

DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTICORROSIVA DE PELÍCULAS
FORMADAS POR COMPOSITES DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y
POLIURETANO COMERCIAL SOBRE ACEROS AL CARBÓN

Jose Fernando Lozano Duran

Trabajo de Grado para Optar el título de Químico

Director

Dr. Enrique Mejía Ospino

Ph D. Ciencias Químicas

Codirector

Nelson Gutiérrez Niño

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2020

Tabla de Contenido

Introducción	9
1. Objetivos	12
1.1 Objetivo General	12
1.2 Objetivos Específicos.....	12
2. Marco referencial	13
2.1. Materiales Grafíticos.....	13
2.2. Grafeno.	14
2.2.1. Óxido de Grafeno Reducido.	14
2.3. Revestimientos Anticorrosivos	15
2.3.1. Resinas de poliuretanos.....	16
2.4. Técnicas de Caracterización	19
2.4.1. Espectroscopía Infrarroja	19
2.4.2. Espectroscopía Raman	19
2.4.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS).....	20
2.4.4. Análisis Termogravimétrico	20
2.4.5. SEM-EDS	20
2.5. Electroquímica y corrosión.....	21
2.5.1 Pasivación	23
2.6. Cinética, polarización y velocidad de corrosión.....	23
2.6.1. Polarización.....	23
2.6.2. Velocidad de Corrosión	24
2.7. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	25
2.8. Materiales Grafíticos como Aditivos para Recubrimientos.....	28
3. Métodos.....	29
3.1. Síntesis y caracterización de GO y rGO.	29
3.1.1. Síntesis del óxido de Grafeno	29
3.1.2. Reducción del GO:.....	29

3.1.3 Caracterización	31
3.2 Preparación, aplicación y caracterización del recubrimiento PU-rGO	32
3.2.1. Preparación del recubrimiento de Poliuretano PU.....	32
3.2.2. Preparación del composite PU-rGO.....	32
3.2.3. Preparación de la superficie de aplicación.....	33
3.2.4 Aplicación de los recubrimientos.....	33
3.3. Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos	33
3.3.1. Determinación gravimétrica de las propiedades anticorrosivas.....	33
3.3.2. Determinación electroquímica de las propiedades anticorrosivas	34
4. Resultados y discusión.....	35
4.1. Síntesis y caracterización de GO y rGO	35
4.1.1. Síntesis de GO y rGO	35
4.2. Síntesis y caracterización del composite PU-rGO	42
4.2.1. Caracterización por espectroscopía IR.....	42
4.2.2. Caracterización por espectroscopía Raman	44
4.2.3. Caracterización por TGA.....	45
4.2.4. Caracterización por SEM-EDS	47
4.3. Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los revestimientos aplicados.....	49
4.3.1. Determinación de las propiedades anticorrosivas método gravimétrico	49
4.3.2. Determinación de las propiedades anticorrosivas por EIS	53
5. Conclusiones	57
6. Recomendaciones	58
Referencias bibliográficas.....	59

Lista de Tablas

Tabla 1 Asignación de señales observadas en el espectro IR	37
Tabla 2 Asignación de señales observadas en los espectro IR de la figura 15	38
Tabla 3 Variación de la relación I_D/I_G de los óxidos obtenidos	39
Tabla 4 Variación de la relación I_D/I_G de los rGO's obtenidos	40
Tabla 5 Relación C/O de los óxidos obtenidos	41
Tabla 6 Asignación de señales observadas en los espectro IR de la Figura 17	44
Tabla 7 Asignación de bandas característica de los poliuretanos	45
Tabla 8 Temperaturas correspondientes a la pérdida de masa	46
Tabla 9 Pérdida de masa de las varillas recubiertas	51
Tabla 10 Frecuencia de rompimiento y módulo de impedancia para los recubrimientos	56

Lista de Figuras

Figura 1 Estructura del Grafito (a) y Grafeno (b)	13
Figura 2 Estructura del óxido de grafeno reducido	14
Figura 3 Imagen TEM de a) Grafeno, b) GO y c) rGO.	15
Figura 4 Algunas reacciones del grupo isocianato.	
Figura 5 Reacción de polimerización del Poliuretano.	
Figura 6 Tipos de diisocianatos empleados en la industria	18
Figura 7 Oxidación del hierro expuesto a la intemperie.	22
Figura 8 Esquema de polarización de la celda de Daniell	24
Figura 9 Diagrama de polarización para la celda de Daniell	24
Figura 10 Disposición de una celda electroquímica de tres electrodos	26
Figura 11 Gráficas de a) Nyquist y b) Bode obtenidas de EIS	27
Figura 12 Métodos de Reducción empleados.	30
Figura 13 Síntesis y purificación del óxido de grafeno	36
Figura 14 a) Espectro infrarrojo de a) GO's; b) rGO's.	37
Figura 15 a) Espectro Raman de a) GO's; b) Espectro Raman de los rGO's	39
Figura 16 a) Espectro XPS para los GO's; b) Espectro XPS de los rGO's	41
Figura 17 Espectros IR de los recubrimiento empleados	43
Figura 18 Espectros Raman del recubrimiento empleados	44
Figura 19 Diagramas de a) TGA. b) DTG de los recubrimientos empleados	46
Figura 20 Microscopías SEM de los recubrimientos	48
Figura 21 Superficies recubiertas a) varillas; b) discos de acero al carbón.	49
Figura 22 Grafico de Pérdida de masa de los recubrimientos	50

Figura 23 Estado de las *Varillas recubiertas al finalizar el ensayo gravimétrico* 52

Figura 24 *Porcentaje de eficiencia de Inhibición de la corrosión de los recubrimientos* 53

Figura 25 *Celda corrosiva empleada en la determinación EIS* 54

Figura 26 *Diagramas Bode para los recubrimiento empleados* 55

Resumen

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTICORROSIVA DE UN RECUBRIMIENTO FORMADO POR POLIURETANO COMERCIAL REFORZADO CON OXIDO DE GRAFENO REDUCIDO*

AUTOR: JOSE FERNANDO LOZANO DURAN**

PALABRAS CLAVES: OXIDO DE GRAFENO (GO), OXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO), CORROSIÓN, POLIURETANO.

En la industria cerca del 33% de las fallas en la infraestructura están asociadas a la corrosión, representado no únicamente pérdidas económicas, sino también riesgos industriales. Ya que la mayor parte de las industrias se desarrolla en ambientes corrosivos, se han venido implementando métodos para disminuir este proceso natural. Uno de estos es emplear recubrimientos anticorrosivos, estos se aplican sobre la estructura metálica aislando el metal del entorno. Muchos de estos recubrimientos son de tipo orgánico, pero las propiedades de barrera son limitadas, ya que todos los recubrimientos orgánicos son permeables al agua y al oxígeno en cierta medida.

El objetivo de la presente investigación fue reforzar un poliuretano comercial, mediante la incorporación de óxido de grafeno reducido (rGO) en su estructura polimérica con el fin de mejorar sus propiedades (estabilidad térmica y resistencia a la corrosión). La síntesis de rGO se llevó a cabo mediante la oxidación química del grafito, siguiendo el método de Hummers modificado, obteniéndose óxido de grafeno que posteriormente fue reducido ensayando tres rutas de reducción química.

Se prepararon diferentes muestras de poliuretano reforzado variando la proporción en peso de rGO incorporado (0.25 y 0.5 % peso), Las muestras se caracterizaron por FT-IR, espectroscopia Raman, y, XPS, SEM y TGA. La actividad anticorrosiva se evaluó mediante estudios gravimétricos y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se encontró que el rGO presenta una buena compatibilidad con el poliuretano facilitándose su incorporación en la matriz polimérica. Por otro lado, no se encontró diferencia en la estabilidad térmica entre el poliuretano comercial y los poliuretanos reforzados, sin embargo, se encontró una mejora en las propiedades anticorrosivas. Los resultados obtenidos en la evaluación de estos materiales poliméricos posibilitan su aplicación como recubrimientos anticorrosivos, ya que tradicionalmente estos se emplean solo como capas de acabado

*Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Químico, PhD. Co - director: Nelson Gutiérrez Niño, Químico

Abstract

EVALUATION OF THE ANTICORROSIVE PROPERTIES OF FILMS FORMED BY COMMERCIAL POLYURETHANE REINFORCED WITH REDUCED GRAPHENE OXIDE (PU-RGO)*

AUTHOR: JOSE FERNANDO LOZANO DURAN**

KEYWORDS: GRAPHENE OXIDE (GO), REDUCED GRAPHENE OXIDE (rGO), CORROSION, POLYURETHANE

Corrosion can be defined as the degradation of a material, usually a metal, produced by its environment, deteriorating the properties of these. In the petrochemical industry, most structural failures are caused by corrosion, causing large losses economic. One method to prevent these damages is to use anticorrosive coatings, these are applied on the metal structure isolating it from the environment. Many of these coatings are of the organic type, but the barrier properties are limited since all organic coatings are permeable to water and oxygen to some extent. In search of improving this type of coatings (stability and resistance to corrosion), it is they have used carbon-based materials. Recent research outlines graphene materials, such as reduced graphene oxide, as excellent additives to organic polymer resins.

Anticorrosive activity will be evaluated using gravimetric studies and electrochemical impedance spectroscopy of a coating made of commercial polyurethane reinforced with reduced graphene oxide (PU-rGO). varying the portion by weight of the polyurethane and reduced graphene oxide. The results are contrasted with those obtained by the coating elaborated with commercial polyurethane without reinforcement. The results are contrasted with those obtained by the coating made with commercial polyurethane without reinforcement. rGO was found to have good compatibility with polyurethane. On the other hand, no differences were found in thermal stability between commercial polyurethane and reinforced polyurethanes, however, an improvement in anti-corrosion properties was found. The results obtained in the evaluation of these polymeric materials allow their application as anticorrosive coatings, since traditionally they are used only as finishing layers.

*Degree Work

** Faculty of Sciences. Chemistry School. Laboratory of Atomic and Molecular Spectroscopy. Director: Enrique Mejía Ospino, Chemist, PhD. Co-director: Nelson Gutiérrez Niño, Chemist

Introducción

La corrosión está definida, según el glosario de corrosión de la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales, como *"la reacción química o electroquímica entre un material, generalmente un metal y su entorno, lo que produce un deterioro del material y sus propiedades"*(Cicek, 2017). En términos de impacto económico, se estima que aproximadamente el 5% del producto interno bruto (PIB) de un país industrializado se gasta directa e indirectamente en prevenir y corregir los problemas causados por la corrosión metálica. El costo global de la corrosión en el año 2013 fue de US \$2,5 mil millones, equivalentes al 3,4% del PIB mundial. Entre las pérdidas económicas directas de la corrosión se destacan los costos de mantenimiento, costos de reparación, costos por averías imprevistas, entre otros (Koch et al., 2016). En un país subdesarrollado como Colombia, las pérdidas económicas a causa de este fenómeno ascienden a más de 26 mil millones de pesos colombianos (COP), equivalentes al 4% del PIB, pérdidas que van desde una gran estructura metálica expuesta a la intemperie y abrasión ambiental, como por ejemplo una plataforma petrolera ubicada en el lecho marino, hasta la degradación de implantes metálicos utilizados en el cuerpo humano (Universia, 2013). La corrosión impacta desfavorablemente en la industria de hidrocarburos, de esta forma, la industria petroquímica tiene grandes gastos operacionales (OPEX) y gastos de capital (CAPEX). Además, gastos de: salud, seguridad y reparaciones medioambientales (Eckert et al, 2016). Las fallas estructurales causadas por la corrosión en esta industria constituyen a más del 25% de las fallas totales (Kermani et al, 1996).

