raman es complementaria a la Infrarroja detectando otros modos vibracionales, basada en la modificación del vector polarizabilidad de cada molécula o grupo funcional orgánico, el fenómeno de dispersión Raman ocurre cuando se recibe radiación normalmente de un láser y esta es dispersada en el rango infrarrojo medio (Bermejo, 1988). En el caso de los materiales gráfiticos antes mencionados se estudian dos

bandas de absorción en particular llamadas D y G situadas alrededor de los 1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} respectivamente.

La banda D está relacionada con el desorden y defectos estructurales del carbono que se encuentra en hibridación sp^3 mientras que la banda G se debe al orden estructural presentado en carbonos de hibridación sp^2 .

2.1.3.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis Se atribuye la reflectancia difusa a superficies no pulidas o que presentan desperfectos estructurales. La espectroscopía de reflectancia difusa determina los colores reflejados u observables de una superficie que se irradia con luz blanca (que contiene todas las longitudes de onda visibles). Una vez la superficie es irradiada se recogen y analizan las longitudes de onda reflejadas para determinar en el ancho espectral los componentes del color de la muestra en el rango UV-Vis (Skoog, et al, 2014).

2.1.3.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS) está fundamentada en la excitación de los electrones internos de los átomos expuestos de una superficie mediante la irradiación de fotones en el rango de Rayos-X, permitiendo obtener un espectro de energías de enlace brindando información cuantitativa como la composición porcentual atómica aproximada del material, o propiedades cualitativas como el estado electrónico de los átomos irradiados presentes (Konno, 2016).

2.1.4. Corrosión: En medio de una atmósfera con agentes oxidantes como el H_2O y O_2 los materiales como el acero tienden a oxidarse de forma natural, pero además, las soluciones electrolíticas suelen depositarse sobre la superficie del mismo y acelerar el proceso con los átomos metálicos de hierro presentes, como muestra la figura 6, el proceso se ve altamente

favorecido debido a los potenciales de reducción y oxidación de los iones mostrados (tabla 1) y se forma una celda electroquímica para describir el proceso espontáneo debido al valor positivo del potencial obtenido de la reacción global.

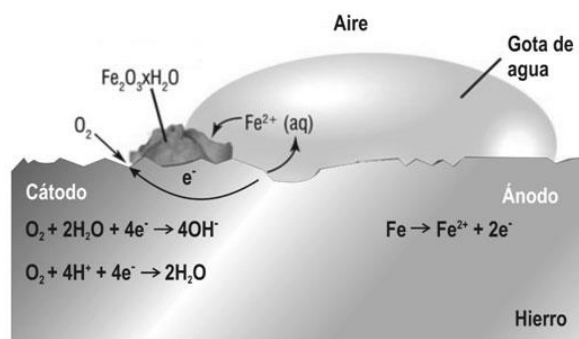
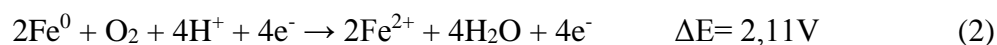


Figura 6. Esquema corrosión al acero.

Tabla 1. Semirreacciones con su potencial de reducción/oxidación correspondiente para la oxidación de la superficie del acero. Fuente: Skoog, et al, 2014.

<i>Semirreacción</i>	<i>Potencial (ΔE°) [V]</i>
$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	0,44
$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,40
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23

De la figura 6 y la tabla 1 se obtienen dos reacciones en las cuales se puede oxidar el hierro presente en el acero como lo sería la ecuación 1 y 2:



Se resalta en la ecuación 2 la presencia del ión H^+ , que se encuentra en las soluciones electrolíticas o con un pH ácido y como aumenta la espontaneidad del proceso al aumentar el potencial de la celda considerablemente en comparación con la ecuación 1 donde sólo se incluyen factores naturales (O_2 y H_2O) antes mencionados (Betts, Boulton, 1993).

2.2 Marco de Antecedentes

El desarrollo tecnológico para los fenómenos corrosivos que se presentan de forma natural o acelerada sobre el acero, se ha centrado en un grupo de propiedades anticorrosivas (Físicas y Químicas) que busca retardar los daños generados. Los materiales que mejoran dichas propiedades son de uso comercial y cumplen las funciones requeridas, pero para aumentar alguna propiedad en particular se usan algunos aditivos o adicionados para optimizar su uso como se describe a continuación:

2.2.1 Propiedades Anticorrosivas

2.2.1.1 **Hidrofobicidad** La hidrofobicidad o efecto hidrofóbico corresponde a la falta de afinidad existente entre dos componentes que se encuentran en contacto de características polares contrarias (Southall, Dill & Haymet, 2002). Las resinas epóxicas contienen en su estructura grupos orgánicos polares como se mostró en la figura 5, generando así una mayor mojabilidad evidenciada en pruebas de ángulo de contacto en donde un valor menor a 90° se considera hidrofílico figura 7-a y mayor a este se considera hidrofóbico figura 7-b. Como se observa, cuando se tiene un ángulo menor a 90° presenta una gota que se adhiere a la superficie y

una gota con ángulo mayor presenta a una gota que se cohesiona sobre si misma, reduciendo el contacto con la superficie (Yuan & Lee, 2013).



Figura 7. Ángulo de contacto formado entre una gota de agua y una superficie: a) con $\theta < 90^\circ$ y b) con $\theta > 90^\circ$.

2.2.1.2 Tasa de Corrosión La tasa de corrosión corresponde a la rapidez con que ocurre el proceso de corrosión en la superficie expuesta al fenómeno. La medición de esta propiedad se realiza midiendo la corriente que se hace circular en un ensayo de polarización electroquímica (Zhu, et al, 2016), otro método para medir la tasa de corrosión corresponde a la pérdida de masa que se genera al poner en contacto la superficie de estudio con un ácido (Boumhara, et al, 2018); las ecuaciones 3 y 4 muestran los cálculos realizados para generar dichos valores respectivamente, con K como constante de unidades de corrosión ($\text{mm} \cdot \text{año}^{-1}$), E_w como medida de masa y densidad de la superficie y A el área expuesta para el método de polarización electroquímica. Mientras m_{ini} y m_{fin} corresponden a las masas medidas de la superficie luego de un determinado tiempo (t). La medición de tasa de corrosión se realiza para evaluar la diferencia generada entre una superficie sin protección (blanco) y otra con la protección de un

recubrimiento (inhibida) para así evaluar la capacidad de protección o “barrera” generada medida en índice de referencia mostrado en la ecuación (5).

$$T_{corr} = \frac{I_{corr} * K * E_w}{A} \quad (3)$$

$$T_{corr} = \frac{m_{ini} - m_{fin}}{A * t} \quad (4)$$

$$IE = \frac{T_{inh} - T_{blc}}{T_{blc}} \quad (5)$$

2.2.1.3 Impedancia La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realiza formando una celda electroquímica de tres electrodos como: Electrodo de trabajo (superficie de estudio), Electrodo de Referencia y un electrodo auxiliar o contraelectrodo. La figura 8 muestra un disposición clásica del montaje de una celda de este tipo en donde la solución electrolítica ampliamente usada es NaCl al 3,5% (Mo, et al, 2015). Las mediciones se realizan aplicando un potencial alterno de 10mV haciendo un barrido de frecuencias para medir la impedancia u oposición al flujo de corriente dentro de la celda formada. Además de medir la impedancia (similar a la resistencia eléctrica) se realizan dos tipos de gráficas con los datos obtenidos como lo son las gráficas de Bode y Nyquist mostradas en la figura 9.

El gráfico de Bode muestra el ángulo de desfase que se genera entre el voltaje aplicado y la corriente al realizar el barrido de frecuencias durante la medición mientras que al gráfico de

Nyquist se le ajusta un modelo de circuito análogo para mostrar el comportamiento de cada uno de sus componentes generados (Lasia, 2014).

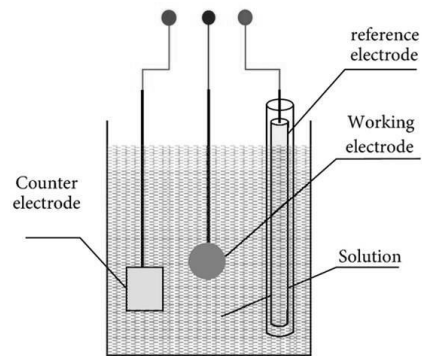


Figura 8. Disposición de una celda electroquímica de tres electrodos para mediciones de espectroscopía de impedancia (EIS). Fuente: Costa Milan, 2016.

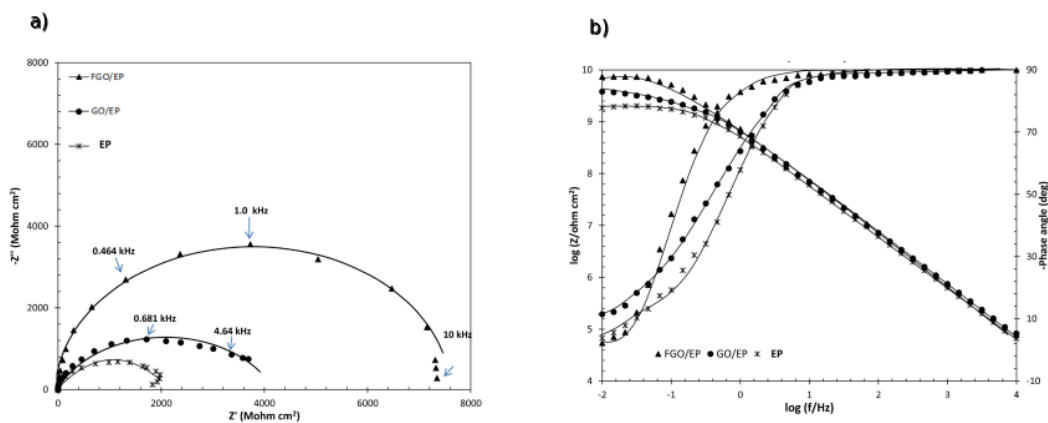


Figura 9. Gráficas de a) Bode y b) Nyquist obtenidas de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Fuente: Ramezanzadeh, et al, 2016

2.2.2 Modificación de Resinas Epóxicas Las resinas epóxicas han sido centro de estudio como recubrimientos anticorrosivos como se ha mencionado anteriormente, actualmente los investigadores se centran en añadir nanomateriales para mejorar sus propiedades algunos con efectos positivos sobre su estabilidad térmica (Gu, et al, 2016) y otros sobre las propiedades físicas como abrasión y adherencia (Ogata, et al, 1993). Otros como (Pourhashem, et al, 2017) se ven centrados en aumentar las propiedades como la tasa de corrosión e impedancia, basados en medir dichas propiedades en una resina de tipo comercial y comparar los resultados con otro tipo de resina adicionada con los nuevos materiales.

3. Metodología

3.1 Síntesis, funcionalización y caracterización del rGO@Aptes

3.1.1 Síntesis del óxido de Grafeno: La síntesis del óxido de grafeno se realizó mediante el método de Hummers modificado (Dreyer, 2014) se partió de un gramo de grafito tamizado previamente por un paso de 38 micras. Se adicionó en un vaso de precipitados 120 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado junto al grafito y se sometió a una agitación de 500 rpm. Una vez se estabilizó la agitación, se añadió un total de 6,0 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$) en porciones de $1,0\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ para iniciar el proceso de oxidación. El proceso de oxidación se realiza con dos (2) tiempos de oxidación diferentes de 24 y 48 horas y una vez finalizados se detuvo la reacción con la adición de peróxido de hidrogeno (H_2O_2). El producto obtenido (óxido de grafito) se lavó repetidamente con agua tipo 1 (des-ionizada), bajo centrifugación a 6000 rpm descartando el sobrenadante hasta que su pH fuese igual o mayor a 6.

El óxido de grafito fue dispersado en agua tipo 1 mediante la exfoliación realizada con una onda ultrasónica (Sonics Vibra Cell, potencia 300W) durante una hora con el fin de convertirlo en óxido de grafeno (GO), el cual se liofiliza para así obtenerlo de forma sólida y libre de agua.

3.1.2 Funcionalización: La funcionalización del óxido de grafeno se realizó de acuerdo a las condiciones de las planteadas por Sun y compañía (Sun, et al, 2015). Inicialmente se mezcló un

equivalente acuoso de 100 mg del GO, 20 mL de N,N Dimetil-Formaamida (DMF), 1,0 g de 3-Aminopropil-Trietoxisilano (APTES) y 50 mg de N,N-diciclohexil-carbodiimida (DCC) como catalizador, finalmente se sometió la mezcla a tratamiento ultrasónico para dispersar y homogenizar sus componentes..

Una segunda reacción derivada se realizó usando las mismas cantidades mencionadas de los reactivos. Se usó GO liofilizado y se dispersó en DMF junto con el APTES sin catalizador. Ambas reacciones se mantuvieron con agitación constante y en reflujo a una temperatura de 90°C por 24 horas. Al finalizar el producto fue filtrado al vacío y lavado con etanol, acetona y se dejó secar a 40°C en estufa.