Existen varios métodos de control y prevención de la corrosión empleados en la industria, dentro de los métodos más comúnmente usados se encuentran: el diseño de aleaciones ferrosas de mayor resistencia a la corrosión, cambios de medio de exposición de los materiales, uso de metales de

sacrificio como ánodos fabricados en metales más anódicos que el hierro y el empleo de recubrimientos anticorrosivos orgánicos e inorgánicos (Eckert et al, 2016 & Kermani et al, 1996). Un recubrimiento anticorrosivo se define como una mezcla o dispersión estable de resinas (polímero) y aditivos, esta dispersión brinda protección ya sea por la formación de una película que actúa como barrera o por la inhibición activa de la corrosión provista por los pigmentos del recubrimiento (Schweitzer et al, 2006). En la actualidad, para evitar la degradación de estos materiales se emplean revestimientos orgánicos de corta duración por adhesión física, pese a esto, el entorno fisicoquímico suele remover rápidamente estos recubrimientos permitiendo un deterioro acelerado e incrementando las pérdidas económicas (Asrar et al., 2016). Los recubrimientos a base de resina de poliuretano son recubrimientos orgánicos muy versátiles, están disponibles en aerosoles, lacas de dos componentes modificadas con aceite, entre otras presentaciones. Los poliuretanos de dos componentes se pueden formular en una amplia gama de durezas y son resistentes a la abrasión y a la intemperie además, exhiben muy buena resistencia (Schweitzer et al, 2006). sin embargo, las propiedades de barrera de los recubrimientos orgánicos son limitadas, ya que todos los recubrimientos son permeables al agua y al oxígeno en cierta medida, por ende, las barreras o películas de resinas por sí solas no brindan una acción protectora eficiente (Schweitzer et al, 2006). Los materiales nanoestructurados a base de carbono como el grafeno, los nanotubos de carbono, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO) entre otros, han mostrado un gran potencial para aumentar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos de tipo orgánico. El óxido de grafeno reducido exhibe propiedades anticorrosivas debido a su hidrofobicidad (Krishnamoorthy et al., 2014).

Conociendo estas cualidades, es posible generar un composite a partir del poliuretano comercial (PU) y el óxido de grafeno reducido (rGO). Con esto se espera que la implementación de un

recubrimiento de (PU) comercial reforzado con (rGO) disminuya considerablemente la corrosión que se presenta en las estructuras metálicas de prueba.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Determinar las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento compuesto por poliuretano comercial reforzado con óxido de grafeno reducido (PU-rGO).

1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar y caracterizar el óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO).

Preparar, aplicar y caracterizar espectroscópicamente la resina de poliuretano comercial reforzada con rGO.

Evaluar la resistencia a la corrosión de las resinas reforzadas y sin reforzar empleando ensayos gravimétricos y espectroscopía de impedancia electroquímica.

2. Marco Referencial

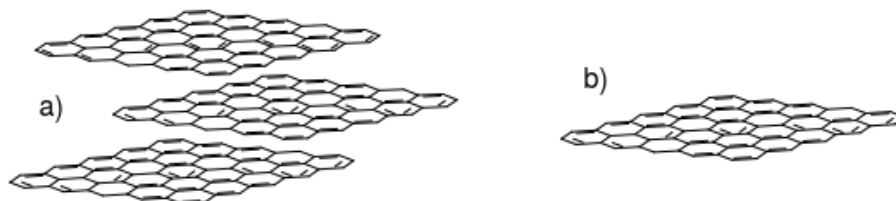
La corrosión es uno de los problemas más antiguos a los que se enfrenta la humanidad y la comunidad científica en general, siendo así uno de los fenómenos más estudiados e investigados, en especial la corrosión metálica (Bedoya Lora et al., 2011). Un material ampliamente utilizado en la industria es el acero, gracias a su alta disponibilidad y bajo costo (Derfouf et al., 2019). Desafortunadamente la corrosión no se pueda evitar por completo, y la única forma de controlar este fenómeno es la desaceleración de la cinética y/o la alteración de su mecanismo (Cai et al., 2016). A continuación, se explica a mayor detalle el fenómeno de corrosión, los métodos empleados para combatir este proceso junto con las propiedades del óxido de grafeno reducido y su uso como aditivo para recubrimientos anticorrosivos.

2.1. Materiales Gráficos.

El carbono es uno de los elementos químicos que más abundan en la naturaleza, este elemento tiene la capacidad de combinarse consigo mismo y con otros elementos a través de enlaces covalentes. En la antigüedad se consideraba que el carbono en estado puro, a presión y temperatura ambiente, sólo tenía dos formas alotrópicas, el grafito, **Figura 1-a**, y el diamante; sin embargo, actualmente se conocen más formas alotrópicas del carbono entre las que se encuentra el fullereno, los nanotubos de carbono y grafeno (Borrell & Salvador, 2015).

Figura 1

Estructuras de materiales gráficos



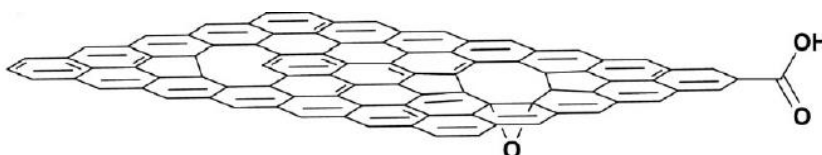
Estructura del (a) Grafito y (b) Grafeno. Tomado de Borrell & Salvador, 2015

2.2. Grafeno.

El grafeno se conoce desde hace más de medio siglo, sin embargo, no fue hasta el año 2004 que Novoselov y Geim lograron sintetizar este material a temperatura ambiente, lo cual les valió el premio nobel en física en el año 2010 (Novoselov et al., 2004); Con su estructura 2D rígida totalmente conjugada, Figura 1-b, el grafeno posee propiedades electrónicas, térmicas, mecánicas y una conductividad eléctrica superiores a las de los nanotubos de carbono, y debido a esto, el grafeno ha atraído un interés significativo en la comunidad científica (Smith et al., 2019). El grafeno se puede obtener a partir de una variedad de derivados de grafito, sin embargo, debido a que la obtención de una lámina de grafeno conlleva un alto costo económico y requiere de mucho tiempo (Zhou et al., 2011), la forma más habitual de obtener láminas de "grafeno" es por la reducción de dispersiones o polvos de óxido de grafeno, con lo cual se obtiene el óxido de grafeno reducido, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (Compton & Nguyen, 2010).

Figura 2

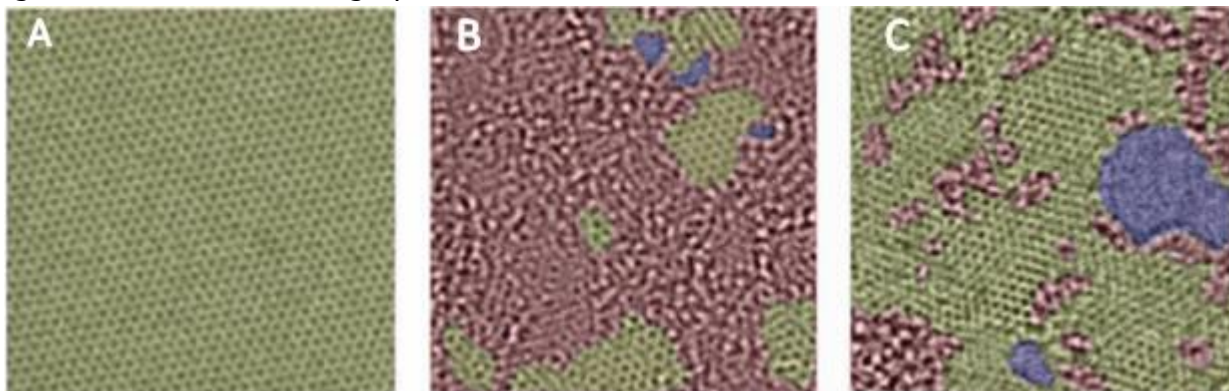
Estructura del óxido de grafeno reducido



Tomado de Compton & Nguyen, (2010)

2.2.1. Óxido de Grafeno Reducido

El óxido de grafeno reducido (rGO) es un análogo del grafeno, puesto que se eliminan de forma parcial los grupos oxigenados del GO. De esta manera los átomos de carbono adoptan una hibridación sp^2 , restaurando parcialmente la aromaticidad de la malla (Smith et al., 2019), Figura 2.

Figura 3*Imágenes TEM de materiales gráfiticos*

a) Grafeno; b) GO y c) rGO. El color amarillo representa la estructura gráfitica, el color rojo representa los grupos oxigenados y estructura amorfa de la malla; y el color azul muestra los huecos presentes en la malla. Tomado de Erickson *et al.*, (2010).

Las propiedades del rGO y del grafeno son muy similares y existen diversos métodos para obtener el rGO, los más empleados son la reducción térmica y la reducción química (Smith *et al.*, 2019).

2.3. Revestimientos Anticorrosivos

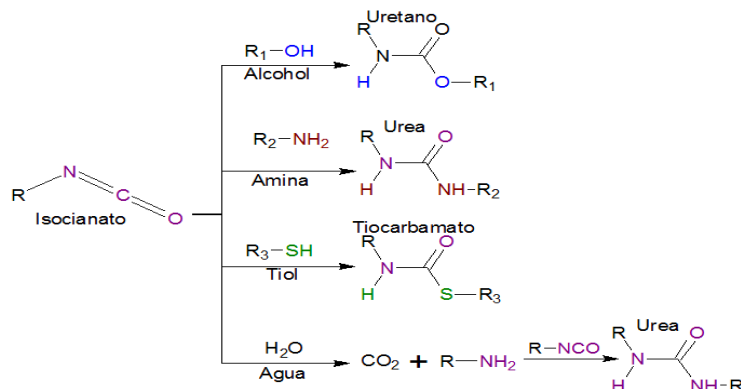
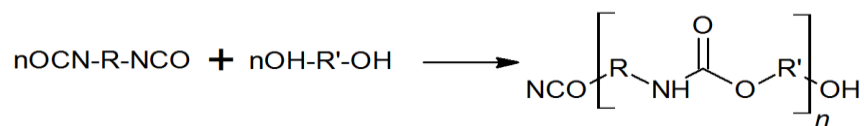
Un método de protección anticorrosiva es el empleo de revestimientos, este método es muy efectivo ya que genera un efecto barrera entre el sustrato a proteger y el entorno corrosivo (Schweitzar, 2006). Un revestimiento anticorrosivo o pintura anticorrosiva se puede definir cómo una composición líquida coloreada que, al ser aplicada sobre una superficie, se adhiere firmemente formando una película protectora (Øystein & Forsgren, 2017). Muchas de las propiedades físicas y mecánicas del revestimiento, incluida la flexibilidad, dureza, resistencias químicas, vulnerabilidad a los rayos UV y permeabilidad al agua y oxígeno, están determinadas total o parcialmente por el polímero particular o la mezcla de polímeros utilizados y estos revestimientos, generalmente, están conformados por una resina o ligante, pigmentos, cargas, aditivos y solventes (Schweitzar, 2006).

Los pigmentos son adicionados con el fin de proporcionar color al revestimiento y aumentar las propiedades mecánicas, tales como la dureza y resistencia a la abrasión del revestimiento (Schweitzar, 2006). Las cargas o extensores tienen como función principal aumentar el volumen del revestimiento y mejorar las propiedades del revestimiento como la resistencia al impacto y la abrasión. Los aditivos se formulan en pequeñas cantidades, menor al 2% en masa de pintura húmeda, para proporcionar una función específica (Øystein & Forsgren, 2017). El solvente se aplica con el fin de reducir la viscosidad de la resina y los demás componentes y de esta forma permitir una mezcla homogénea. Con la viscosidad reducida el revestimiento puede aplicarse como una película delgada, lisa y continua sobre una superficie específica (Schweitzar, 2006).