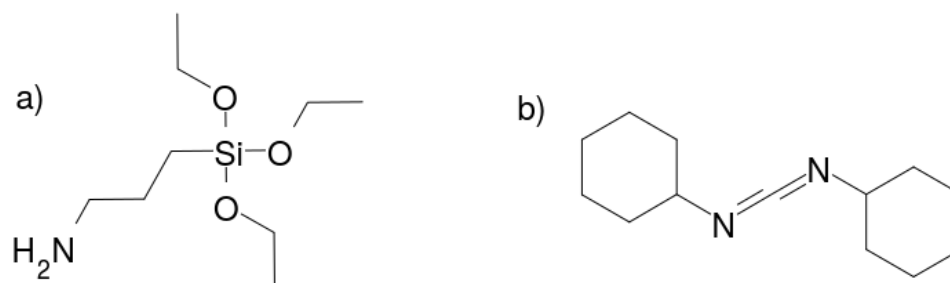


Figura 10. Estructura del a) APTES, b) DCC

3.1.3 Caracterización: La caracterización se llevó a cabo para los óxidos de diferente tiempo de oxidación y los diferentes óxidos funcionalizados mediante espectroscopía infrarroja (Espectrométero infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR-ATR Thermo Scientific, en un rango de número de onda correspondiente a 400-4000 cm^{-1}), para determinar los grupos funcionales presentes y las respectivas modificaciones al finalizar la funcionalización. Se usó la espectroscopía Raman (Espectrómetro Evolution Horiba Scientific, con un láser a longitud de onda de 532nm con una potencia del 10%, en un ancho espectral de número de onda de 400-4000 cm^{-1}). Se determinó la

composición elemental de los diferentes productos mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, bajo una plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS construida por SPECS).

3.2 Preparación, aplicación y caracterización de las resinas modificadas

3.2.1 Preparación de la resina epóxica: La resina epóxica usada fue de tipo comercial *Pintucoat Roja* en la cual se usó una base de tipo epóxico de referencia 110050 con catalizador/endurecedor de referencia 113227. Siguiendo la ficha técnica se preparó la resina siguiendo las proporciones de 4 partes de base por 1 de catalizador junto a un 10% de solvente de referencia 121209 para su aplicación con pistola de aire. La resina se preparó mezclando 4,0 mL de base junto con 0,5 mL de solvente y 1,0 mL de catalizador con una agitación constante durante 10 minutos y un posterior reposo de 5 minutos. Para la adición del rGO@Aptes se aprovechó el solvente a usar en la preparación y se adicionó 0,25 mL de DMF en el cual se agregó la cantidad necesaria para que la adición fuese correspondiente al 0.5% en peso de la mezcla final. Se dispersó en un baño ultrasónico durante una hora y se añadió la base de la resina con una agitación constante durante 15 minutos, al finalizar se añadió el catalizador y se continuó la agitando por 10 minutos mas y finalmente se dejó en reposo de 5 minutos antes de la aplicación, de forma análoga como se prepara la resina sin el rGO@Aptes.

3.2.2 Preparación de la superficie de aplicación: La superficie correspondió a láminas (3mm de espesor y barras (6mm de diámetro) de acero al carbono SAE 1020 que fueron sometidas a un tratamiento de perfilado para una mayor adherencia por parte de la resina como lo indica la ficha

técnica. Este consistió en el lijado de la superficie del acero mediante una serie de papeles abrasivos iniciando en el número 80, 120, 180, 220 y finalizando en 360. La superficie fue sumergida en etanol al 95% de pureza y se dejó en baño de ultrasonido por 30 minutos para retirar material particulado de la misma, se lavó con acetona para posteriormente secarlo en estufa por dos horas a 105°C y llevado a temperatura ambiente en un desecador durante una hora.

3.2.3 Aplicación de la resina: Una vez preparada la superficie y la resina se aplicaron cuatro manos a intervalos de tiempo recomendados entre 6-15 horas y un posterior curado a temperatura ambiente de mínimo 72 horas al finalizar la última capa. Para la caracterización por técnicas espectroscópicas de la resina, esta se aplicó sobre una superficie de aluminio para mejorar la observación del microscopio (Raman) y para las demás caracterizaciones, se dejó secar en un recipiente de polipropileno para facilitar la separación del mismo y obtener la resina sólida (IR, TGA-DSC).

3.2.4 Caracterización de las resinas Las resinas preparadas se caracterizaron por espectroscopía infrarroja FT-IR-ATR en el rango de 400-4000 cm^{-1} espectroscopía de reflectancia difusa en rango UV-Vis (Espectrofotómetro Uv-Vis Shimadzu 2600), análisis termogravimétrico (TGA) en un analizador simultáneo de tipo STA/TG-DSC NETZSCH STA 449 F5 Jupiter en un rango de 30-800°C.

3.3 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de las resinas aplicadas

Después de la caracterización y en base a los resultados obtenidos en esta, se eligieron dos compositos correspondientes a derivados del óxido de 24 y 48 horas de oxidación, para realizar las diferentes mediciones de las propiedades anticorrosivas.

3.3.1 Interacción de la superficie recubierta con medio acuoso: Se determinó el ángulo de contacto para la interacción entre la superficie de cada una de las resinas preparadas y aplicadas la medición se realizó en un tensiómetro Dataphysics Modelo OCA 15EC con una gota de volumen 5.0 μL .

3.3.2 Determinación de las propiedades anticorrosivas por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica: Las mediciones de impedancia fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB M101 de tres canales usando el software nova 1.11. Mediante el montaje de una celda de corrosión, donde el electrodo de trabajo fue el acero recubierto con la resina, con un área de exposición aproximada de 1,77 cm^2 , empleándose una solución electrolítica de NaCl a una concentración de 3.5% simulando un ambiente de agua marina. Las mediciones de impedancia se realizaron en 0 y 7 días de inmersión para evaluar el comportamiento de las resinas aplicadas, a partir de los resultados se determinó la frecuencia de rompimiento que permitió determinar el rango de frecuencias en el cual las resinas muestran un comportamiento resistivo o capacitivo.

3.3.2 Determinación gravimétrica de las propiedades anticorrosivas por pérdida de masa: La determinación gravimétrica se realizó mediante la inmersión de las muestras de acero recubiertas en una solución de HCl 1.0M, un medio ácido agresivo para acelerar el proceso de

corrosión en contra de la resina. La resina aplicada se sometió a inmersión con un área de contacto promedio de $5,70 \text{ cm}^2$ con la solución ácida y se registró su masa inicial (antes de inmersión) y después de 3, 8, 22 horas para calcular la pérdida de masa y la tasa de corrosión de la resina aplicada. Además, se varió la temperatura de la solución ácida manteniéndola durante cada experimento en 25, 40 y 55 °C respectivamente, que se encuentran dentro del límite de resistencia indicado en la ficha técnica de la resina para inmersión. Con estos datos se modeló una ecuación tipo Arrhenius para determinar gráficamente factores cinéticos y termodinámicos como la energía de activación del proceso de corrosión y la entalpía del proceso de corrosión respectivamente.

4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización del óxido de grafeno

4.1.1 Síntesis La figura 11 muestra la metodología inicial en la síntesis llevada a cabo para la obtención y purificación del óxido de grafeno en los tres tiempos de oxidación de 24 y 48 horas. La figura 11-a muestra el inicio de la reacción de oxidación en la cual el grafito previamente tamizado se le adiciona ácido sulfúrico y permanganato de potasio. La figura 11-b muestra la finalización de la reacción de oxidación al adicionar el peróxido de hidrógeno junto con al agua tipo 1, destacando el cambio de la tonalidad de la mezcla inicialmente oscura debido al grafito en medio ácido y al finalizar una coloración amarilla-parda, propia del óxido de grafito (Hamwi & Marchand, 1996). La figura 11-c muestra los lavados repetidos mediante centrifugación hasta alcanzar un pH mayor a 6 en el medio, la figura 11-d muestra la dispersión final en medio acuoso para obtener óxido de grafeno. Finalmente la figura 11-e muestra el óxido de grafeno al finalizar el proceso de liofilización para obtenerlo sin humedad aparente y de forma sólida.

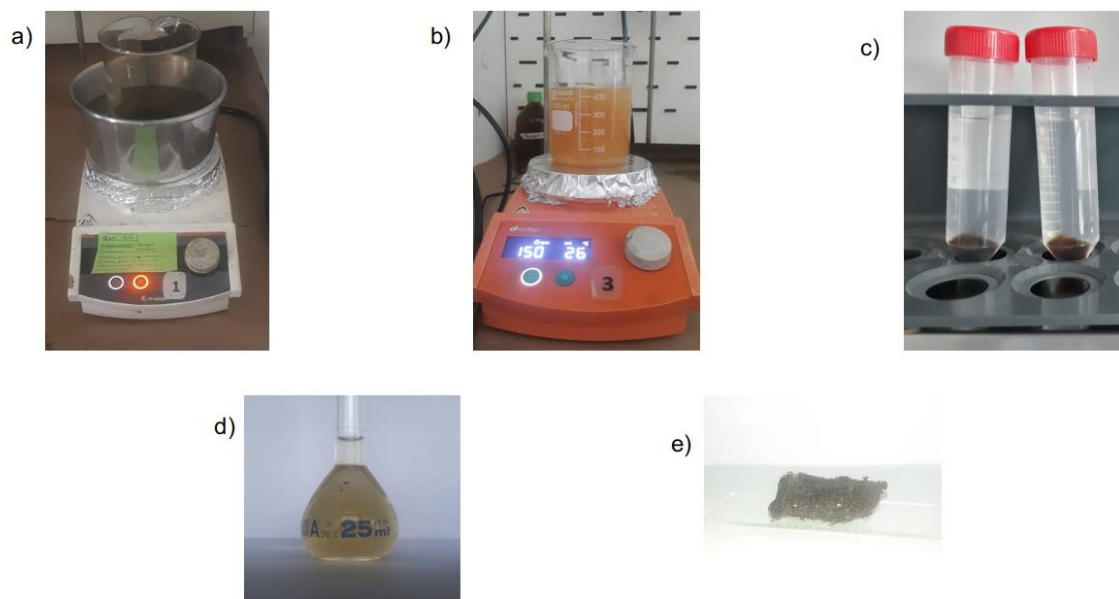


Figura 11. Síntesis y purificación del precursor óxido de grafeno.

4.1.2 Caracterización

4.1.2.1 Espectroscopía Infrarroja Se inició la caracterización de los óxidos sintetizados por espectroscopía infrarroja en la figura 12 se observa el espectro obtenido para el óxido en comparación del precursor grafito en un tiempo de oxidación de 48 horas (GO48h). En el espectro se pueden observar los grupos funcionales característicos del óxido de grafeno (Dreyer, 2010) debidos a vibraciones y tensiones propias: grupos hidroxilos (en una región alrededor de los 3200 cm^{-1}), carbonilos (1700 cm^{-1}) y epóxido (1100 cm^{-1}), resumido en la tabla 2 que indica una oxidación tanto en el plano basal y ecuatorial de capa de grafito.

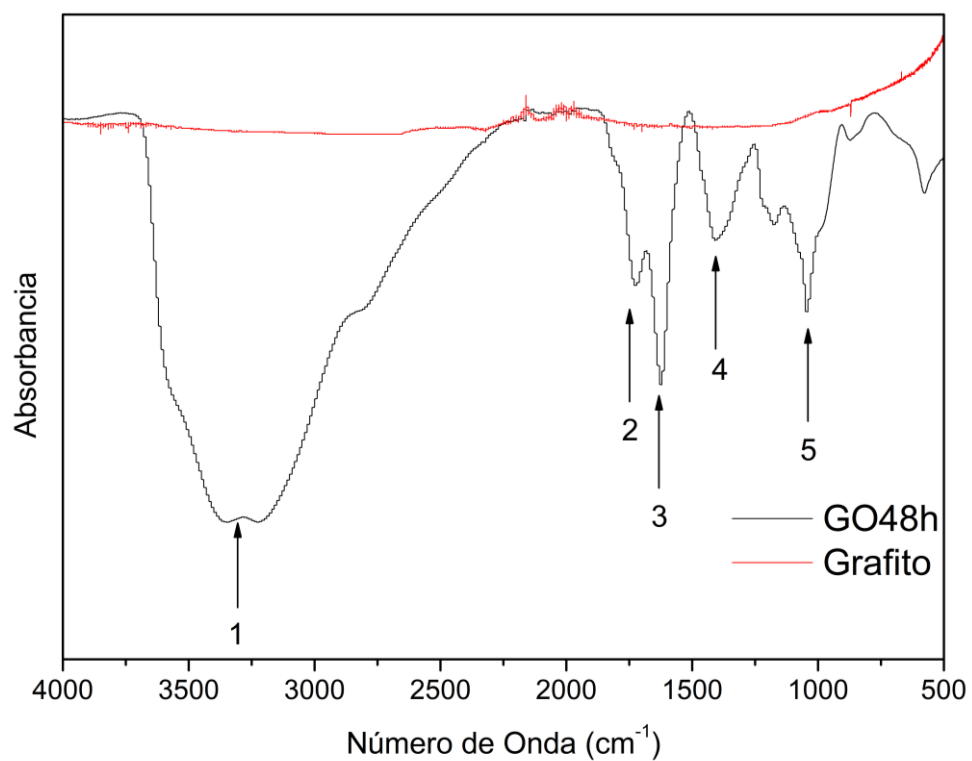


Figura 12. Espectro Infrarrojo del óxido de grafeno de 48 horas sintetizado.

Tabla 2. Asignación de señales observadas en el espectro infrarrojo del óxido de grafeno.