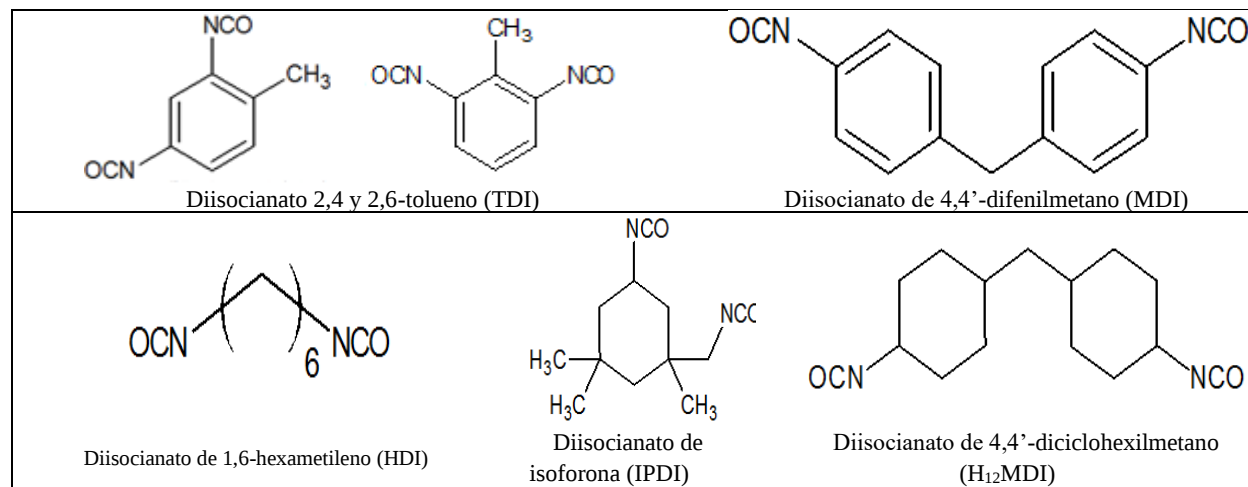
2.3.1. Resinas de poliuretanos

Los poliuretanos (PU) son materiales poliméricos de alto rendimiento y poseen una gran estabilidad térmica y química. Se forman por reacciones del grupo isocianato ($R-N=C=O$), el cual contiene un átomo de carbono altamente electrofílico que puede ser atacado por diferentes grupos nucleofílicos provistos de protones lábiles, como es el caso del grupo hidroxilo, amina o tiol para dar uretanos, ureas o tiocarbamatos, **Figura 4**, o con agua mediante una transposición de Hofmann para formar una amina (Øystein & Forsgren, 2017). Los poliuretanos se forman cuando un grupo di o poliisocianato ($R-(NCO)_n$) reacciona rápidamente con un grupo di o polihidroxílico,

Figura 5, (Schweitzar, 2006).

Figura 4*Reacciones del grupo isocianato***Figura 5***Reacción de polimerización del poliuretano*

Los diisocianatos son una familia de compuestos químicos que se caracterizan por tener en su estructura molecular dos grupos isocianato ($-N=C=O$), estos presentan una alta reactividad frente a nucleófilos (Øystein & Forsgren, 2017). Los diisocianatos pueden clasificarse en alifáticos y aromáticos. Los diisocianatos aromáticos tienen un curado más rápido debido a la reactividad química inherentemente, tienen mayor resistencia química y son menos costosos que los diisocianatos alifáticos, sin embargo, son más susceptibles a la radiación UV. Los diisocianatos aromáticos más empleados son: diisocianato de tolueno (TDI) y diisocianato de difenil Metano (MDI) (Øystein & Forsgren, 2017). Los diisocianatos alifáticos tienen mayor resistencia a los rayos UV, lo cual brinda mejores características de intemperismo, como la retención de brillo y color, los diisocianatos alifáticos de mayor uso en la industria son: hexametilendiisocianato (HDI), MDI hidrogenado (H12MDI) e isoforondiisocianato (IPDI) (Øystein & Forsgren, 2017).

Figura 6*Diisocianatos comerciales*

Tipos de diisocianatos empleados en la industria. Tomado de Øystein & Forsgren, 2017

Los polioles son compuestos que poseen un gran número de grupos hidroxilo en su estructura química y, según la masa molecular y el grado de ramificaciones del poliol empleado, el poliuretano formado tendrá propiedades muy específicas. Polioles con gran número de ramificación darán lugar a PU duros con alta resistencia química y resistencia térmica; polioles con pocas ramificaciones darán lugar a PU flexibles, pero con baja resistencia química (Øystein & Forsgren, 2017).

De acuerdo con el mecanismo de curado los poliuretanos se pueden separar en dos grupos, se tienen los poliuretanos de curado por humedad y poliuretanos de curado químico. En los poliuretanos curados por humedad, parte del isocianato reacciona con el agua presente en el ambiente formando ácido carbámico, este es inestable y se descompone en CO₂ y una amina que, a su vez, reacciona con otros isocianatos formando una urea, Figura 4, la urea formada puede continuar reaccionando con cualquier isocianato disponible, hasta que se hayan consumido todos los grupos reactivos. Debido a que cada molécula contiene al menos dos grupos isocianato, el resultado es una película reticulada (Øystein & Forsgren, 2017). Los poliuretanos de curado químico son revestimientos conformados por dos componentes, el primero es un diisocianato que

actúa como agente de curado y el segundo componente suele ser un oligómero que contiene grupos hidroxilo. El equilibrio estequiométrico de los dos reactivos afecta el rendimiento final del recubrimiento, poco diisocianato puede dar como resultado revestimientos blandos, con poca resistencia química y baja resistencia a la intemperie; un leve exceso generalmente no es un problema, puesto que el exceso puede reaccionar con la humedad ambiental formando ureas y estas tienden a mejorar la dureza de la película, sin embargo, un exceso drástico de diisocianato puede hacer que el recubrimiento sea más duro de lo deseado, disminuyendo la flexibilidad y resistencia al impacto (Øystein & Forsgren, 2017).

2.4. Técnicas de Caracterización

2.4.1. Espectroscopía Infrarroja

Esta técnica se realiza en el rango de los 400 a 4000-4500 cm^{-1} el cual corresponde al rango medio del espectro infrarrojo. Se basa en las promociones de los estados vibracionales y rotacionales moleculares que se presentan en este rango (Knözinger, 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, para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración (Skoog et al., 2001).

2.4.2. Espectroscopía Raman

Esta técnica es complementaria a la Infrarroja puesto que detecta 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). Para

los materiales gráfiticos antes mencionados se estudian dos bandas de absorción en particular llamadas bandas 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 (Muhammad Hafiz et al., 2014)

2.4.3 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).

2.4.4. Análisis Termogravimétrico

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando esta es colocada en una atmosfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo a medida que aumenta la temperatura. la representación del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Skoog et al., 2001).

2.4.5. SEM-EDS

La microscopia electrónica de barrido utiliza un microscopio que emplea un haz de electrones enfocado con precisión sobre la muestra para revelar características detallada sobre su superficie (topografía) y aportar información referente a su estructura tridimensional. Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la superficie de la muestra tienen lugar diferentes interacciones entre las que destaca la emisión de electrones secundarios y de electrones primarios rechazados.

La amplificación de estos electrones recogidos por un tubo catódico permite la digitalización de la imagen. El análisis micro elemental SEM-EDS utiliza espectroscopía de rayos x de energía dispersa (EDS por sus siglas en inglés) que analiza los rayos x generado como producto de la interacción del haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido con material sometido a análisis para la identificación y cuantificación de rayos x característicos (Goldstein et al., 2018).

2.5. Electroquímica y corrosión.

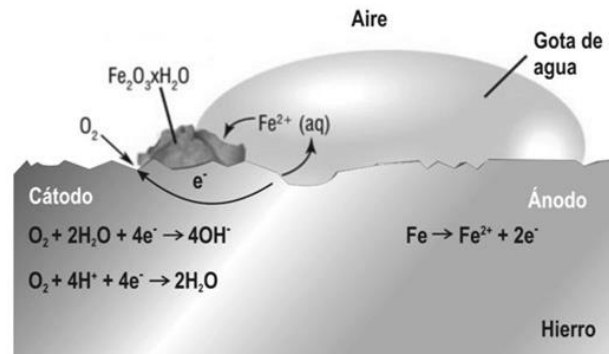
En las reacciones tipo redox se da la transferencia de los electrones de una sustancia a otra, esto implica que haya cambios en los estados de oxidación. Si al reaccionar una sustancia esta pierde electrones es porque se ha oxidado y, por ende, su número de oxidación se hará más positivo. Por el contrario, si al reaccionar una sustancia esta gana electrones es porque se ha reducido y su número de oxidación se hará más negativo (Brown et al., 2004). Si un compuesto o elemento químico induce la oxidación en otro se dice que es un agente oxidante, así mismo, un agente reductor es un compuesto químico que reduce a otra sustancia. La corrosión metálica se debe a reacciones redox irreversibles entre los metales y agentes oxidantes presentes en el medio ambiente (Landolt, 2007). En la formación de la corrosión metálica parte de la superficie del metal actúa como ánodo, y los electrones son transferidos al oxígeno atmosférico de esta forma se induce la formación de óxidos metálicos en el cátodo el cual también está situado en la superficie del metal. La formación de la corrosión es un proceso espontáneo ya que la reacción entre el metal y el oxígeno ambiental tiene una diferencia de potencial de celda positivo (Chang & Goldsby, 2013).

El potencial de celda es la medida de la variación del potencial eléctrico entre el electrodo estándar de hidrogeno (EEH), el cual recibe un valor de cero por ser el electrodo de referencia, y un electrodo cualquiera. Como el electrodo de referencia puede actuar como ánodo o cátodo,

dependiendo del contraelectrodo con el que se enfrente, la medida del potencial proporcionará información de la tendencia que tendrá dicho contraelectrodo a reducirse u oxidarse. Cuanto más positivo sea el potencial estándar de reducción de un electrodo mayor será su tendencia a reducirse y cuanto más negativo sea mayor será su tendencia a oxidarse. A la diferencia de potencial (E) entre dos electrodos también se le denomina fuerza electromotriz de la pila (fem) (Escuela politecnica Nacional, 2012).

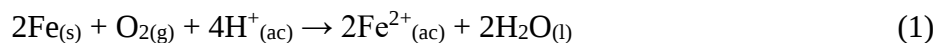
Figura 7

Esquema de la oxidación del hierro

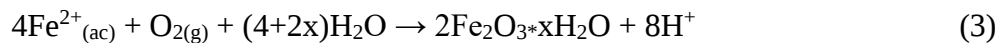


Oxidación del hierro expuesto a la intemperie. Tomado de *Chang & Goldsby*, 2013

En el proceso de corrosión del acero, como se aprecia en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, parte de la superficie del metal actúa como ánodo, y los electrones del metal reducen el oxígeno atmosférico en el cátodo. Parte de los iones H^+ provienen de la absorción de CO_2 atmosférico por el agua para formar H_2CO_3 , ecuación (1).



$$E^\circ = E_{cat} - E_{ano} \rightarrow 1,23V - (-0,44)V \rightarrow 1,67V \quad (2)$$



El valor de potencial de celda o fem es mayor a cero, ecuación (2), esto implica que se favorecerá la formación de los productos de corrosión, es decir, la reacción tenderá a la oxidación

del hierro (Chang & Goldsby, 2013). Los iones Fe^{2+} formados se oxidan por parte del oxígeno atmosférico formando herrumbre, ecuación (3).

2.5.1 Pasivación

Es una propiedad presentada por algunos metales y aleaciones a permanecer inertes en determinados medios. Un metal es pasivo si resiste sustancialmente la corrosión en un ambiente dado a pesar de una marcada tendencia termodinámica a reaccionar (Revie & Uhlig, 2008). Los metales en estado pasivo presentan una fina capa de óxido en su superficie, siendo esta la película pasiva, que separa el metal de su entorno. Los metales en estado activo no presentan esta película. La mayoría de los metales y aleaciones que resisten bien contra la corrosión están en estado pasivo. generalmente, el grosor de las películas pasivas formadas por los metales es de 1 a 3 nm (Landolt, 2007).

2.6. Cinética, polarización y velocidad de corrosión.

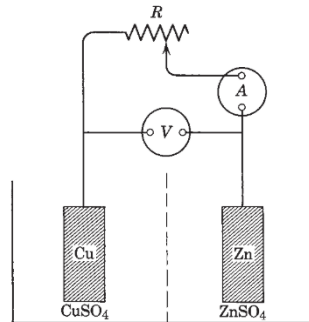
2.6.1. Polarización.

Puede ser definida como la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos, este cambio de potencial es causado por la corriente neta que circula hacia o desde un electrodo, medido en voltios (Revie & Uhlig, 2008). Si se considera una celda de Daniell, la cual está compuesta por zinc en solución de ZnSO_4 y cobre en solución de CuSO_4 , donde cuyos electrodos estarán conectados a una resistencia variable R , voltímetro V y amperímetro A , **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, la diferencia de potencial (f_{em}) de los electrodos de la celda sin flujo de corriente será aproximadamente 1 V; si se permite el flujo de una corriente pequeña a través de la resistencia externa, la diferencia de potencial medido caerá por debajo de 1 V ya que ambos electrodos se polarizarán (Landolt, 2007). El voltaje seguirá cayendo a medida que se aumenta el paso de la corriente. Si se tiene un valor de resistencia muy bajo, los flujos de

corriente serán máximos y la diferencia de potencial será casi nula, llegando así al corto circuito de la celda (Revie & Uhlig, 2008).

Figura 8

Esquema de polarización de la celda de Daniell

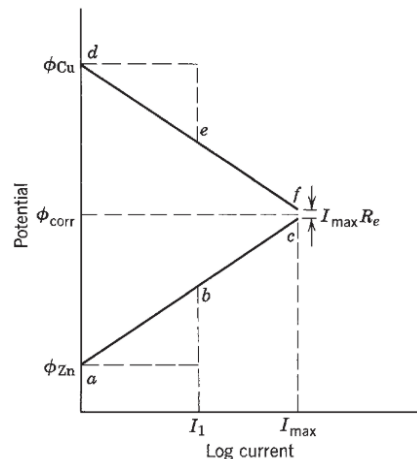


Tomada de Revie & Uhlig, 2008, Figure 5.1

El efecto del flujo de corriente neta sobre el voltaje de la celda Daniell se representa en un diagrama de polarización, en este gráfico se muestra el potencial, ϕ , de los electrodos de cobre y zinc contra la corriente total I , **Figura 9**. Los potenciales termodinámicos, sin flujo de corriente a través de la celda, están dados por ϕ_{Zn} y ϕ_{Cu} .

Figura 9

Diagrama de polarización para la celda de Daniell



Donde se tiene el logaritmo de la corriente I vs el valor del potencial ϕ . Ilustración tomado de Revie & Uhlig, (2008), Figure 5.2

2.6.2. Velocidad de Corrosión

La tasa de corrosión corresponde a la rapidez a la cual este proceso ocurre sobre la superficie metálica expuesta. Un método para medir la velocidad de con la que avanza la corrosión es a través de la circulación de una corriente en un ensayo de polarización electroquímica (Zhu et al., 2017), otro método con el cual es posible medir la tasa de corrosión es por medio de ensayos gravimétricos, por medio de la pérdida de masa que se genera al poner en contacto la superficie del metal con un ácido durante determinado tiempo (Boumhara et al., 2019); en las ecuaciones 3 y 4 se aprecian los cálculos por los cuales se pueden generar los valores de velocidad de corrosión.

$$T_{\text{corr}} = (I_{\text{corr}} * K * E_w) / A \quad (4)$$

$$T_{\text{corr}} = (m_{\text{ini}} - m_{\text{fin}}) / (A * t) \quad (5)$$

$$\%IE = [(T_{\text{inh}} - T_{\text{blc}}) / T_{\text{blc}}] * 100 \quad (6)$$

Donde K es una constante de unidades de corrosión ($\text{mm} \cdot \text{año}^{-1}$), E_w es la medida de masa y densidad de la superficie y A el área expuesta para el método de polarización electroquímica. Así mismos, 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 o “control” y otra con la protección de un recubrimiento, de esta forma se evalúa la capacidad de protección o eficiencia de inhibición de la corrosión, ecuación 6.

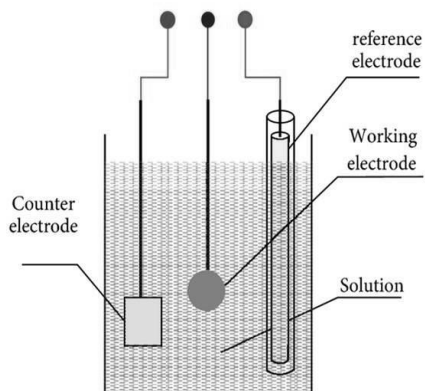
2.7. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La Impedancia Electroquímica es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Gracias a esta cualidad la EIS es de gran usos en la evaluación del desempeño de metales recubiertos y/o al desnudo en diferentes ambientes permitiendo un seguimiento de los procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética (Morales et al., 2010). Para esta técnica se requiere el uso de una celda

electroquímica de tres electrodos, figura 10: un electrodo de trabajo, el cual será el de la superficie de estudio, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar o contraelectrodo.

Figura 10

Disposición de una celda electroquímica de tres electrodos

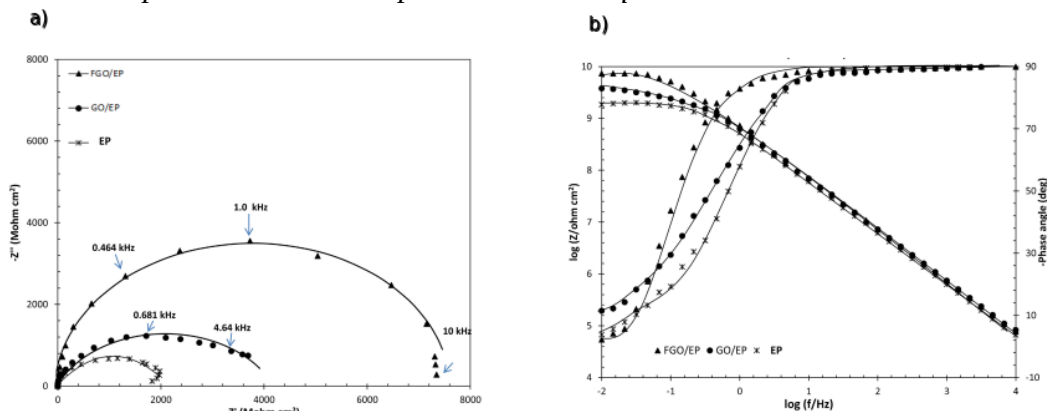


Celda empleada para mediciones de espectroscopía de impedancia (EIS). Tomado de *Costa Milan*, 2016

La figura 10 muestra una celda de electroquímica clásica utilizada en las medidas de impedancia, en el interior de la celda se encuentra una solución electrolítica de 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 oposición al flujo de la corriente o impedancia (similar a la resistencia eléctrica) al interior de la celda. Con los datos de impedancia que se obtienen se realizan dos tipos de gráficas: gráficas de Nyquist y gráficos de Bode, mostradas en figura 11

Figura 11

Gráficos obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica



Gráficas de a) Nyquist y b) Bode obtenidas por EIS. Tomado de *Morales et al.*, 2010.

Existen dos tipos de diagramas de Bode, el primero relaciona el valor del módulo de la impedancia $|Z|$ frente a la frecuencia (f); mientras que el segundo relaciona el valor del ángulo de fase (θ) frente a la frecuencia. Ambos valores, $|Z|$ y θ , se obtienen a partir de la información del diagrama de Nyquist.

De acuerdo con el comportamiento del ángulo de fase y del módulo de la impedancia, se tendrá un comportamiento resistivo o capacitivo. En el proceso resistivo, la señal del potencial (E) y la respuesta de corriente (I) están en fase, por ende, el ángulo de desfase es cero y el valor de Z es igual a la magnitud del resistor; en el proceso capacitivo puro, se tiene un ángulo de desfase de 90° a diferentes valores de frecuencia. Los procesos resistivos, están asociados a procesos de conducción, tales como la conductividad en el electrolito y/o a una transferencia de electrones a través de la interfase metal-electrolito. En el proceso capacitivo, el desfase que se produce entre el potencial aplicado y la corriente medida está relacionado con fenómenos de generación de campos eléctricos en el sistema, asociados a la presencia de procesos electroquímicos que conllevan polarización o separación de carga (Pacha O., 2012).

2.8. Materiales Grafíticos como Aditivos para Recubrimientos

No es viable la elaboración de un recubrimiento anticorrosivo basado exclusivamente en derivados del grafeno ya que estos presentan poca adherencia a las superficies metálicas (Park et al 2014). Sin embargo, los derivados del grafeno como el GO y rGO podrían funcionar como aditivos para los recubrimientos anticorrosivos a base de polímeros, esto debido a su morfología bidimensional y su alta inercia química. Ghauri et al. (2017), comparó las habilidades de GO y rGO como nanocompuestos integrados en resina epóxica sobre sustratos de acero, en el cual el rGO mostró una mayor resistividad al flujo de electrolitos debido al aumento de la capa pasiva (Smith et al., 2019). En búsqueda de reforzar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos basados en poliuretano, Mo et al. (2016) incorporó grafeno funcionalizado (FG) a una matriz de PU formando una dispersión estable, la cual se aplicó sobre acero fundido, este revestimiento mostró un mayor efecto anticorrosivo que un recubrimiento de PU sin reforzar y esto es debido a que el FG presentó un alto grado de dispersión en la matriz de PU, aumentando el efecto barrera y dificultando la difusión del medio corrosivo al interior del recubrimiento (Mo et al., 2016). Con el fin de mejorar las propiedades tribológicas y anticorrosivas del poliuretano (PU), Mo et al (2015), fabricaron una serie de recubrimientos compuestos de PU reforzados con grafeno funcionalizado (FG) y óxido de grafeno funcionalizado (FGO) al 0.25% y 0.5% en peso, los resultados que obtuvieron mostraron que la dispersión y compatibilidad de grafeno y óxido de grafeno se mejoraron mediante modificación química, mejoraron las propiedades tribológicas y anticorrosivas de los recubrimientos. También notaron que, en comparación con los recubrimientos FG/PU, los recubrimientos FGO/PU exhibieron mejores propiedades tribológicas pero peores propiedades anticorrosión debido a los abundantes grupos oxigenados del GO, estos grupos destruyen la estructura reticular del recubrimiento (Mo et al., 2015).