Señal	Número de Onda (cm ⁻¹)	Asignación
1	3300	U -O-H
2	1720	U -C=O
3	1640	U -C=C-
4	1400	U C-OH
5	1044	U C-O-C

4.1.2.2 Espectroscopía RAMAN Los espectros raman mostrados en la figura 13 muestra las variaciones en la banda G (1590 cm^{-1}) y D (1340 cm^{-1}) propias de materiales gráfiticos, se observa que en los espectros mostrados la banda G atribuida al movimiento relativo de los pares electrónicos en enlaces tipo sp^2 es de una menor intensidad que la banda D lo cual indica un cambio en la naturaleza de los enlaces presentes confirmando la oxidación del material obtenido en comparación con el material de partida grafito, además la tabla 3 muestra los cocientes entre las áreas bajo la curva de las bandas (I_D/I_G) en donde un valor mayor representa el desorden estructural de la red gráfitica (Herrera, 2016).

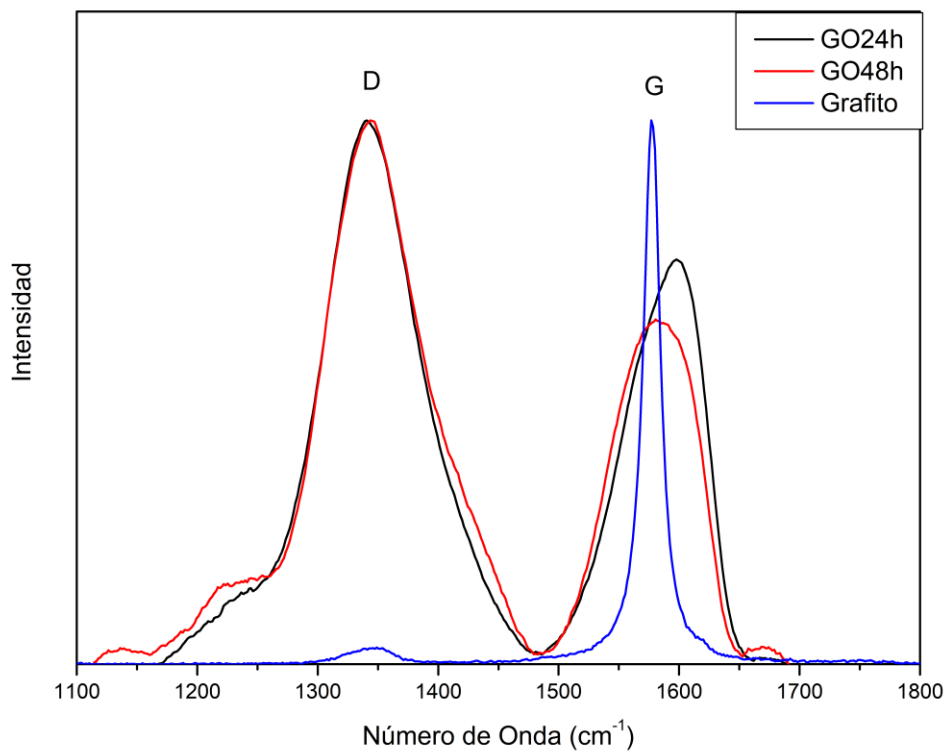


Figura 13. Espectros RAMAN de los óxidos de grafito sintetizados.

Tabla 3. Intensidades relativas de los espectros RAMAN obtenidos.

Óxido de grafeno	I _D	I _G	I _D /I _G
24 Horas	11069	6125	1,807
48 Horas	10364	5212	1,988
Grafito	4110	67111	0,061

4.1.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) Se realizó una análisis elemental de los materiales sintetizados para identificar el grado de oxidación de cada uno por medio del radio C:O en composición atómica. La figura 14 muestra el espectro obtenido para el GO48h y GO 24h donde se observan las energías de enlace de átomos de Carbono y Oxígeno. La tabla 4 resume las composiciones atómicas de cada óxido de grafeno sintetizado y su respectivo radio C:O

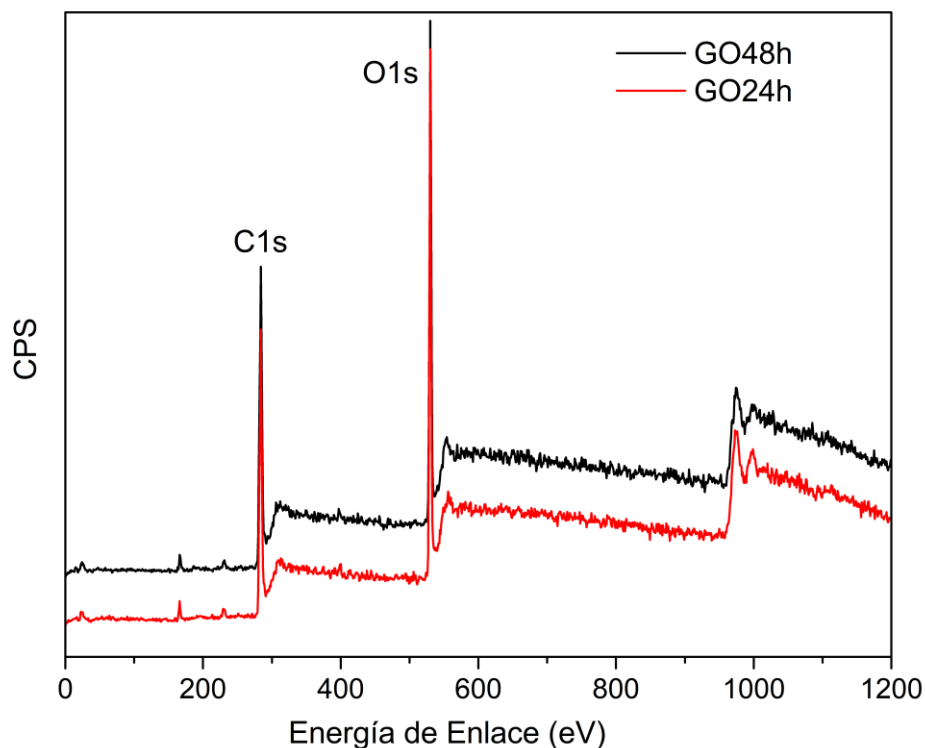


Figura 14. Espectroscopía fotoelectrónica óxido de grafeno.

Tabla 4. Composición atómica porcentual de los óxidos de grafeno

Muestra	%C	%O	C:O
GO 24h	71,62	28,38	2,5
GO 48h	68,44	31,56	2,2

Como es evidente en la tabla anterior, se tiene una mayor composición atómica porcentual de oxígeno en Go de 48 de horas de oxidación respecto al de 24 horas, debido a que se permite un mayor tiempo de reacción del grafito con el agente oxidante, sin embargo se debe mencionar que la diferencia es relativamente baja, lo cual permite inferir que gran parte del proceso de oxidación ocurre en las primeras 24 horas.

4.2 Síntesis y caracterización del composito rGO@Aptes

4.2.1 Síntesis del composito rGO@Aptes La figura 15 muestra el esquema seguido entre las dos rutas para sintetizar los compositos con los óxidos de 24 y 48 horas, la tabla 5 resume los nombres de cada uno de los compositos formados (4 en total).

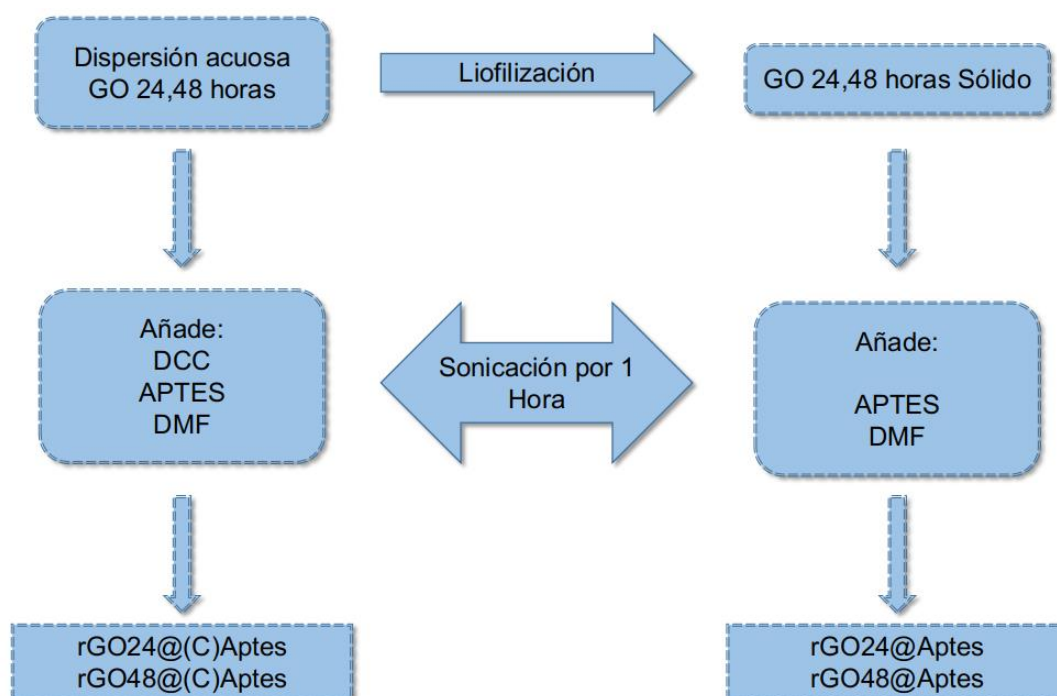


Figura 15. Esquema para funcionalización de los diferentes compositos.

Tabla 5. Nombre de los diferentes compositos sintetizados.

Tiempo de oxidación (Horas)	Reacción con catalizador (DCC)	Reacción sin catalizador	Nombre composito
24	x		rGO24@(C)Aptes
		x	rGO24@Aptes

48	x	rGO48@(C)Aptes
	x	rGO48@Aptes

4.2.2 Caracterización de los compositos rGO@Aptes

4.2.2.1 Espectroscopía Infrarroja Se usó la espectroscopía infrarroja para verificar la presencia de vibraciones provenientes del Aptes en la figura 16, en las cuales se destaca la aparición de vibraciones correspondientes a C-H (2940 y 2860 cm^{-1}) provenientes del Aptes, así como bandas correspondientes a Si-O-C (1120 cm^{-1}), tensiones N-H (1650 cm^{-1}) y una señal C-N (1030 cm^{-1}). También se observa la desaparición de la señal correspondiente al grupo epoxi y una disminución en la intensidad correspondiente al grupo OH, debido principalmente a la sustitución de estos en el plano ecuatorial de los ácidos carboxílicos por grupos amino en la formación de amidas (Hermanson, 2013), la tabla 6 muestra la asignación completa a las señales obtenidas en los diferentes compositos, se asigna a la banda 6 una tensión Si-O-Si reportada por (Lin, Jin & Son, 2011) la cual indica una hidrólisis de los grupos etoxi para formar silanoles (-Si-OH), que se condensan entre ellos y los grupos hidroxilo del GO.

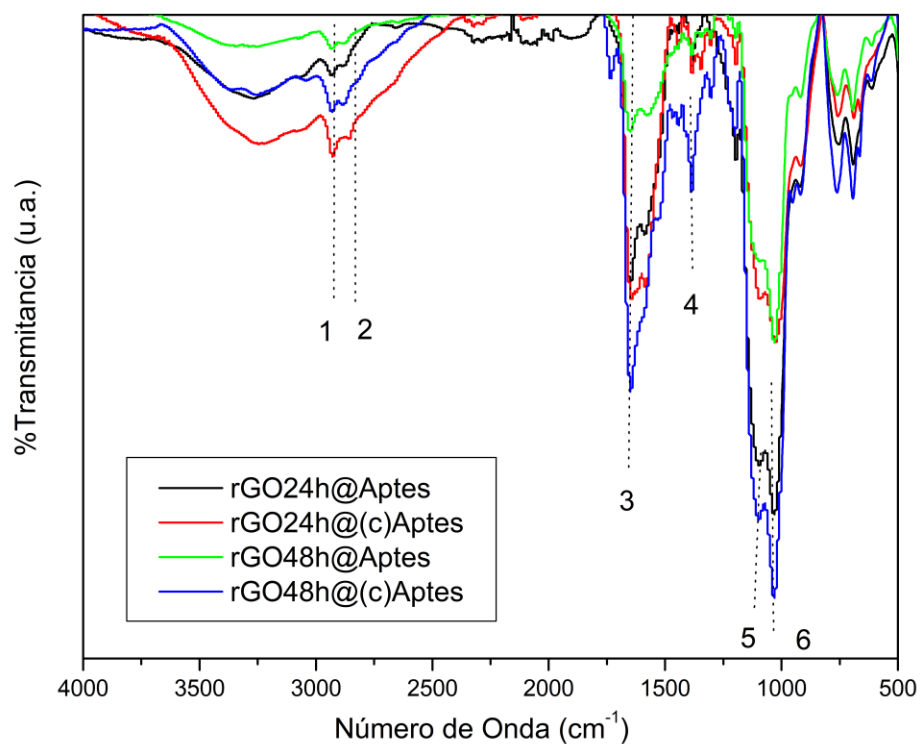


Figura 16. Espectros infrarrojos de los compositos obtenidos.

Tabla 6. Asignación señales obtenidas en espectros infrarrojo.