3. Métodos

3.1. Síntesis y caracterización de GO y rGO.

3.1.1. Síntesis del óxido de Grafeno

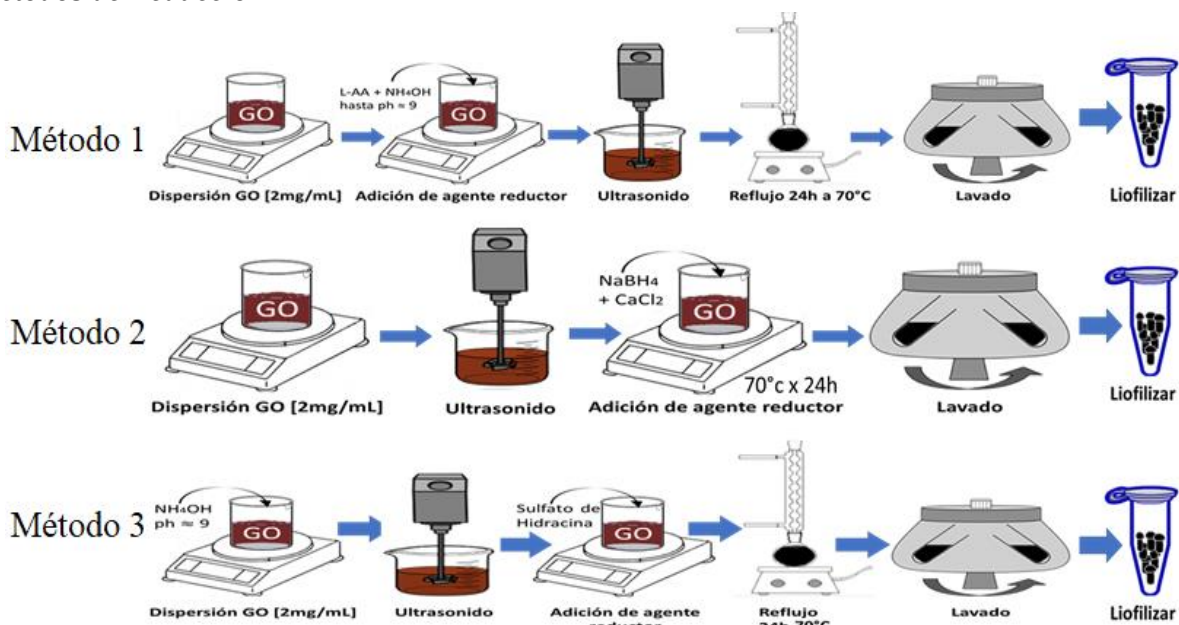
La síntesis del óxido de grafeno se realizó empleando el método de Hummers modificado (Xu et al., 2015). Un gramo de grafito previamente tamizado (tamiz de 38 micras), se adicionó a un vaso de precipitados de 250 ml, seguidamente se adicionó 100 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y se sometió a una agitación de 500 rpm a temperatura ambiente, una vez formada una mezcla homogénea, se añadió un total de 6,0 g de permanganato de potasio (KMnO_4) a razón de $1,0 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ para iniciar el proceso de oxidación. Después de agregar todo el permanganato la reacción de oxidación se mantuvo el tiempo indicado para obtener GO con diferentes grados de oxidación, se trabajaron tiempos de oxidación de 12, 24 y 48 horas. Al concluir los tiempos de oxidación, se detuvo el proceso de oxidativo mediante la adición de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y se dejó reposar por 24 horas. El producto obtenido (óxido de grafito) se lavó repetidamente con agua desionizada o tipo 1, bajo centrifugación a 6000 rpm descartando el sobrenadante en cada lavado hasta alcanzar un pH igual o mayor a 6. El óxido de grafito lavado se dispersó en agua tipo 1 mediante la exfoliación realizada con una onda ultrasónica (Sonics Vibra Cell, potencia 300W) durante una hora, de esta manera se obtuvo óxido de grafeno (GO), el cual fue liofilizado y caracterizado por las diferentes técnicas espectroscópicas. Se escogerá el GO que posea un grado de oxidación adecuado para la posterior etapa de reducción.

3.1.2. Reducción del GO

Se probaron tres métodos de reducción química, figura 12, esto con el fin de escoger el método por el cual se obtenga un óxido de grafeno reducido idóneo para emplearlo como aditivo para el recubrimiento de poliuretano comercial.

Figura 12

Métodos de Reducción



Métodos de Reducción empleado para la obtención del rGO

3.1.2.1. Método 1, Reducción por L-ácido ascórbico (L-AA) Se tomaron 150 ml de una dispersión de GO (2mg/ml), se traspasaron a un vaso de precipitados de 250 ml, posteriormente, se adicionaron 300 mg de L-AA. Se adicionaron unas gotas de solución amoniacal (25% p/p) hasta alcanzar a un pH entre 9-10. Esta mezcla se llevó a la sonda de ultrasonido (Sonics Vibra Cell, potencia 300W) por 30 minutos. Al cabo de este tiempo, la solución se sometió a reflujo por 24 horas a 70°C. Al cabo de las 24 horas, se detuvo el reflujo y el producto obtenido se lavó con agua tipo 1 y centrifugó a 3000 rpm descartando el sobrenadante, los lavados se repitieron hasta llegar a un pH neutro. Por último, el rGO lavado fue liofilizado y caracterizado (Xu et al., 2015).

3.1.2.2. Método 2, Reducción por Borohidruro de Sodio (NaBH_4) Se tomaron 50 ml de dispersión de GO (2mg/ml) previamente dispersada en la sonda de ultrasonidos durante 30 minutos. Se adicionaron 2,28 g de NaBH_4 y 1,109 g de CaCl_2 a la dispersión. Esta mezcla se calentó a 70°C bajo agitación constante por 24 horas. Al cabo de 24 horas, el producto obtenido se lavó con agua tipo 1 y centrifugó a 3000 rpm descartando el sobrenadante hasta que se llegó a un pH neutro. El rGO lavado fue liofilizado y caracterizado (Z. Z. Yang et al., 2015).

3.1.2.3. Método 3, Reducción por Sulfato de Hidracina ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) Inicialmente se tomaron 100 ml de dispersión de GO (2mg/ml), se añadieron gotas de solución amoniacal hasta pH básico (entre 9 a 10), Esta mezcla se llevó a la sonda de ultrasonido por 30 minutos. Seguidamente se añadieron a la mezcla sonicada 8,35g de sulfato de hidracina y posteriormente se llevó a reflujo por 24 horas a 90°C . Al cabo de este tiempo, el producto obtenido se lavó con agua tipo 1 y centrifugó a 3000 rpm descartando el sobrenadante, este proceso se repitió hasta tener un pH neutro (S. Park et al., 2011). El rGO obtenido fue liofilizado y caracterizado.

3.1.3 Caracterización

Se caracterizaron los GO's y rGO's obtenidos mediante la espectroscopía infrarroja (Espectrométero infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR-ATR Thermo Scientific, en un rango de número de onda correspondiente a $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), para determinar los grupos funcionales presentes y la variación de estos durante los procesos de oxidación y reducción que se emplearon. Se usó la espectroscopía Raman como complemento, enfocándose en la zona de las bandas D y G, (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 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). 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 del recubrimiento PU-rGO

3.2.1. Preparación del recubrimiento de Poliuretano PU

La resina de poliuretano usada fue de tipo comercial *Pintuco profesional*, la cual consta de dos componentes. El componente A (Esmalte Poliuretano Rápido Azul, referencia 10128107) con pigmentos de alta resistencia a agentes fisicoquímicos, el cual contiene los diisocianatos y algunos aditivos no especificados; y el componente B (Acelerador Pintuco para Poliuretano Rápido, referencia 10128105) un catalizador de isocianatos y polioles. Siguiendo la ficha técnica suministrada por Pintuco, Los componentes A y B fueron mezclados en proporción 3 a 1 en volumen. Se adicionó 10% en volumen de solvente de Poliuretano (Thinner Pintuco ref. 121.006) (Pintuco, 2009). Para cada capa de aplicación se prepararon 3,2 ml de pintura. Se tomaron 2,4 ml de componente A, 0,8 ml de componente B; se mezclaron en un vial de 5ml y se añadieron 0,3 ml de disolvente para PU, la mezcla de los componentes A y B más el disolvente se llevó a baño de hielo y se pasó a la sonda de ultrasonido por 5 minutos para obtener una mezcla homogénea dando lugar a la reacción de polimerización entre los dos componentes. Posteriormente, la pintura se dejó reposar 15 minutos previos a la aplicación para permitir la estabilización de la pintura.

3.2.2. Preparación del composite PU-rGO

Se tomaron 19 mg y 9,5 mg de rGO sintetizado para obtener composites al 0,5% y 0,25% en peso, el rGO se fue disperso en los 0,8 ml del componente B, obteniendo una dispersión estable y homogénea de coloración negra. Esta dispersión, al igual que en la preparación del recubrimiento de PU, se adicionó a un vial de 5 ml, se añadió 2,4 ml de componente A y se añadieron 0,3 ml de disolvente para PU. Esta mezcla se introdujo en un baño de hielo y se llevó a la sonda de

ultrasonido por 5 minutos, de esta manera se aseguró que el rGO quedara bien integrado en la matriz de PU. Finalmente, se dejó reposar 15 minutos el composite PU-rGO antes de su aplicación.

3.2.3. Preparación de la superficie de aplicación

El material a recubrir fue acero al carbón SAE 1020 en presentación de discos (3mm de grosor) y barras (6 mm de diámetro), estas se sometieron a un tratamiento de perfilado, esto con el fin de garantizar una mayor adherencia del recubrimiento siguiendo el protocolo que se indica en la ficha técnica, el cual 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, Después del lijado, 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. Por último, fue lavado con acetona para posteriormente secarlo en estufa por dos horas a 105°C y llevado a temperatura ambiente en un desecador durante una hora.

3.2.4 Aplicación de los recubrimientos

Empleando un compresor y aerógrafo, se aplicaron entre 4 y 5 capas de los recubrimiento en un intervalo de 4 horas entre capas a temperatura ambiente hasta que se obtuvo un recubrimiento de aproximadamente 160 μm . Para la caracterización de los recubrimientos, se aplicaron una superficie lisa de vinipel los composites PU-rGO's y el recubrimiento sin reforzar (PU) con un tiempo de curado de 72 horas. Los recubrimientos PU, PU-rGO al 0,25% y 0,5% fueron caracterizados por espectroscopía Raman, Espectroscopía IR y análisis termogravimétrico (TGA-DSC).

3.3. Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos

3.3.1. Determinación gravimétrica de las propiedades anticorrosivas

La determinación de la actividad anticorrosiva empleando métodos gravimétricos se realizó por inmersión de las varillas de acero al carbón recubiertas en una solución de HCl 1.0 M, esto con el fin de proporcionar un medio ácido altamente agresivo de esta forma se aceleró el proceso corrosivo en los recubrimientos. Las varillas recubiertas fueron sumergidas en la solución de HCl, con un área de exposición aproximada de $3,44 \text{ cm}^2$. se registró la masa inicial (antes de inmersión), al cabo de 3, 6, 9, 12, 18 y 24 horas de inmersión se registró el peso de las varillas para calcular la pérdida de masa, la tasa de corrosión y el porcentaje de eficiencia de inhibición de la corrosión del recubrimiento. Este ensayo se replicó variando la temperatura de la solución ácida, se tomaron valores de temperatura de 25, 35, 45 y 55 °C.

3.3.2. Determinación de las propiedades anticorrosivas por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

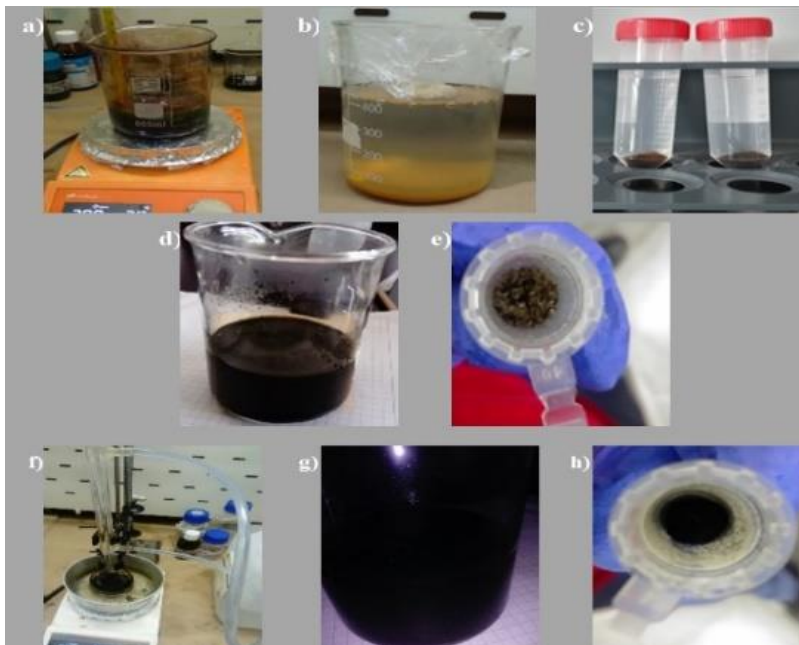
Las mediciones de impedancia fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB M101 de tres canales usando el software nova 1.11. Mediante el montaje de una celda de corrosión, en la cual el electrodo de trabajo fue el acero recubierto, presentando un área de exposición aproximada de $1,77 \text{ cm}^2$, se empleó una solución de NaCl al 3,5%, con el fin de simular un ambiente corrosivo. Las mediciones de impedancia se realizaron en los días 0 y 5 de inmersión de esta forma se evalúa el comportamiento de los recubrimientos, con los resultados que se obtuvieron se determinó la frecuencia de ruptura (f_b) en la cual los recubrimientos dejan de tener un comportamiento resistivo y adquieren un comportamiento capacitivo.