Señal	Número de Onda (cm ⁻¹)	Asignación
1	2940	U -CH ₂ -
2	2860	U -CH ₂ -
3	1650	U -C=C-
4	1380	U C-OH
5	1120	U Si-O-C
6	1040	U Si-O-Si

4.2.2.2 Espectroscopía RAMAN La espectroscopía raman se aplicó principalmente buscando indicios de una posible grafitización de los compositos derivados del óxido de grafeno debido a una posible reducción mediante la funcionalización realizada, la figura 17 muestra los espectros de los compositos y se observa que hay una variación significativa en cuanto a las bandas D y G con respecto a las observadas en el GO, la relación entre las áreas bajo la curva de las bandas D ubicadas en 1340 cm^{-1} y bandas G ubicadas en 1600 cm^{-1} señaladas en la tabla 7 muestra una variación considerable lo cual indica que después de la funcionalización hubo una posible reducción sobre los grupos oxigenados pertenecientes al óxido de grafeno. Además de los nuevos grupos presentes provenientes del Aptes (Figura 10-a) que pueden alterar la medición sobre estas bandas y por tal razón continúan tanto carbonos de enlace tipo sp^2 y sp^3 provenientes de la estructura gráfica y del Aptes respectivamente.

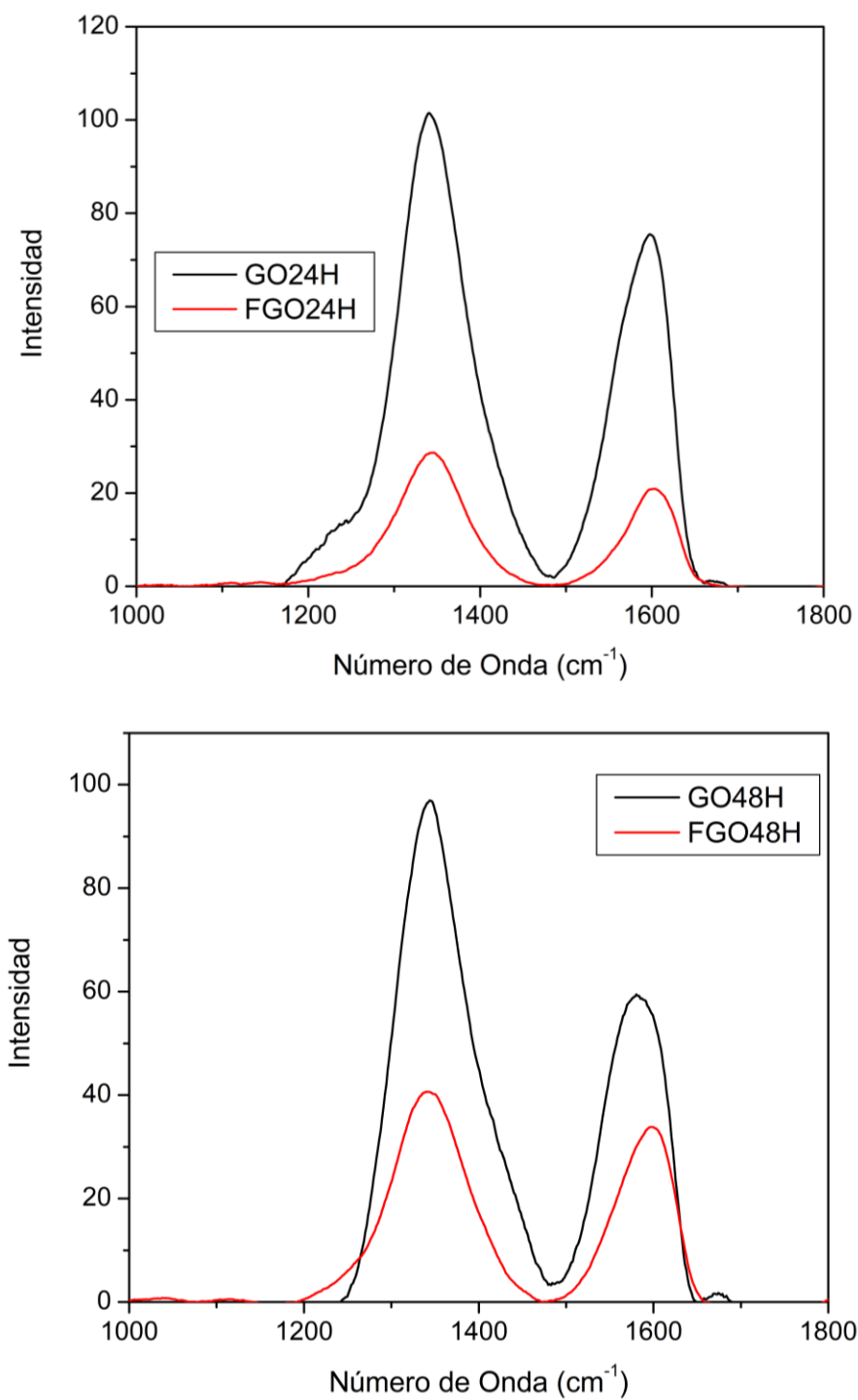


Figura 17. Espectros RAMAN de los composites obtenidos en comparación a los óxidos provenientes.

Tabla 7. Posición y área bajo la curva de las bandas en los óxidos y los compositos obtenidos.

Composito	Banda D (cm⁻¹)	Banda G (cm⁻¹)	I_D	I_G	I_D/I_G
GO24	1340	1599	11069	6125	1,807
rGO24@(C)Aptes [FGO24h]	1342	1601	2752	1563	1,761
GO48h	1342	1584	10364	5212	1,988
rGO48@(C)Aptes [FGO48h]	1340	1600	4422	2639	1,676

4.2.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) La figura 18 muestra los espectros obtenidos para los compositos sintetizados, destacando las señales de estudio como C, O, Si, N y la tabla 8 muestra las composiciones atómicas de cada uno de los compositos. La composición porcentual elemental se realizó con el fin de establecer una escala de funcionalización, a partir de la cual se evidenció la mejor ruta de síntesis que permitió una mayor funcionalización. Esta ruta de síntesis correspondió a la reacción en la que se empleó el catalizador DCC, además, en la tabla se observa una mayor proporción en la composición del Silicio con respecto al Nitrógeno teniendo en cuenta que estequiométricamente su relación es 1:1 en el Aptes. De acuerdo a lo reportado por Lin y compañía (Lin, Jin & Son, 2011) en la funcionalización del GO con Aptes, se forma una capa tipo oblea de moléculas de Aptes hidrolizadas en sus grupos etoxi por acción de los grupos hidroxilos (Figura 19). Su presencia en

el composito se corroboró mediante la aparición de la banda del espectro infrarrojo asociada a las tensiones Si-O-C en 1120 cm^{-1} de la figura 16.

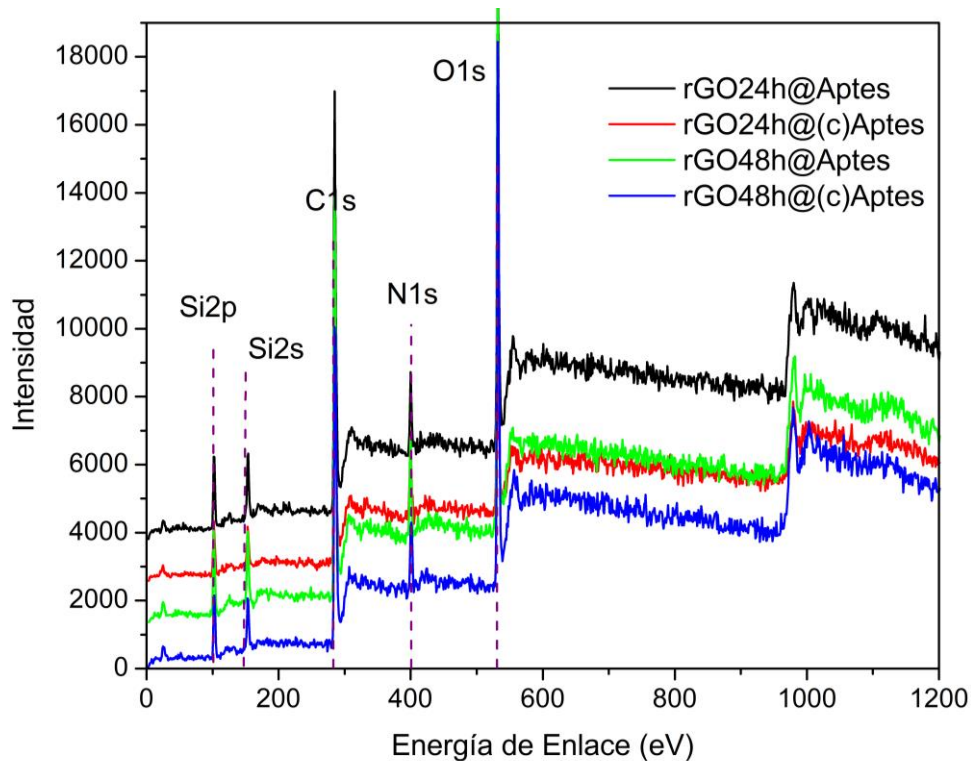


Figura 18. Espectro XPS obtenido para los compositos sintetizados.

Tabla 8. Resultados composición elemental de los compositos sintetizados y el resultado obtenido por Lin y compañía.

Composito	%C	%O	%N	%Si
rGO24@(C)Aptes	62,59	19,14	7,76	10,51
rGO24@Aptes	61,25	21,80	5,50	11,46
rGO48@(C)Aptes	56,97	21,64	9,72	11,67
rGO48@Aptes	58,96	21,33	7,27	12,43

rGO@Aptes (Lin)	61,2	23,3	5,7	9,1
-----------------	------	------	-----	-----

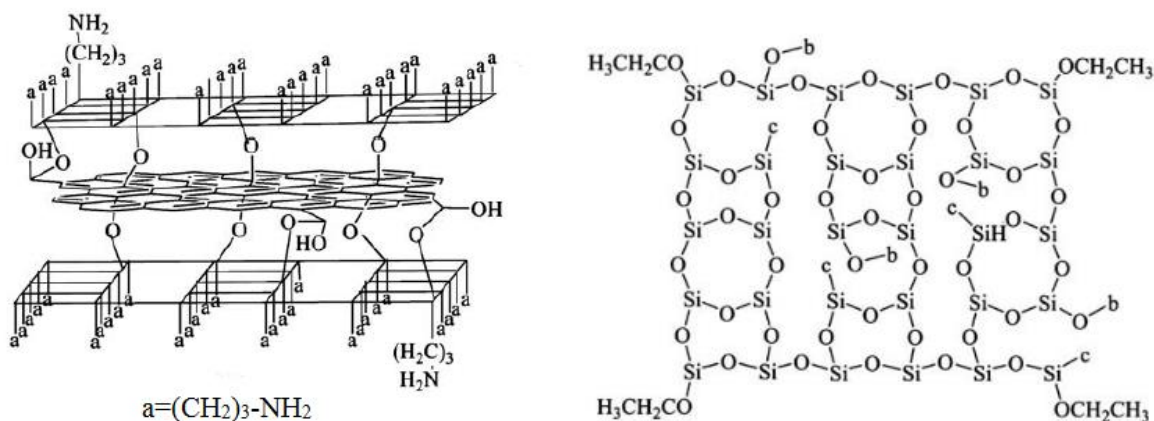


Figura 19. Estructura tipo oblea entre capa de óxido de grafeno y capa óxido de silicio (Izquierda), Capa silicios hidrolizados (derecha) -b corresponde a enlaces con óxido de grafeno. Fuente: Lin, et al, 2011.

La deconvolución de las señales obtenidas para el átomo de carbono (1s) en la región de 280-295 eV (figura 20) muestra tres señales correspondientes a los enlaces covalentes presentes en el óxido de grafeno (Figura 20-a) y 4 señales en el compuesto sintetizado (Figura 20-b). Como se resume en la tabla 9 se evidencia la funcionalización del GO con el Aptes con la aparición de dos zonas presentándose el enlace C-N en 285,6 eV y el enlace C-Si en 287,8 que se sitúa muy cercano al enlace C=O-O en 288,2 eV proveniente del óxido de grafeno. Además se evidencia una disminución en la señal ubicada en 286,9 eV correspondientes a los enlaces C-OH y C-O-C provenientes del óxido indicando la funcionalización sobre los grupos epóxido y la posible hidrólisis entre los grupos etóxido del Aptes con los hidroxilos del Óxido de Grafeno (Zhi, 2015)

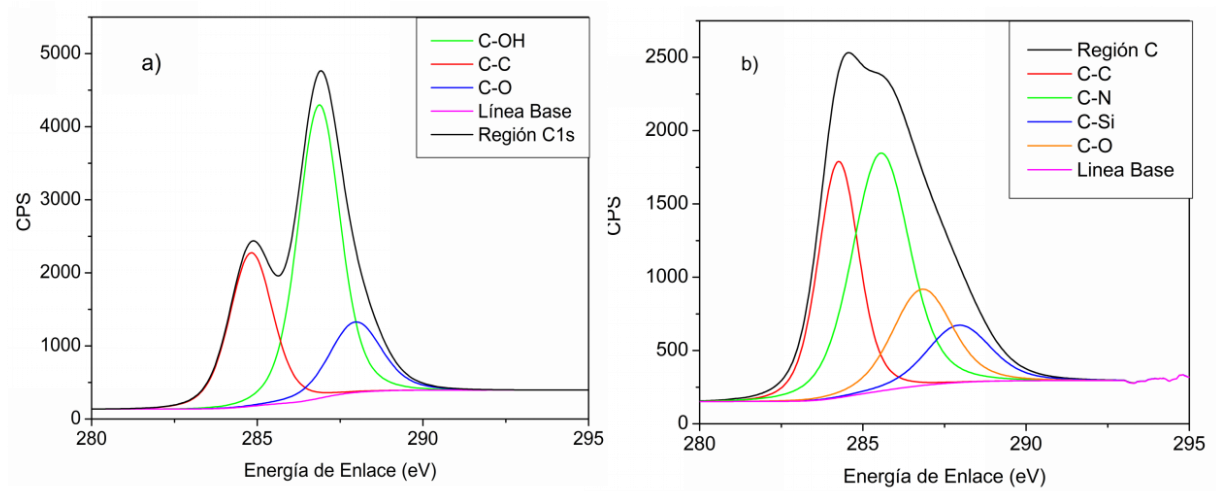


Figura 20. Deconvolución de la señal obtenida para el carbono 1s del a) óxido de grafeno, b) rGO24@(C)Aptes.