4. Resultados y Discusión

4.1. Síntesis y caracterización de GO y rGO

4.1.1. Síntesis de GO y rGO

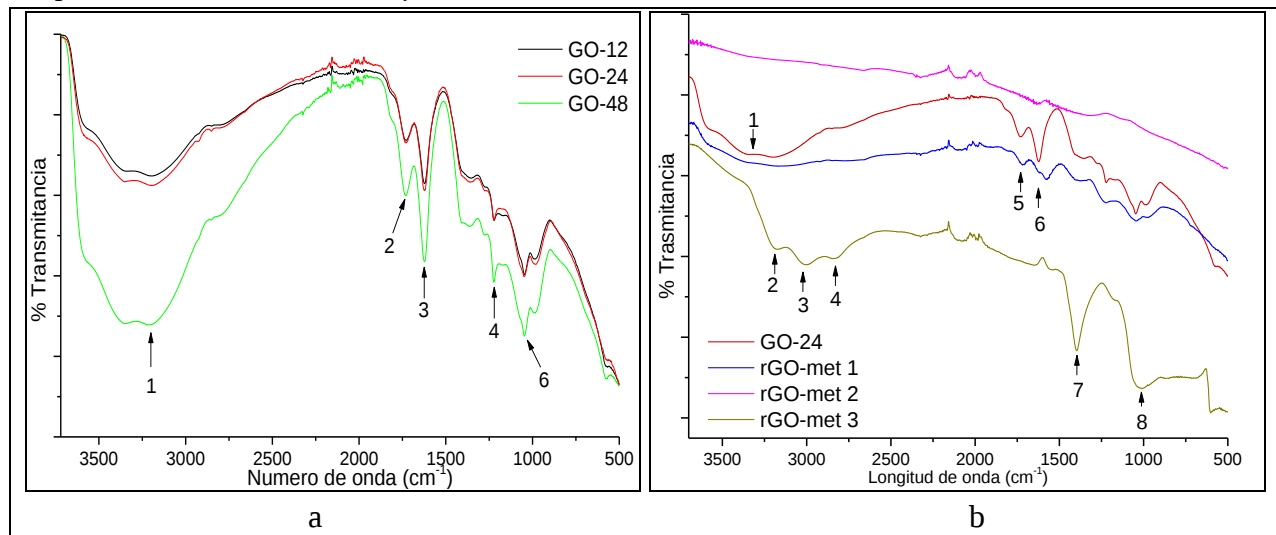
En la figura 13-a) se aprecia el inicio de la reacción, en la cual al grafito tamizado se le adicionó ácido sulfúrico y permanganato de potasio. La figura 13-b) muestra la finalización de la reacción de oxidación al adicionar peróxido de hidrógeno y agua tipo 1, se destaca el cambio en la tonalidad de la mezcla, que inicialmente fue oscura debido al grafito (Zhang et al., 2010) y al finalizar la neutralización tomó una coloración amarilla-parda. En la figura 13-c) se aprecian los lavados repetidos mediante centrifugación hasta que se alcanzó un pH mayor a 6, la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**-d) muestra la dispersión de óxido de grafeno después de pasar por la sonda de ultrasonidos. Por último, la figura 13-e) se muestra el óxido de grafeno liofilizado. Para la preparación del rGO's, por los métodos 1 y 3, se realizó el montaje de reflujo que se aprecia en la figura 13-f), En los proceso de reducción se destacó un cambio en la coloración de la solución, pasando de un coloración parda oscura a una negra, figura 13-g). Al liofilizar las dispersiones de GO se obtuvo un sólido como el que se aprecia en la figura 13-h).

Figura 13*Síntesis y purificación del GO*

Fotografías tomadas durante el proceso de síntesis

4.1.2 Caracterización de GO y rGO

4.1.2.1 Espectroscopía Infrarroja. La caracterización por espectroscopía infrarroja de los óxidos sintetizados se muestra en la figura 14-a, en ella se observa el espectro IR de los óxidos grafeno con tiempos de oxidación de 12 (negro), 24 (rojo) y 48 horas (verde). En el espectro se señalan las vibraciones y tensiones propias del óxido de grafeno (Loryuenyong et al., 2013), las cuales se detallan en la Tabla 1, algunas de las señales que se pueden observar son del tipo estiramiento del grupo -OH (3450 cm^{-1}), del grupo -C=O (1728 cm^{-1}), y estiramiento -C-O- del grupo epoxi (1229 cm^{-1}).

Figura 14*Espectros FT-IR de los GO's y rGO's obtenidos*

a) Espectro infrarrojo de los óxidos de grafenos sintetizados. b) Espectro IR de los óxidos de grafeno reducidos obtenidos por los tres métodos de reducción probados. L-AA (azul), NaBH_4 (magenta), $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ (mostaza) y el óxido de grafeno precursor (rojo).

Tabla 1*Asignación de señales observadas en el espectro IR de la figura 14-a*

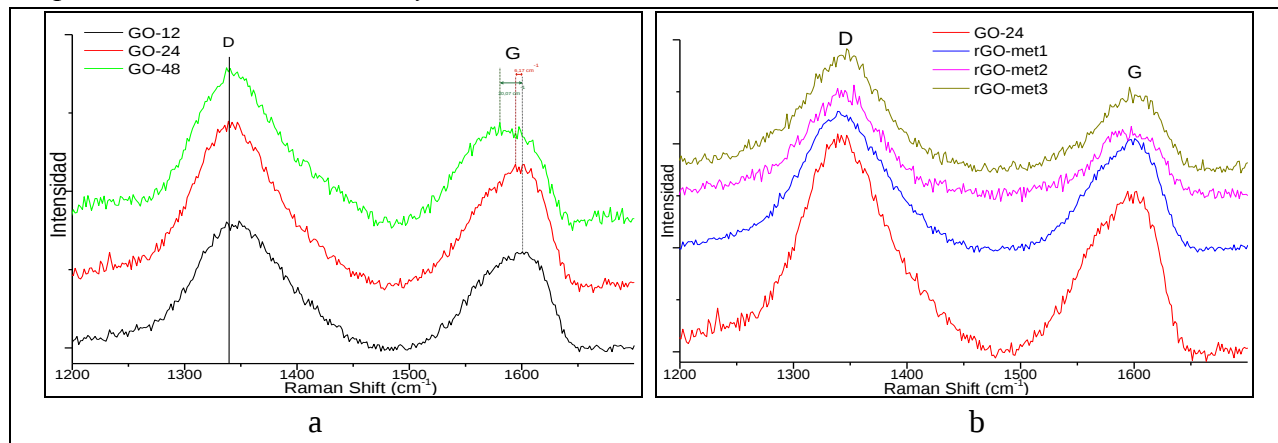
Número de señal	Número de onda cm^{-1}	Tipo de señal
1	3450 cm^{-1}	U-O-H
2	1728 cm^{-1}	U-C=O
3	1627 cm^{-1}	U-C=C-
4	1229 cm^{-1}	UC-O-C
5	1061 cm^{-1}	UC-O-C

En figura 14-b se muestra el espectro IR de los rGO's obtenidos con los tres métodos de reducción probados, después de reducir el GO-24, los grupos hidroxilo y alcoxi disminuyeron su intensidad, y el estiramiento -C=C- continua presente. Sin embargo, para el método 3 se observan nuevas señales, estas son atribuidas a trazas de sulfato de hidracina (Mattioda & Frech, 1995), las cuales no se pudieron eliminar, en la Tabla 2 se muestra la asignación de las señales observadas para los rGO obtenidos. Las señales 2 a 4 y 7 a 8 en la figura 14-b corresponde a los modos vibracionales del sulfato de hidracina, estas apantallan las señales del rGO.

Tabla 2*Asignación de señales observadas en los espectro IR de la figura 14-b*

Número de señal	Número de onda cm^{-1}	Tipo de señal
1	3450 cm^{-1}	U -O-H
2	3173 cm^{-1}	U -N-H
3	2999 cm^{-1}	U -N-H
4	2893 cm^{-1}	U -N-H
5	1728 cm^{-1}	U -C=O
6	1630 cm^{-1}	U -C=C-
7	1397 cm^{-1}	U -S=O
8	1032 cm^{-1}	ρ -N-H; U -S=O

4.1.2.2. Espectroscopía Raman. En la caracterización por espectroscopía Raman se trabajó en un intervalo de 1200 a 1700 cm^{-1} para observar las bandas D y G, características de los materiales gráfiticos (Loryuenyong et al., 2013). La banda G se relaciona con la energía de los enlaces sp^2 y es asignada a estructuras gráficas debido al modo vibratorio E_{2g} , es típica para el grafito como para el espectro Raman del grafeno, óxido de grafeno y de los nanotubos de carbono (Aguirre, 2015), la banda D está relacionada con el tamaño de los dominios sp^3 en el plano, una alta intensidad de esta banda sugiere un dominio grafénico más aislado ya que está asociado a los defectos en la estructura de la malla (Sutar et al., 2012). La relación I_D/I_G se ha utilizado ampliamente para caracterizar el contenido de carbono desordenado, los defectos de unión y la fracción sp^3/sp^2 en materiales basados en carbono (Sutar et al., 2012). Esta relación I_D/I_G , da una idea del proceso de reducción al eliminar los grupos funcionales de oxígeno que crean imperfecciones al interior de la malla de carbono (Muhammad Hafiz et al., 2014). En la figura 15-a se muestran los espectros Raman de los GO's con los diferentes tiempos de oxidación, en la cual se aprecian las bandas D y G.

Figura 15*Espectros Raman de los GO's y rGO's obtenidos*

a) Espectro Raman de los GOs a diferentes tiempos de oxidación. 12 (negro), 24 (rojo) y 48 horas de oxidación (verde).
 b) Espectro Raman de los rGO's obtenidos por los tres métodos de reducción probados: L-AA (azul), NaBH₄ (magenta), N₂H₆SO₄ (mostaza).

Se puede apreciar en la figura 15-a que la banda G del GO-24 y GO-48 presentan un desplazamiento leve hacia el rojo (6,17 y 20,1 cm^{-1} respectivamente). El corrimiento hacia el rojo del modo G es indicativo de una reducción térmica durante el proceso de oxidación, debido a esto el GO-48 presenta un desplazamiento mayor que el GO-24 (Sutar et al., 2012). En la Tabla 3 se muestra la variación de la relación I_D/I_G ; se aprecia que el GO-48 presenta la mayor relación I_D/I_G , lo cual indica un mayor grado de defectos en el dominio sp^2 , es decir, mayor números de huecos en la estructura grafénica. Entre el GO-12 y GO-24 esta relación es muy similar. por esa razón se decidió trabajar con el GO de 24 horas de oxidación, ya que este mostro un nivel de oxidación intermedio sin comprometer la estructura de las láminas de GO.

Tabla 3*Variación de la relación I_D/I_G de los óxidos obtenidos*

Muestra	Intensidad D	Intensidad G	I_D/I_G
GO-12	81,0744	61,2717	1,323
GO-24	104,757	77,2037	1,356
GO-48	98,8666	63,8246	1,549

En la figura 15-b se muestran los espectros Raman de los rGO's obtenidos, estos son comparados con el espectro del GO-24 ya que fue el óxido escogido los procesos de reducciones. En la figura 15-b se puede apreciar cómo en los rGO's la proporción de la banda G aumenta un poco respecto a la banda D en comparación con el espectro del GO-24, la Tabla 4 muestra el valor de las intensidades de las bandas D, G y la relación I_D/I_G de los rGO.