Tabla 9. Señales obtenidas en la devonvolución de la región C1s para el Óxido de Grafeno y el compuesto rGO@Aptes sintetizado.

Óxido de Grafeno		rGO@Aptes	
Señal (eV)	Enlaces	Señal (eV)	Enlaces
284,8	C-C	284,6	C-C
286,9	C-OH / C-O-C	285,6	C-N
288,2	O-C=O	286,9	C-O
		287,8	C-Si

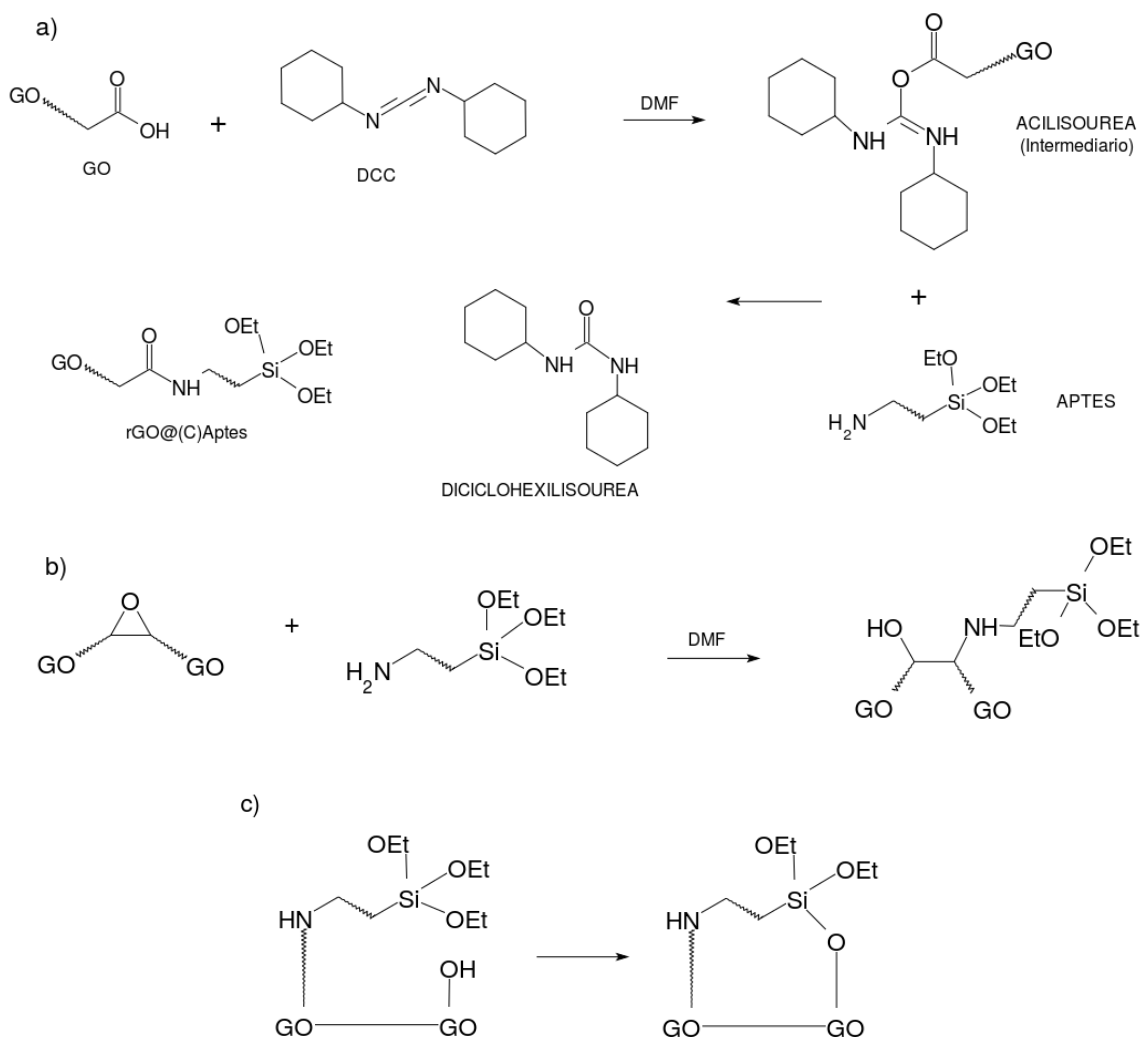


Figura 22. Esquema de reacciones en funcionalización del óxido de grafeno a) grupos carboxilos, b) grupos epóxido, c) hidrólisis del Aptes.

4.3 Preparación, aplicación y caracterización de las resinas

4.3.1 Preparación de la resina y la superficie de aplicación La figura 23 muestra el procedimiento seguido en la preparación de la resina y superficie de aplicación. La figura 23-a muestra el montaje para la agitación e incorporación de cada uno de los componentes de la

resina (base, catalizador y solvente), en la figura 23-b se observa la superficie previamente pulida inmersa en acetona en un baño de ultrasonido y la figura 23-c muestra la pistola de aplicación de la resina sobre la superficie.

En el caso de las resinas adicionadas se seleccionaron los compositos sintetizados por medio de la reacción catalizada (rGO24h@(c)Aptes y rGO48h@(c)Aptes) debido a su mayor grado de funcionalización y se prepararon de acuerdo a lo descrito en la sección 3.2.1.



Figura 23. Imágenes relacionadas con la preparación de la resina y superficie de aplicación.

4.3.2 Caracterización de las resinas obtenidas

4.3.2.1 Propiedades físicas La figura 24 muestra el resultado final de la aplicación de las resinas modificadas y sin modificar, donde se destaca una variación a vista en el acabado de la misma. La figura 24-a muestra la resina sin reforzar con su acabado mate descrito en la ficha técnica, mientras que la resina adicionada cambia tenuemente su coloración y acabado a simple vista figura 24-b. Además, la figura 25 muestra fotografías con un microscopio óptico de las superficies de trabajo.

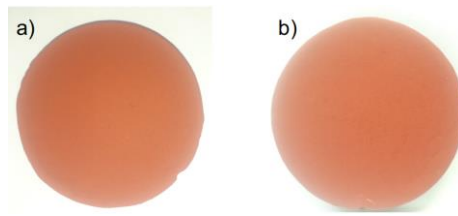


Figura 24. Variación en el acabado de las resinas a) sin composito y b) con composito.



Figura 25. Microscopía óptica de las superficies a analizar a) Resina sin composito, b) Resina con composito rGO24@(C)Aptes, c) Resina con composito rGO48@(C)Aptes.

Se realizó un barrido en el rango UV-Vis midiendo la reflectancia difusa del material para analizar cualquier posible cambio en el color real de la resina modificada debido a la adición del composito. La figura 26 corresponde al espectro obtenido sin mostrar grandes variaciones en cuando a corrimientos batocrómicos o efectos hipsocrómicos. Sin embargo, la intensidad del espectro en el máximo de reflectancia (740nm) varía para cada una de las muestras, siendo mayor para la resina sin modificar y disminuyendo en los espectros de las resinas reforzadas, de esta forma se puede explicar el leve cambio de coloración de las resinas ya que estas se modifican tanto interna como superficialmente al incorporarse el nuevo componente y por tanto la interacción de esta con la radiación electromagnética también se ve afectada.

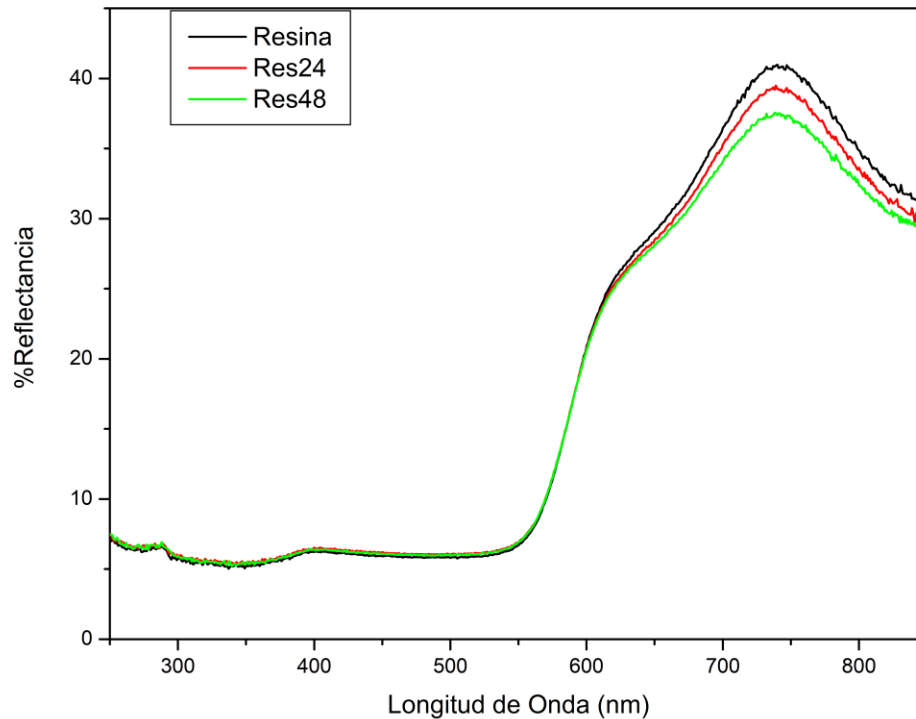


Figura 26. Espectros de reflectancia difusa para las resinas con adición y sin adición.

4.3.2.2. Espectroscopía rango Infrarrojo La figura 27 muestra los espectros en el rango infrarrojo de las respectivas resinas con y sin el adición del compuesto rGO@Aptes en la cual se observan las vibraciones de los grupos funcionales característicos esperados de una resina de tipo epóxico. Como se mostró inicialmente en la figura 5, en la red polimérica están presentes grupos hidroxilos y grupos aromáticos provenientes de la base epóxico y cadenas alifáticas junto con aminas secundarias y terciarias provenientes del catalizador usado, grupos orgánicos que se presentan en la tabla 9. Como se observa en la figura 16, no se presentó un cambio aparente por la adición del compuesto debido a la baja proporción añadida (0,5%) y porque en algunos grupos funcionales las vibraciones son idénticas.

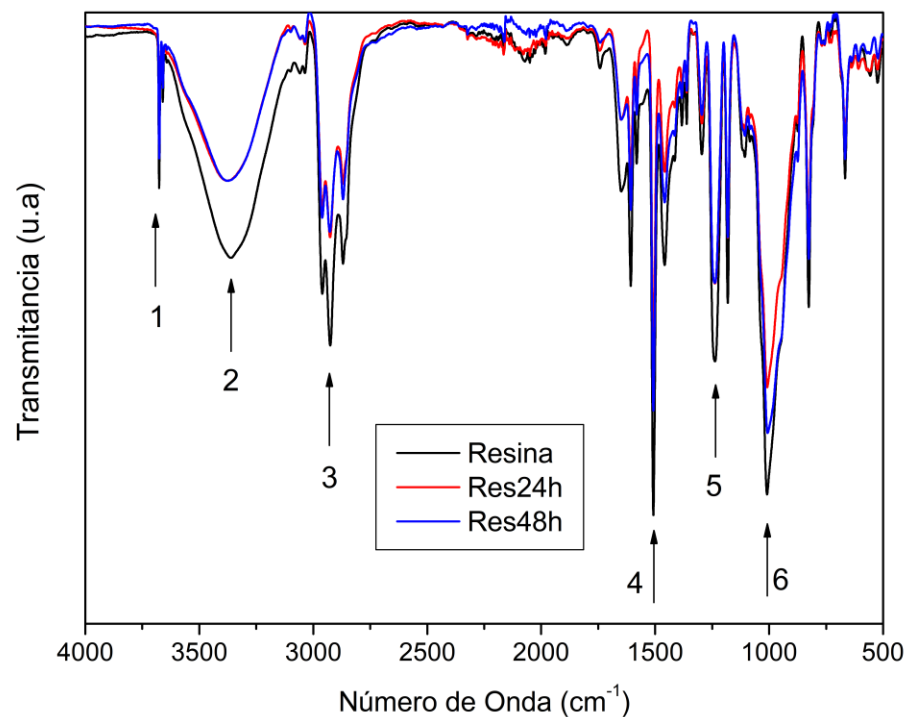


Figura 27. Espectros FT-IR para las resinas adicionadas y sin adicionar.

Tabla 9. Asignaciones obtenidas para las vibraciones encontradas en las resinas.

Señal	Número de Onda (cm ⁻¹)	Asignación
1	3675	ν N-H
2	3360	ν -O-H
3	2920	ν -CH ₂ - / -CH ₃
4	1509	δ -C=C-
5	1240	δ C-N-H
6	1010	δ -C-OH

4.3.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) La figura 28 muestra los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico realizado a las muestras de resina, resina + rGO24h@(c)Aptes y resina + rGO48h@(c)Aptes. En esta se observan dos pasos de pérdidas de masa, el primero de ellos asociado a moléculas de agua y solvente atrapado en la red polimérica y el segundo a la deformación de la red. Pese a que la temperatura de las pérdidas de masa relativa ilustradas en la tabla 10 mostraron una disminución con la resina adicionada del composito rGO24@(C)Aptes se destaca que siguieron la misma ruta de descomposición térmica, sin afectarse, de forma negativa con la adición de los compositos. Adicionalmente la masa residual fue superior al 50% al finalizar la medición sobre los 800 °C. También se observa que en la gráfica de la primera derivada la temperatura crítica de la resina adicionada con rGO24h@Aptes fue ligeramente menor que la resina sin adicionado y la adicionada con rGO48h@Aptes factor que se puede atribuir a posibles fallas en la dispersión del material sobre la resina (Ammar, et al, 2016).

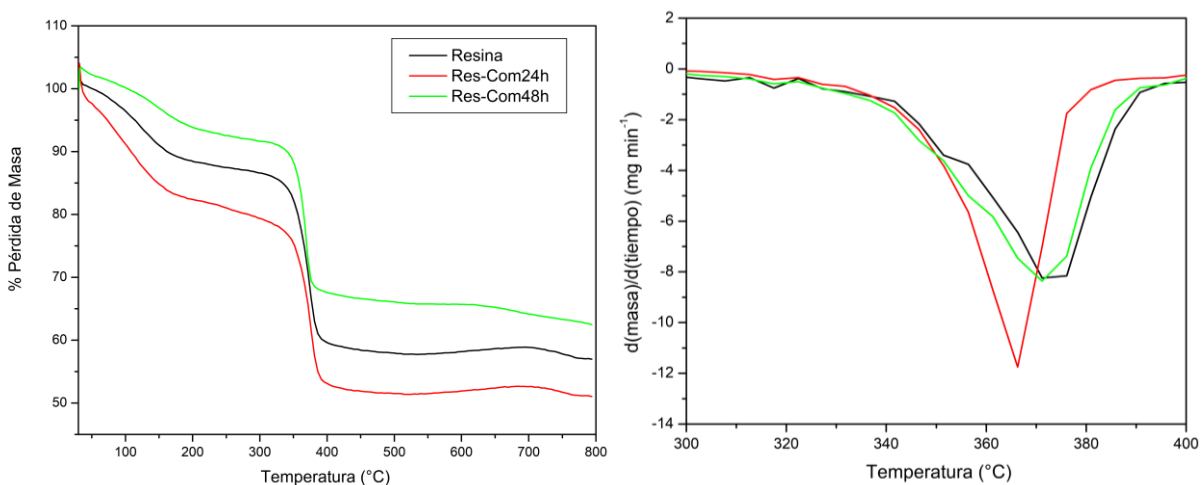


Figura 28. Diagramas del análisis termogravimétrico de cada una de las resinas.

Tabla 10. Temperaturas correspondientes a las pérdidas de masa.

Muestra	T_{10%}	T_{20%}	T_{30%}	T_{40%}
Resina	160	356	375	396
Resina + rGO24h@Aptes	109	282	361	373
Resina + rGO48h@Aptes	336	365	378	-

Tabla 11. Temperatura crítica de las resinas preparadas.

Muestra	Temperatura crítica (°C)
Resina	373
Resina + rGO24h@(c)Aptes	366
Resina + rGO48h@(c)Aptes	371

4.4 Evaluación de las propiedades anticorrosivas

4.4.1 Determinación de la interacción Agua-Superficie: La determinación del ángulo de contacto se realizó por triplicado como se muestra en la tabla 12. reportándose también su valor promedio. La figura 29 muestra las fotografías de cada una de las mediciones para las superficies de la a) resina sin adicionado y con la b) adición del composito rGO24h@(c)Aptes y c) rGO48h@(c)Aptes donde se evidenció que, en este último, el ángulo de contacto disminuye mínimamente haciendo una superficie un poco más hidrofílica que la resina comercial.

Tabla 12. Ángulos de contacto medidos para las superficies.

Muestra	θ_1	θ_2	θ_3	θ_{Prom}
Resina	79,4	80,3	80,9	80,2
Resina + rGO24@(c)Aptes	74,6	75,3	78,0	75,9
Resina + rGO48@(c)Aptes	75,1	76,9	77,7	76,5

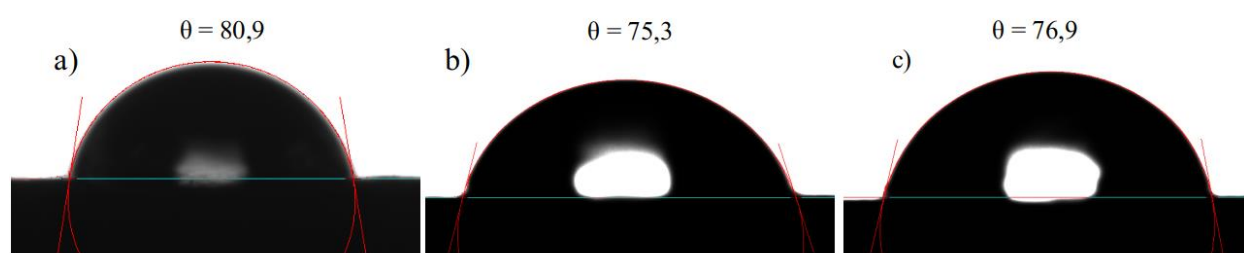


Figura 29. Fotografías tomadas en la medición del ángulo de contacto. a) Resina b) Resina + rGO24@(c)Aptes c) Resina + rGO48@(c)Aptes.

4.4.2 Determinación de la tasa de Corrosión y constantes termodinámicas Para la determinación de la tasa de corrosión se siguió la metodología planteada por Boumhara y Derfouf (Boumhara et al, 2018 & Derfouf, et al, 2019). en donde una superficie se expone a una solución de HCl de concentración 1,0 M por un determinado intervalo de tiempo como indica la ecuación 4. La figura 30 muestra las pérdidas de masa generadas por el medio ácido en función del tiempo, donde se observa que el aumento de temperatura aumenta la pérdida de masa considerablemente en la resina sin reforzar en comparación de las resinas reforzadas cuya

máxima pérdida fue de 32 mg a 55°C y después de 22 horas de inmersión, en comparación de los 89 mg perdidos a la misma temperatura por la resina comercial, evidenciándose una mayor protección debida por el reforzamiento de la resina.

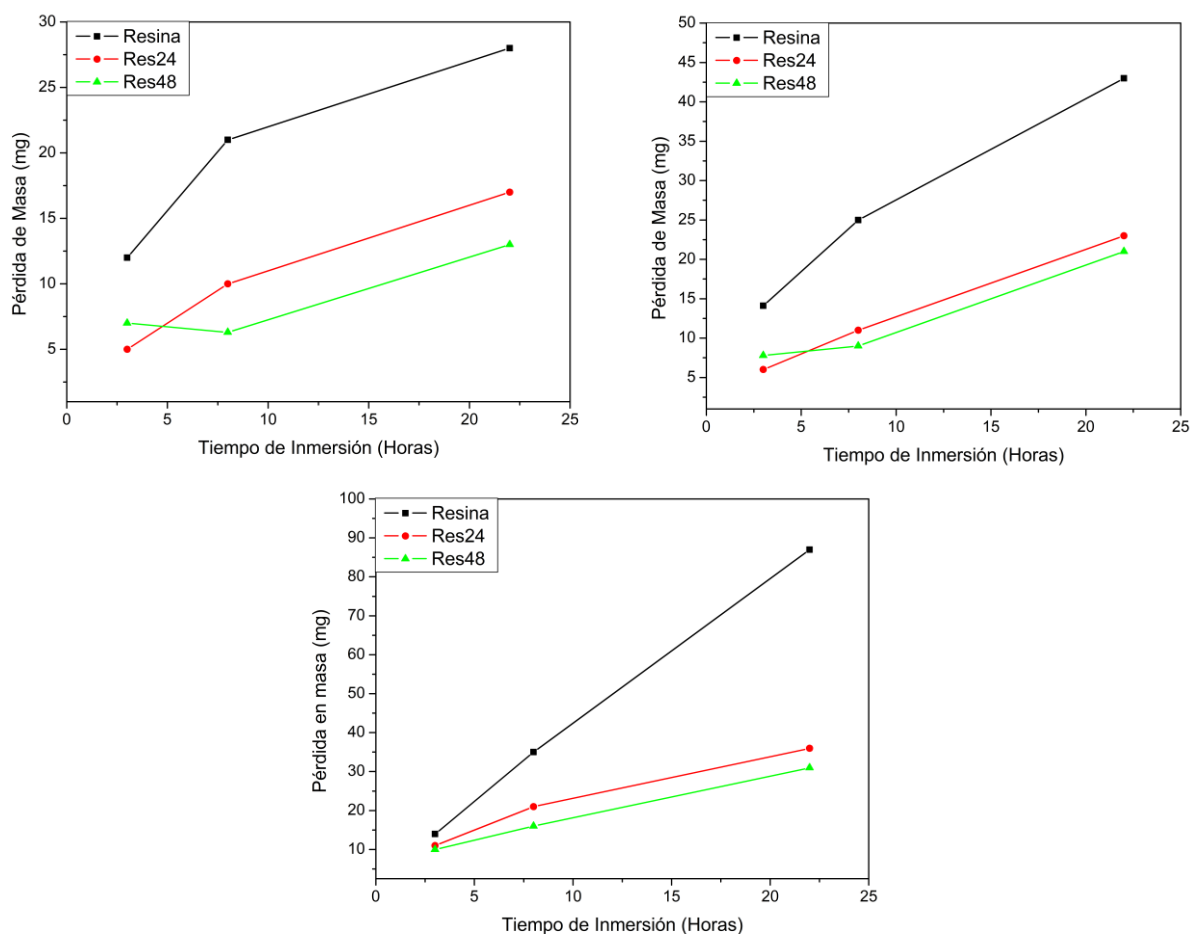
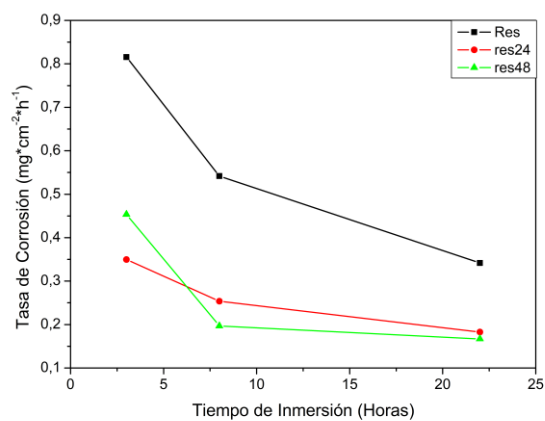
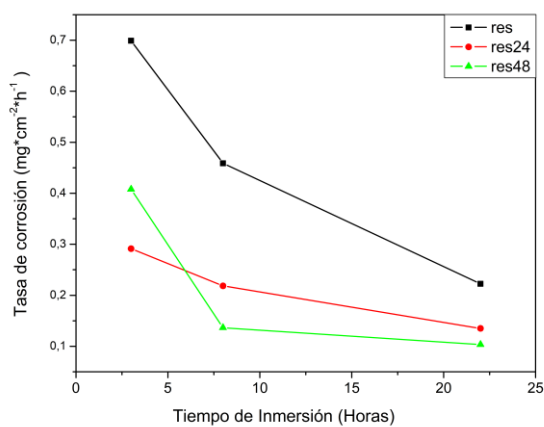


Figura 30. Pérdidas de masa medidas a a) 25°C, b) 40°C y c) 55°C medidos durante diferentes tiempos de inmersión ácida.

Con las pérdidas de masa se determinó la tasa de corrosión como se resume en la tabla 13 para las diferentes temperaturas y diferentes tiempos de inmersión. Mientras que la figura 30 muestra las gráficas correspondientes.

Tabla 13. Tasa de corrosión para las diferentes resinas adicionadas y sin adición.

Tiempo de inmersión	Tasa de Corrosión (mg*cm ⁻² *h ⁻¹) T=25°C			Tasa de Corrosión (mg*cm ⁻² *h ⁻¹) T=40°C			Tasa de Corrosión (mg*cm ⁻² *h ⁻¹) T=55°C		
	Resina	Res24	Res48	Resina	Res24	Res48	Resina	Res24	Res48
	3	0,699	0,291	0,408	0,816	0,350	0,453	0,816	0,641
8	0,459	0,218	0,136	0,542	0,254	0,200	0,765	0,459	0,350
22	0,222	0,135	0,103	0,342	0,183	0,167	0,691	0,286	0,246



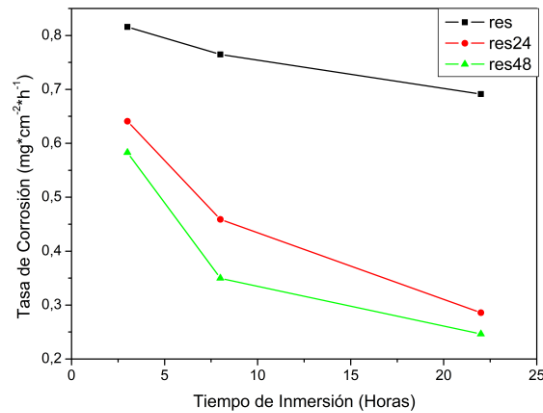


Figura 31. Tasa de corrosión para temperaturas de a) 25°C, b) 40°C y 55°C.