Tabla 4

Variación de la relación I_D/I_G de los rGO's obtenidos

Muestra	Intensidad D	Intensidad G	I_D/I_G
GO-24	104,757	77,2037	1,356
rGO-met-1	66,1523	53,0129	1,248
rGO-met-2	52,4095	32,5329	1,611
rGO-met-3	57,774	39,3168	1,469

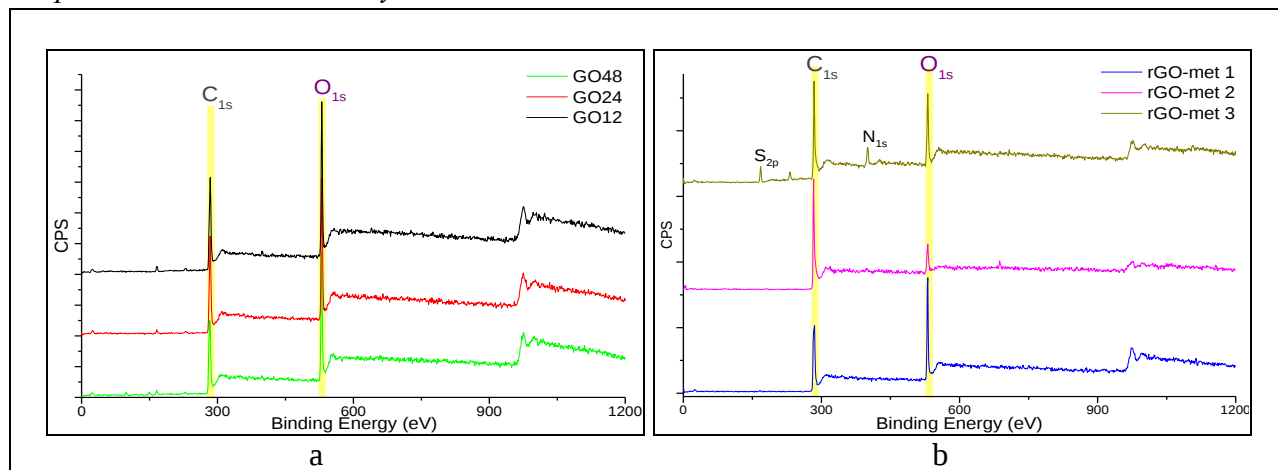
Se puede ver que el valor de la relación I_D/I_G de los rGO-met 2 y 3 aumentó respecto al valor del GO-24, generalmente esto es debido a la presencia de defectos no reparados que quedaron después de la eliminación de grandes cantidades de grupos funcionales que contienen oxígeno (Fan et al., 2010), sin embargo, la relación I_D/I_G del rGO-met1 es menor que en el GO-24. Ferrari & Robertson (2001) demostraron que la relación I_D/I_G disminuye con el aumento de la fracción sp^2 y el tamaño de los dominios sp^2 enlazados, la interpretación de relación I_D/I_G depende de los trastornos y defectos del precursor GO, así como del proceso de reducción empleado (Sutar et al., 2012). El método de reducción 1 (L-AA) resultó ser el más adecuado, puesto que la relación I_D/I_G fue menor al GO-24 lo cual indica que se aumentó el dominio sp^2 sin afectar a la estructura gráfenica del GO-24, los métodos 2 y 3, al aumentar el valor de esta relación, respecto al GO-24, indica un aumento en la cantidad de defectos presente en la estructura gráfenica.

4.1.2.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). Se realizó un análisis elemental de los GO's y rGO's sintetizados, esto con el fin de determinar el grado de

oxidación por medio del radio C:O en composición atómica. La figura 16-a muestra el espectro obtenido para los GO's donde se observan las energías de enlace de átomos de carbono y oxígeno.

Figura 16

Espectros XPS de los GO's y rGO's obtenidos



a) Espectro XPS para los óxidos de grafeno. b) Espectro XPS de los rGO's sintetizados.

La Tabla 5 resume las composiciones atómicas de cada óxido de grafeno sintetizado y su respectivo radio C/O. Estos resultados confirman que el óxido indicado para los procesos de reducción es el GO-24, ya que no presenta un alto grado de oxidación, con lo cual facilita la reducción.

Tabla 5

Relación C/O de los óxidos obtenidos

Muestra	GO-12	GO-24	GO-48
Relación C/O	2,341	2,448	2,306

En la figura 15-b se muestra el espectro XPS de los rGO's obtenidos por los tres métodos de reducción empleados, en ellos se aprecia cómo la relación C/O cambia con respecto al GO-24. La relación C/O pasó de 2,448 (GO-24) a 2,988 para rGO-met 1, 9,693 para rGO-met 2 y 3,611 para el rGO-met3, siendo el rGO-met 2 el óxido de grafeno reducido con mayor grado de

reducción. En la figura 16-b, también se logra apreciar que el rGO-met 3 presentó trazas de contaminación, tal como se indicó en el análisis del espectro IR de la figura 14-b.

4.2. Síntesis y caracterización del composite PU-rGO

La información obtenida de la espectroscopía IR de la figura 14-b muestra la disminución de las señales características del óxido de grafeno en los tres métodos de reducción empleados, sin embargo, el rGO-met 3 presentó trazas de sulfato de hidracina con lo cual se descartó este método para la elaboración del composite. La información obtenida por la espectroscopía XPS indica que el rGO-met 1 presentó un menor grado de reducción en comparación con el rGO-met 2, pese a esto, la espectroscopía Raman y la relación I_D/I_G obtenidas de la figura 15-b indica que el rGO-met 1 presenta una red grafénica más grande y con menor daño en su estructura a diferencia del rGO-met 2, el cual presentó una mayor afectación en la estructura grafénica. Con estos resultados se empleó el rGO-met 1 para la elaboración de los composites PU-rGO.

Se prepararon dos composites variando la proporción de rGO, uno del 0,25 y otro del 0,5 % en peso. Estos composites se caracterizaron por espectroscopía IR, Raman, análisis termogravimétrico TGA, microscopía electrónica de barrido SEM-EDS. Los resultados que se obtuvieron fueron comparados con un blanco de poliuretano comercial de secado rápido *Pintuco profesional* (PU).

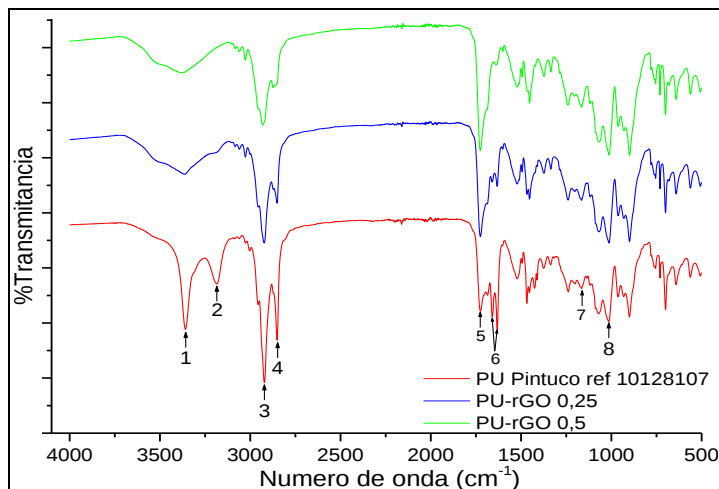
4.2.1. Caracterización por espectroscopía IR

Se caracterizaron por espectroscopía IR los composites PU-rGO 0,5 y PU-rGO 0,25 junto con el PU sin reforzar, cuyos espectros se muestran en la figura 17, en los tres espectros se aprecian las señales características del grupo uretano, además, en los espectros de los composites se observa una deformación en la señal de estiramiento del grupo -N-H, esta deformación es causada por la

integración del rGO en la matriz de poliuretano (Zhong et al., 2019). En la Tabla 6 se presenta la asignación de las señales observadas en los espectros de la figura 17.

Figura 17

Espectros FT-IR de los recubrimientos



IR del recubrimiento PU pintuco, PU-rGO 0,25 y PU-rGO 0,5

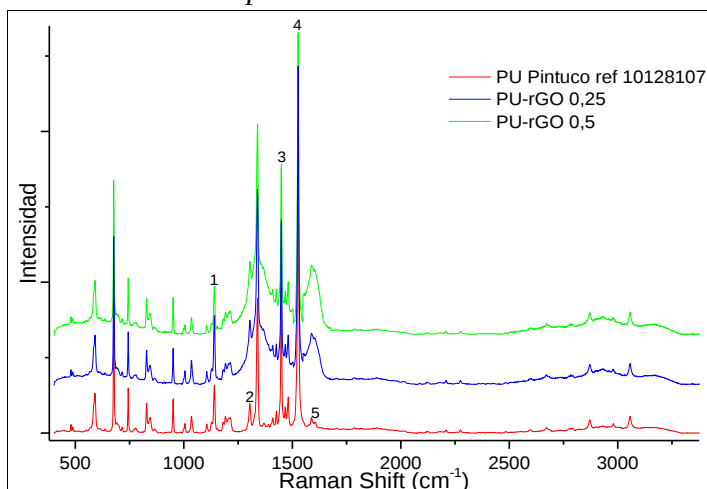
En los espectros de la figura 17, no se aprecia una banda a 2270 cm^{-1} , esta banda es propia del grupo isocianato, la ausencia de esta banda indicaría que los diisocianatos que conforma el componente A de las resinas reaccionó completamente (Xue et al., 2018), también, en el espectro del PU se aprecian unas bandas que pueden asociarse a la formación de urea, (1659 cm^{-1} y 1632 cm^{-1}), correspondientes a estiramientos del enlace -N-C-, propias de amidas primarias y al estiramiento de urea ligada a H, respectivamente (Tang & Gao, 2017; Wu et al., 2000). En los espectros de los composites se aprecia como se incrementa una banda a 1727 cm^{-1} , esta banda es atribuida a la vibración del enlace -C=O, del enlace -NHCOO- junto con la banda que se aprecia a 1158 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones del enlace -C-O- (Ghobashy et al., 2016). El aumento de estas dos bandas, junto con la ausencia de las bandas asociadas a la formación de urea indicarían que los diisocianatos reaccionaron con los grupos oxigenados remanentes del rGO formando el enlace uretano entre estos dos componentes (Xue et al., 2018).

Tabla 6*Asignación de señales observadas en los espectro IR de la figura 17*

Número de señal	Número de onda	Tipo de señal
1	3344 cm^{-1}	ν -N-H
2	3184 cm^{-1}	ν -N-H
3	2939 cm^{-1}	ν -C-H
4	2864 cm^{-1}	ν -C-H
5	1727 cm^{-1}	ν -C=O
6	1659 cm^{-1} 1632 cm^{-1}	ν -C-N- amida primarias
7	1158 cm^{-1}	ν -C-O-
8	1022 cm^{-1}	ν -C-N-

4.2.2. Caracterización por espectroscopía Raman

En la caracterización por espectroscopía Raman, se aprecia cómo aparecen las bandas D y G características de los materiales grafénicos en los espectros de los composites obtenidos, figura 18

Figura 18*Espectros Raman de los recubrimientos empleados*

Raman del recubrimiento PU pintuco, PU-rGO 0,25 y PU-rGO 0,5

Las bandas características de los poliuretanos señaladas en la figura 18 se enumeran en la Tabla 7 (Parnell et al., 2003). En los espectros de los composites se aprecia como a medida que

aumenta la proporción de rGO las bandas D y G se hacen más intensas, la presencia de las bandas características del rGO y su intensidad es una de las pocas diferencias que se aprecian en los espectros de la figura 18. En el espectro Raman del PU y los composites muestran señales que no fueron identificadas ya que se trabajó con un poliuretano comercial.