Con la tasa de corrosión se modelaron dos ecuaciones de tipo Arrhenius que permitieron la determinación de factores termodinámicos como la energía de activación (E_a) del proceso de corrosión, la entalpía de formación (ΔH_{corr}) y la entropía del mismo (ΔS_{corr}) siguiendo las ecuaciones 6 y 7 de la figura 32 y 33 en las cuales un proceso de linealización permitió extraer los valores termodinámicos mencionados.

Donde T_{corr} equivale a la tasa de corrosión, A es un factor pre-exponencial de Arrhenius, R es la constante de estado, T es la temperatura del proceso en Kelvin, N es el número de Avogadro y h es la constante de Planck.

$$\begin{aligned}
 T_{corr} &= A e^{(-Ea/RT)} \\
 \ln(T_{corr}) &= \ln\left(A * e^{(-Ea/RT)}\right) \\
 \ln(T_{corr}) &= \ln(A) + \ln\left(e^{(-Ea/RT)}\right) \\
 \ln(T_{corr}) &= \ln(A) - \left(\frac{Ea}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)
 \end{aligned}$$

Figura 32. Linealización de una ecuación de tipo Arrhenius en términos de la tasa de corrosión.

$$\begin{aligned}
 T_{corr} &= \left(\frac{RT}{Nh}\right) e^{(\Delta S/R)} e^{(-\Delta H/RT)} \\
 \frac{T_{corr}}{T} &= \left(\frac{R}{Nh}\right) e^{(\Delta S/R)} e^{(-\Delta H/RT)} \\
 \ln\left(\frac{T_{corr}}{T}\right) &= \ln\left[\left(\frac{R}{Nh}\right) e^{(\Delta S/R)} e^{(-\Delta H/RT)}\right] \\
 \ln\left(\frac{T_{corr}}{T}\right) &= \ln\left[\left(\frac{R}{Nh}\right)\right] + \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)
 \end{aligned}$$

Figura 33. Linealización de la ecuación del estado de transición en términos de la tasa de corrosión y temperatura.

Con los datos de la tabla 13 se graficó y se realizó una regresión lineal simple para obtener los valores termodinámicos. La gráfica 34 muestra las regresiones para obtener las diferentes energías de activación y la tabla 14 resume dichos valores,

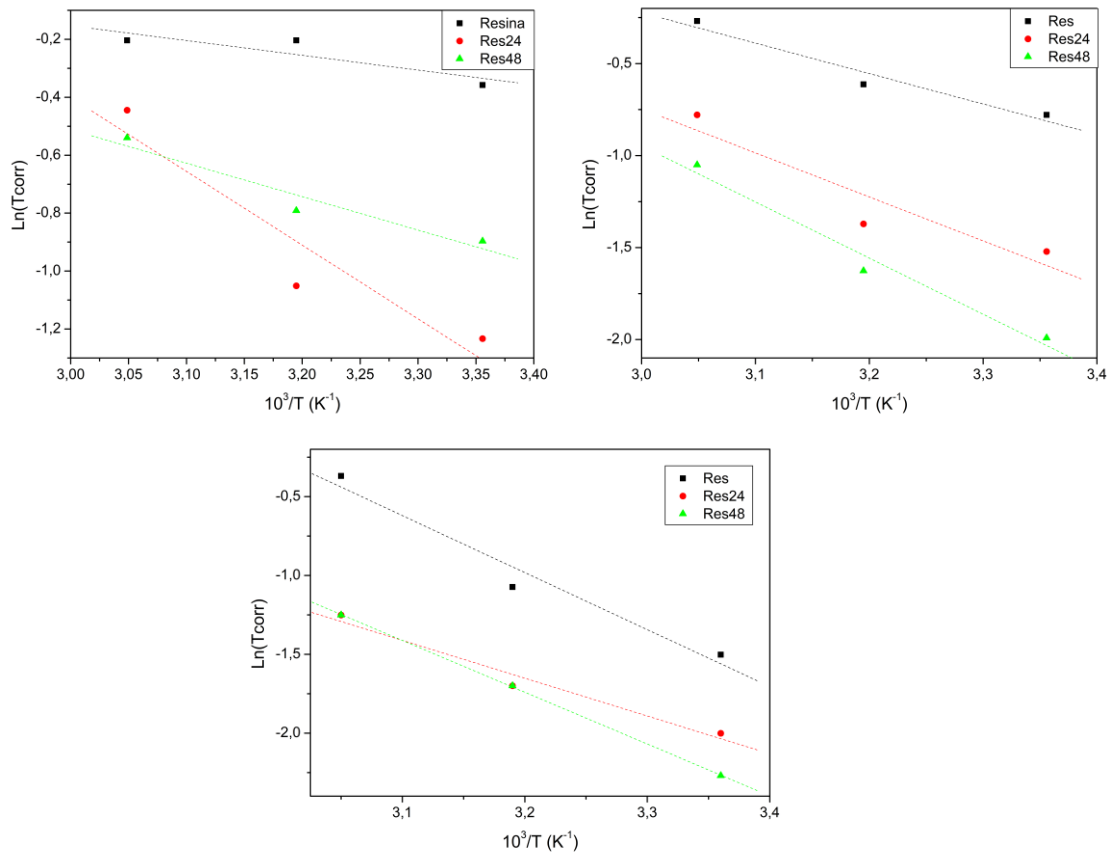


Figura 34. Regresiones lineales ecuación Arrhenius para a) 3 horas, b) 8 horas, c) 22 horas de inmersión ácida.

Tabla 14. Energía de activación del proceso de corrosión para los diferentes tiempos de inmersión.

Muestra	Energía de Activación (KJ*mol ⁻¹)		
	3 Horas	8 Horas	22 Horas
Resina	4,24	13,75	30,07
Resina + rGO24@Aptes	21,16	19,89	19,94
Resina + rGO24@Aptes	9,59	25,35	27,34

En la figura 35 y tabla 15 se muestran las gráficas para la ecuación del estado de transición con las cuales se determinan las entalpías y entropías del proceso.

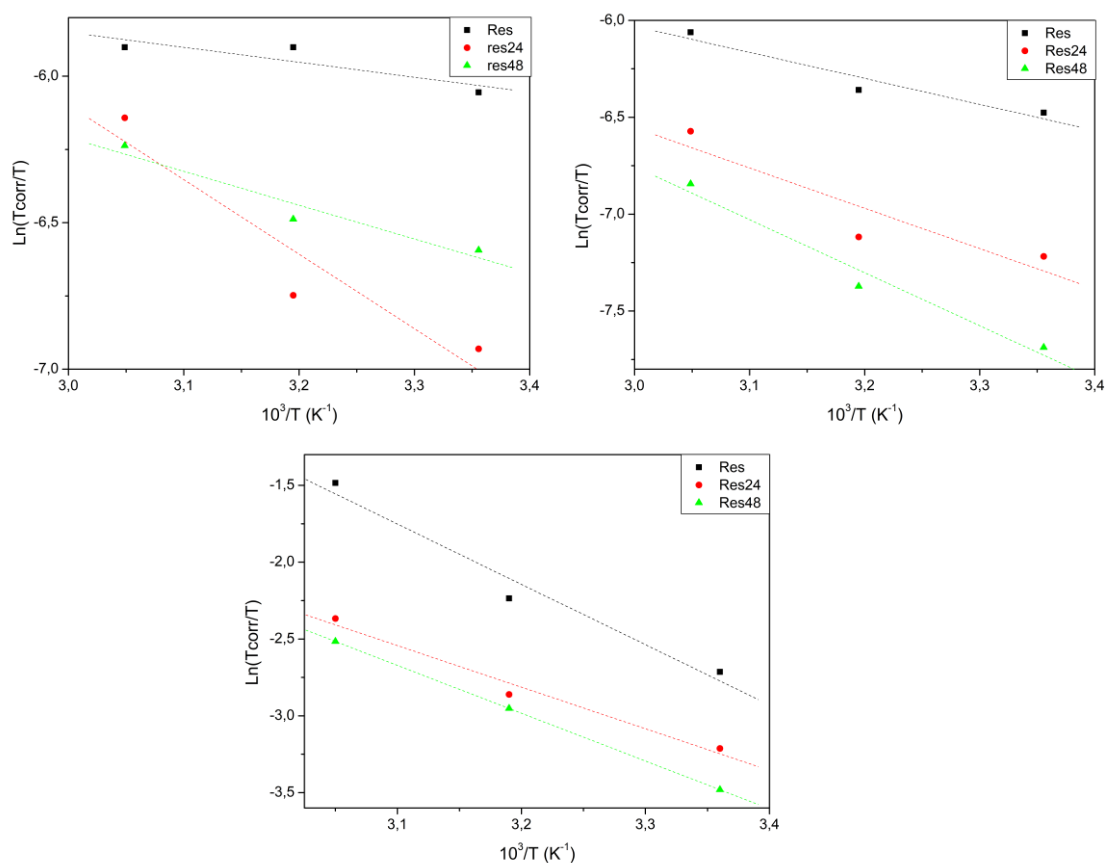


Figura 35. Linealización de ecuación del estado de transición para las diferentes resinas en a) 3 horas, b) 8 horas y c) 22 horas de inmersión.

Tabla 15. Entalpías y Entropías de activación del proceso de corrosión en diferentes tiempos de inmersión ácida.

Muestra	3 Horas		8 Horas		22 Horas	
	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS
Resina	4,24	-	11,15	1,19	32,64	1,60
Resina + rGO24@Aptes	21,16	-	17,29	1,90	22,50	2,15
Resina + rGO48@Aptes	9,59	-	22,75	2,68	25,88	2,02

La modificación del tiempo de inmersión ácida a la cual fueron expuestas las diferentes resinas evidencio la espontaneidad del proceso de corrosión mostrado en la ecuación (2) en la cual el proceso inició con una energía de activación baja para la resina sin adicionado notándose un aumento considerable en las adicionadas. Al aumentar el tiempo de exposición se observó un comportamiento estable casi constante de esta energía de activación para las resinas adicionadas, lo cual reflejó una capacidad protectora para la adicionada con el composito de 24 horas (rGO24@Aptes) que no se evidenció en la adicionada por el composito de 48 horas (rGO48@Aptes) asumido principalmente a una dispersión incompleta del material en el ensayo realizado (Soltani, et al, 2012). Además se observó que la Energía de activación del proceso se debió principalmente a factores de entalpía de formación de corrosión en donde según la tabla 15 en un tiempo de inmersión de 3 horas el aporte de entropía es despreciable hasta la tercera cifra decimal, caso contrario cuando se aumentó el tiempo de inmersión mediante el cual la entropía del proceso comenzó a aumentar, debido principalmente a la absorción del medio por parte del recubrimiento como reporta (Boumhara, et al, 2018) este incremento se puede atribuir al cambio de entropía que sufre el medio por la disolución del recubrimiento y la absorción de moléculas de agua en la superficie del acero.

En las figuras 36 y 37 se muestran fotografías de los recubrimientos antes, durante y al finalizar el proceso de corrosión bajo inmersión ácida. Destacando posibles errores evidenciados en los datos de entalpía y entropía (tabla 15) en el proceso de 22 horas de inmersión, debido al desprendimiento del recubrimiento introduciendo errores en la medición del procedimiento.

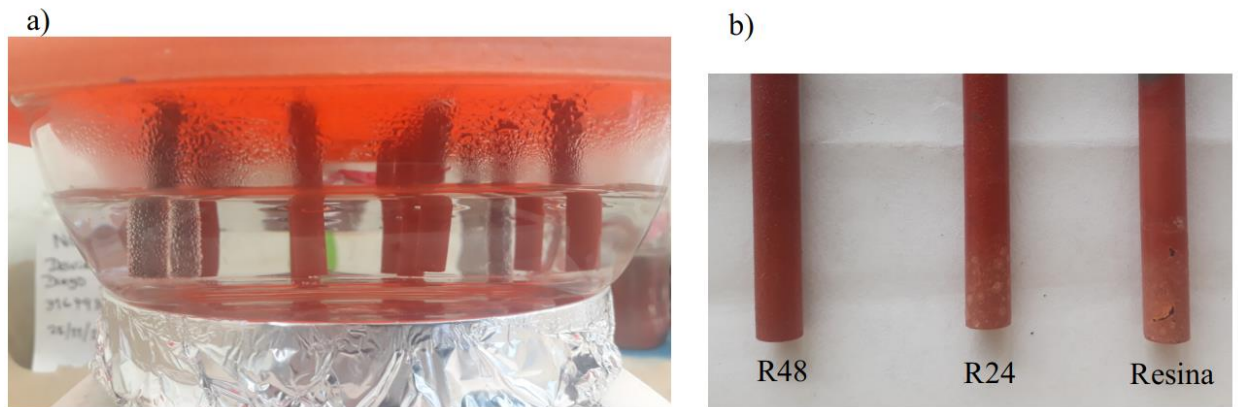


Figura 36. a) Sistema de inmersión ácida b) Finalización del proceso de inmersión ácida a 55°C durante 22 horas.

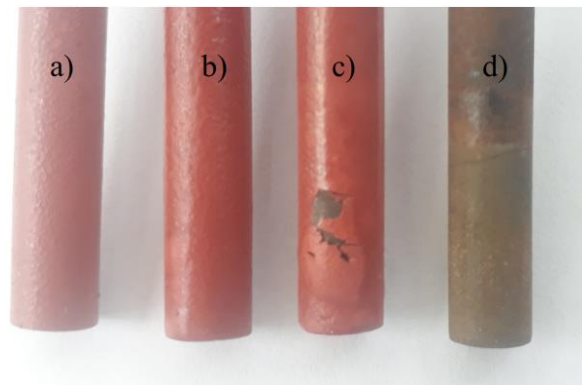


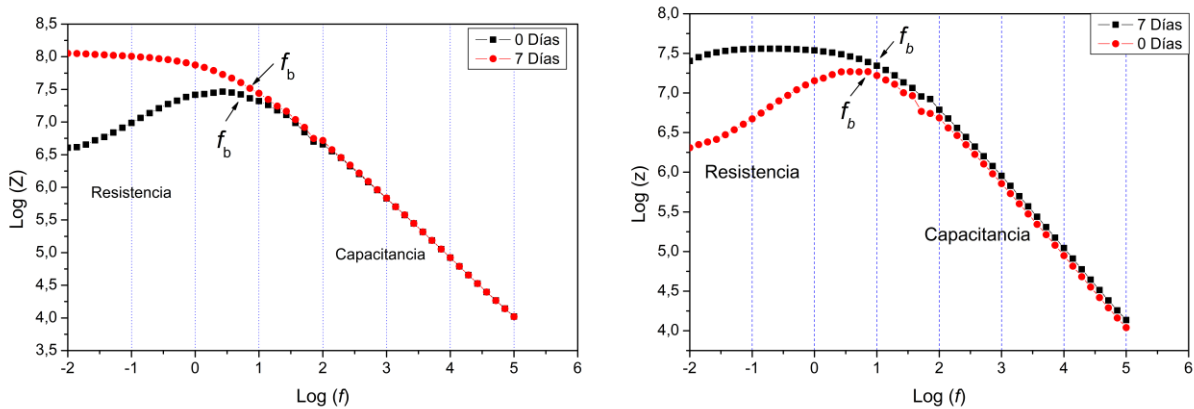
Figura 37. Comparación en el grupo de estudio: Acero-resinas adicionadas (a y b), acero-resina comercial (c) y Control acero sin recubrir (d).

4.4.3. Determinación de la impedancia electroquímica: La determinación de la impedancia se realizó con el fin de conocer el comportamiento del recubrimiento en función de componentes eléctricas a través del tiempo. Se usó un montaje de celda electroquímica como se muestra en la figura 38, donde el electrodo de trabajo fue acero al carbón tipo 1020 proveído por la compañía general de aceros recubierto con las resinas preparadas adicionadas y sin adicionar. La solución

electrolítica usada correspondió a NaCl a una concentración 3,5% y las mediciones se realizaron con un electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl y como contraelectrodo un electrodo de grafito. La figura 39. muestra las gráficas de Bode obtenidas para a) resina comercial, b) resina adicionada rGO24@Aptes y c) rGO48@Aptes, realizadas en 0 y 7 días.



Figura 38. Montaje experimental de la celda electroquímica usada.



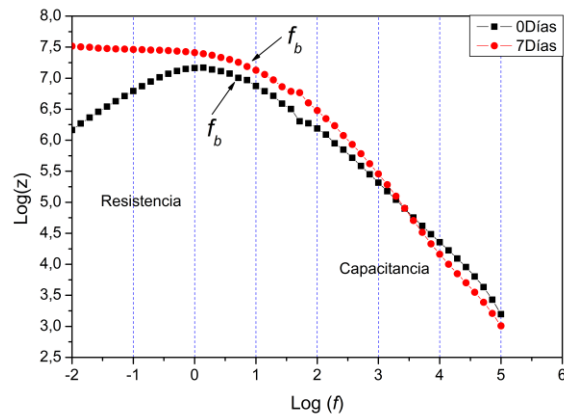


Figura 39. Gráficas de Bode para las resinas preparadas.

En las gráficas de Bode se observa que las mediciones realizadas el mismo día de montaje de la celda presentaron un aumento de la impedancia a bajas frecuencias, debido a una falta de estabilización del sistema recubrimiento-electrolito, que dejó de evidenciarse cuando se realizó la medición 7 días después, en estas los valores de impedancias se estabilizaron en el rango bajo de frecuencias fijándose así el rango resistivo del recubrimiento hasta alcanzar la frecuencia de rompimiento (break frequency) f_b en donde cambia el comportamiento resistivo a uno capacitivo del recubrimiento aplicado. La tabla 17 muestra las frecuencias obtenidas para las diferentes mediciones, se evidencia que la resina de tipo comercial después de la estabilización redujo su frecuencia aumentando el dominio capacitivo mientras que las resinas adicionadas aumentaron su frecuencia reduciéndolo. En el caso de la resina adicionada con el compuesto rGO48@Aptes se presentó el valor mas bajo de frecuencia pero hubo un aumento considerable en su frecuencia al pasar los 7 días. La resina adicionada con rGO24@Aptes presentó por el contrario los mayores valores de frecuencia implicando un menor rango de capacitancia, pero al transcurrir los días de contacto con la solución su valor no varió considerablemente implicando

un rechazo al electrolito. Como lo indica Ramezanzadeh (Ramezanzadeh, et al, 2016) los desplazamientos hacia rangos mayores de frecuencia indican el paso de los electrolitos a través del recubrimiento, en el caso de las resinas adicionadas se facilita un poco por el leve aumento de mojabilidad evidenciado en las pruebas de ángulo de contacto. Mientras que las diferencias entre las resinas adicionadas confirmaron lo mostrado inicialmente en las pruebas gravimétricas en donde el composito de rGO24@Aptes mostró aportar un efecto positivo en la vida útil de la resina al igual que rGO48@Aptes.

Tabla 17. Frecuencias de rompimiento para las resinas adicionadas y sin adiconar.

Muestra	Frecuencia de Rompimiento (Hz)	
	0 Días	7 Días
Resina	6,92	3,89
Resina + rGO24@Aptes	7,76	9,77
Resina + rGO48@Aptes	5,24	7,08

5. Conclusiones

Se sintetizó el óxido de grafeno de dos tiempos de oxidación mediante el método de Hummers modificado desarrollado en el grupo de investigación LEAM, donde se mostró la aparición de grupos oxigenados y se comprobó que aun mayor tiempo de oxidación se aumenta el grado de oxidación del material.

Se obtuvo el material composito rGO@Aptes con un mayor grado de funcionalización al reportado en la literatura (5,7 en %N), evidenciándose la formación de enlaces covalentes entre el óxido de grafeno y el Nitrógeno proveniente del Aptes.

Los resultados muestran modificaciones en las propiedades físicas de las resinas reforzadas con respecto a la resina comercial como un pequeño aumento en la mojabilidad de la superficie cuando se pone en contacto con agua y una disminución en la reflectancia del color rojo propio de los pigmentos de la resina base.

Se mostraron mejoras en la capacidad de protección a la corrosión por parte de las resinas reforzadas evidenciadas en los ensayos gravimétricos, donde las constantes termodinámicas calculadas aumentan en las resinas reforzadas produciendo un aparente aumento en la vida útil de la resina aplicada reforzada, además del comportamiento resistivo y capacitivo mostrado en las pruebas electroquímicas.

6. Recomendaciones

Determinar la concentración óptima para el reforzamiento de la resina de tipo comercial donde se encuentren las mejores propiedades anticorrosivas sin afectar las demás propiedades físicas y químicas.

Realizar pruebas electroquímicas en un mayor intervalo de tiempo para determinar el comportamiento de las resinas reforzadas después de un desgaste prolongado como recubrimientos.

Mejorar la repetibilidad de los ensayos gravimétricos incluyendo más puntos de temperatura para mejorar las aproximaciones realizadas o realizar ensayos de polarización lineal para determinar las constantes obtenidas por el método gravimétrico.

Determinar las propiedades mecánicas del recubrimiento, tales como abrasión, adherencia, resistencia al impacto y porosidad, evaluando así de forma completa el efecto que tiene el composito como refuerzo de la resina.

Referencias Bibliográficas

- Ammar, S., Ramesh, K., Vengadaesvaran, B., Ramesh, S., & Arof, A. K. (2016). Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles. *Progress in Organic Coatings*, 92, 54–65.
- Bayram, T. C., Orbey, N., Adhikari, R. Y., & Tuominen, M. (2015). FP-based formulations as protective coatings in oil/gas pipelines. *Progress in Organic Coatings*, 88, 54–63.
- Bermejo, D. (1988). *Introducción a la espectroscopía Raman*. Washington, D.C. USA.
- Betts, A. J., & Boulton, L. H. (1993). Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling, and mitigation. *British Corrosion Journal*, 28(4), 279–296.
- Boumhara, K., Harhar, H., Tabyaoui, M., Bellaouchou, A., Guenbour, A., & Zarrouk, A. (2018). Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ Solution by Artemisia herba-alba Oil. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5(1).
- British Petroleum [BP] (2019). *Statistical Review of World Energy*. London, UK. Recuperado de <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>

- Costa Milan, David. (2016). Experimental study of electronic transport in single molecular contacts and surface modification via STM.
- Derfouf, H., Harek, Y., Larabi, L., Basirun, W. J., & Ladan, M. (2019). Corrosion inhibition activity of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid medium using Hammada scoparia extract: gravimetric and electrochemical study. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(8), 808–833.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228–240.
- Dreyer, D. R., Todd, A. D., & Bielawski, C. W. (2014). Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5288.
- Griffiths, P. & Haseetha, J. (2007). *Fourier transform infrared spectrometry*. Hoboken, N.J:Wiley-Interscience.
- Gu, J., Yang, X., Lv, Z., Li, N., Liang, C., & Zhang, Q. (2016). Functionalized graphite nanoplatelets/epoxy resin nanocomposites with high thermal conductivity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 92, 15–22.
- Hamwi, A., & Marchand, V. (1996). Some chemical and electrochemical properties of graphite oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(6–8), 867–872.

- Hermanson, G. T. (2013). Zero-Length Crosslinkers. En *Bioconjugate Techniques* (pp. 259–273).
- Herrera, N. (2016). Remoción de cromo y plomo empleando óxido de grafeno como adsorbente. Trabajo de grado Química. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. p 61.
- Konno, H. (2016). X-ray Photoelectron Spectroscopy. En *Materials Science and Engineering of Carbon* (pp. 153–171).
- Lasia, A. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*, New York, USA: Springer.
- Li, R.-Z., Peng, R., Kihm, K. D., Bai, S., Bridges, D., Tumuluri, U., ... Hu, A. (2016). High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using in situ femtolaser-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes. *Energy & Environmental Science*, 9(4), 1458–1467.
- Lin, Y., Jin, J., & Song, M. (2011). Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide. *J. Mater. Chem.*, 21(10), 3455–3461.
- Mallakpour, S., Abdolmaleki, A., & Borandeh, S. (2014). Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids. *Applied Surface Science*, 307, 533–542.

May, C. (1988). *Epoxy resins : chemistry and technology*. New York: M. Dekker.

Mo, M., Zhao, W., Chen, Z., Yu, Q., Zeng, Z., Wu, X., & Xue, Q. (2015). Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets. *RSC Advances*, 5(70), 56486–56497.

Moon, J. H., Shin, J. W., Kim, S. Y., & Park, J. W. (1996). Formation of Uniform Aminosilane Thin Layers: An Imine Formation To Measure Relative Surface Density of the Amine Group. *Langmuir*, 12(20), 4621–4624.

Morcillo, M., de la Fuente, D., Díaz, I., & Cano, H. (2011). Corrosión atmosférica del acero suave. *Revista de Metalurgia*, 47(5), 426-444.

Ogata, M., Kinjo, N., & Kawata, T. (1993). Effects of crosslinking on physical properties of phenol–formaldehyde novolac cured epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 48(4), 583–601.

Omrani, A., Simon, L. C., & Rostami, A. A. (2009). The effects of alumina nanoparticle on the properties of an epoxy resin system. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 145–150.

- Novoselov K, Geim, A, Morosov, S, Jiang, D. (2004). Electric field in atomically thin carbon films. *Science* (80-)306: 666–669.
- 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.
- Ramezanzadeh, B., Ahmadi, A., & Mahdavian, M. (2016). Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets. *Corrosion Science*, 109, 182–205.
- Skoog, D., West, D., Holler, F. & Crouch, S. (2014). *Fundamentals of analytical chemistry*. Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning.
- Soltani, N., Tavakkoli, N., Khayatkashani, M., Jalali, M. R., & Mosavizade, A. (2012). Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves. *Corrosion Science*, 62, 122–135.
- Southall, N. T., Dill, K. A., & Haymet, A. D. J. (2002). A View of the Hydrophobic Effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(3), 521–533.

- 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.
- Xue, G., Zhang, B., Xing, J., Sun, M., Zhang, X., Li, J., ... Liu, C. (2019). A facile approach to synthesize in situ functionalized graphene oxide/epoxy resin nanocomposites: mechanical and thermal properties. *Journal of Materials Science*, 54(22), 13973–13989.
- Yuan, Y., & Lee, T. R. (2013). Contact Angle and Wetting Properties. En *Surface Science Techniques* (pp. 3–34).
- Zhu, G., Cui, X., Zhang, Y., Chen, S., Dong, M., Liu, H., ... Guo, Z. (2019). Poly (vinyl butyral)/Graphene oxide/poly (methylhydrosiloxane) nanocomposite coating for improved aluminum alloy anticorrosion. *Polymer*, 172, 415–422.
- Zhu, K., li, X., Wang, H., Li, J., & Fei, G. (2016). Electrochemical and anti-corrosion behaviors of water dispersible graphene/acrylic modified alkyd resin latex composites coated carbon steel. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(11).