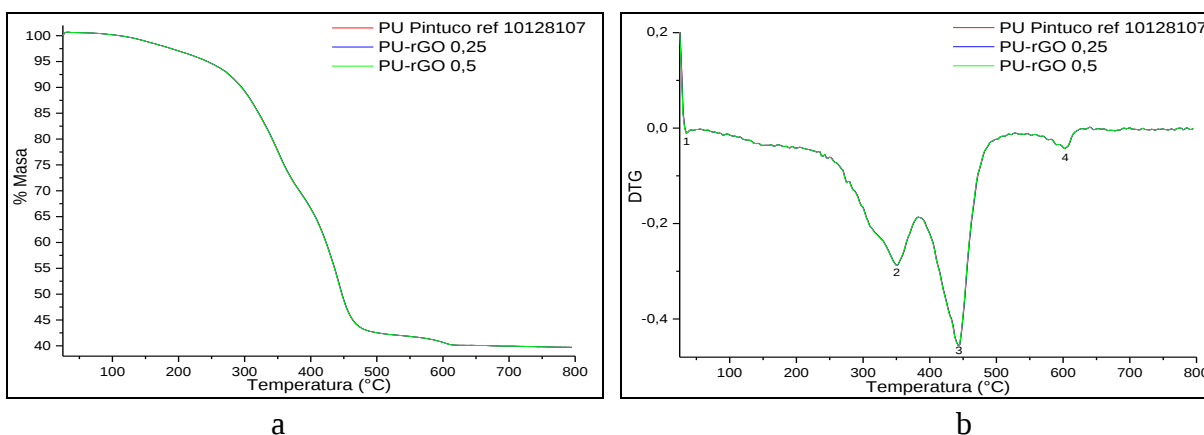
Tabla 7

Asignación de bandas característica de los poliuretanos (Parnell et al., 2003) observadas en los espectros Raman de la figura 18

Número de señal	Raman shift (cm ⁻¹)	Tipo de señal
1	1141	Amida de uretano
2	1304	$\delta(\text{CH})$, amida III de uretano
3	1449	$\nu \text{ C=O}$ de uretano $\delta(\text{CH}_2)$
4	1526	$\nu(\text{Ar})$, amida II de uretano: $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
5	1607	$\nu(\text{Ar})$

4.2.3. Caracterización por TGA

La figura 19 muestra los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico realizado a los composites PU-rGO y el PU sin reforzar. En los termogramas de la figura 19-a se aprecia que los composites al igual que el blanco son térmicamente estables por debajo de los 250°C debido a que a esta temperatura sólo se ha perdido, aproximadamente, un 5% de la masa (Valero et al., 2008), esta pérdida de masa puede estar asociada a pérdidas de humedad presentes en los revestimientos (B. Yang et al., 2004).

Figura 19*Termogramas de los recubrimientos empleados*

a) Análisis termogravimétrico TGA y b) DTG

Se observa que el perfil de descomposición de los termogramas es el mismo para los composites PU-rGO's y el PU sin reforzar, estos sufren una descomposición multietapa, sin embargo, los productos intermedios son inestables (Gugliotta, 2006), En la Tabla 8 se muestran las temperaturas a las cuales las muestras han perdido el 5, 20, 40, y 60% de su masa.

Tabla 8*Temperaturas correspondientes a la pérdida de masa*

Muestra	T _{5%}	T _{20%}	T _{40%}	T _{60%}
PU sin reforzar	242,7	342,6	422,6	675,1
PU-rGO 0,25	242,4	342,4	422,4	674,9
PU-rGO 0,5	242,2	342,2	422,2	674,7

En los análisis térmico diferencial de la figura 19-b se aprecian dos etapas principales de descomposición térmica la primera etapa estaría asociada a la degradación de los segmentos rígidos de los revestimientos, los cuales están conformados por los enlaces uretanos. La segunda etapa es asociada a la degradación de los segmentos flexibles conformada por los polioles (Herrera et al., 2002). Se aprecia una pequeña etapa de pérdida de masa (pico 4 de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**-b) esta etapa puede asociarse a la descomposición de los

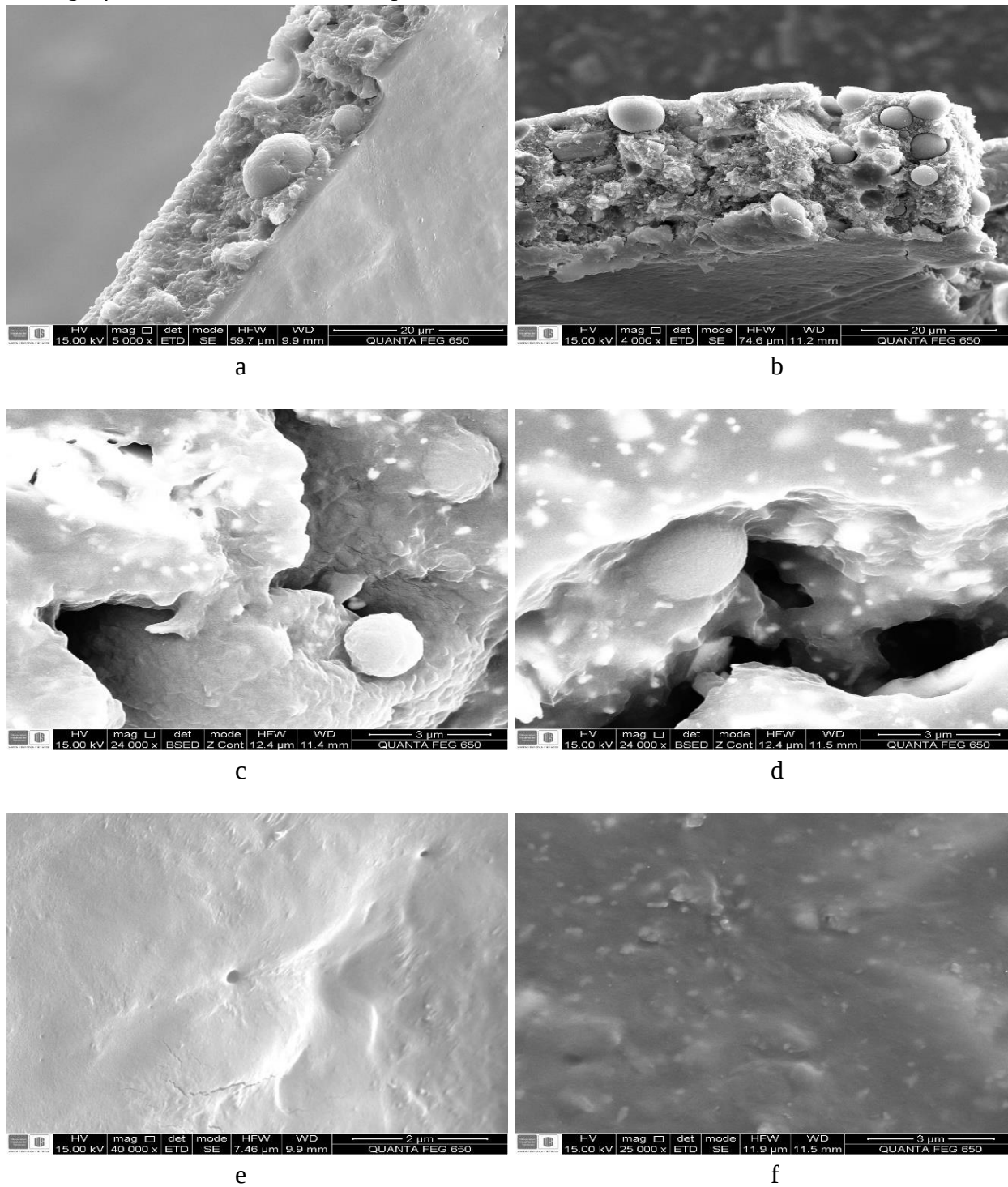
anillos aromáticos de los diisocianatos que conforma el componente A de las resinas (Herrera et al., 2002). Los picos que se aprecian en las curvas DTG de la figura 19-b representan la temperatura máxima ($T_{\max}$) a la que se alcanzó la tasa máxima de pérdida de peso. La $T_{\max}$ del PU sin reforzar y los composites PU-rGO fueron similares. Estos indican que las cantidades de rGO que se dispersaron en la matriz polimeriza del poliuretano comercial fue demasiado pequeña para tener un efecto en el comportamiento de descomposición térmico del poliuretano comercial *Pintuco* (Liu et al., 2013).

4.2.4. Caracterización por SEM-EDS

Las micrografías SEM de los recubrimientos se muestran en la figura 20, las imágenes a, c y e corresponden al recubrimiento de PU sin reforzar, las micrografías b, d, y f corresponden al revestimiento del composite PU-rGO 0,5. Las figuras a y b corresponden a un corte longitudinal de los respectivos revestimientos, el revestimiento de PU sin reforzar tuvo un grosor de 20,6 μm y el revestimiento del composite tuvo un grosor de 20,1 μm . En ambos revestimientos están presente pequeñas partículas esféricas, para el PU sin reforzar estas esferas presentaron un diámetro que osciló entre los 2 a 10 μm . El diámetro de las esferas del revestimiento del composite PU-rGO 0,5 osciló entre los 3 a 7 μm . Estas esferas podrían ser partículas de pigmento integrado en el poliuretano comercial (X. . Yang et al., 2003), sin embargo, durante el proceso de polimerización del poliuretano es posible que se dé la formación de estas esferas y el tamaño de las mismas se verán afectados por factores como temperatura y velocidad de agitación durante la polimerización (Koh et al., 2014).

Figura 20

Micrografías de los recubrimientos aplicados



SEM de los recubrimientos. a, c y e corresponde al PU comercial; b, d y f corresponden al compuesto PU-rGO 0,5; Vista general (a y b), vista interior (c y d), vista frontal (e y f).

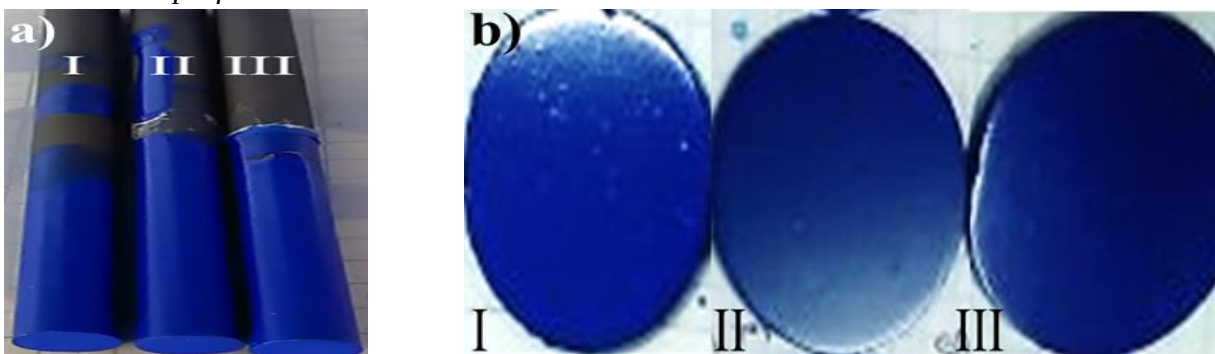
El recubrimiento PU sin reforzar presentó fallas al interior del recubrimiento, (figura 20-c), además, este recubrimiento presentó porosidades, (figura 20-e), estos poros aparecieron en la etapa de curado debido a la evaporación del disolvente (Vargas, 2019). El recubrimiento del composite también presentó fallos al interior del recubrimiento, (figura 20-d). Sin embargo, estos fallos no fueron tan notorios, la superficie del recubrimiento se mostró más rugosa que el revestimiento de PU sin reforzar, (figura 20-f), esta diferencia se debe a la distribución de las capas de rGO en la matriz polimérica (Li et al., 2016).

4.3. Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los revestimientos aplicados

Después de la aplicación de los recubrimientos sobre las superficies metálicas se procedió a evaluar las propiedades anticorrosivas de los composites. Fueron empleadas las varillas de acero al carbón 1020 para los ensayos gravimétricos (figura 21-a) y para la evaluación electroquímica se utilizaron discos de acero al carbón 1020 (figura 21-b).

Figura 21

Vista de las superficies recubiertas



a) varillas de acero al carbón. b) discos de acero al carbón; I) Blanco PU; II) PU-rGO 0,25; III) PU-rGO 0,5.

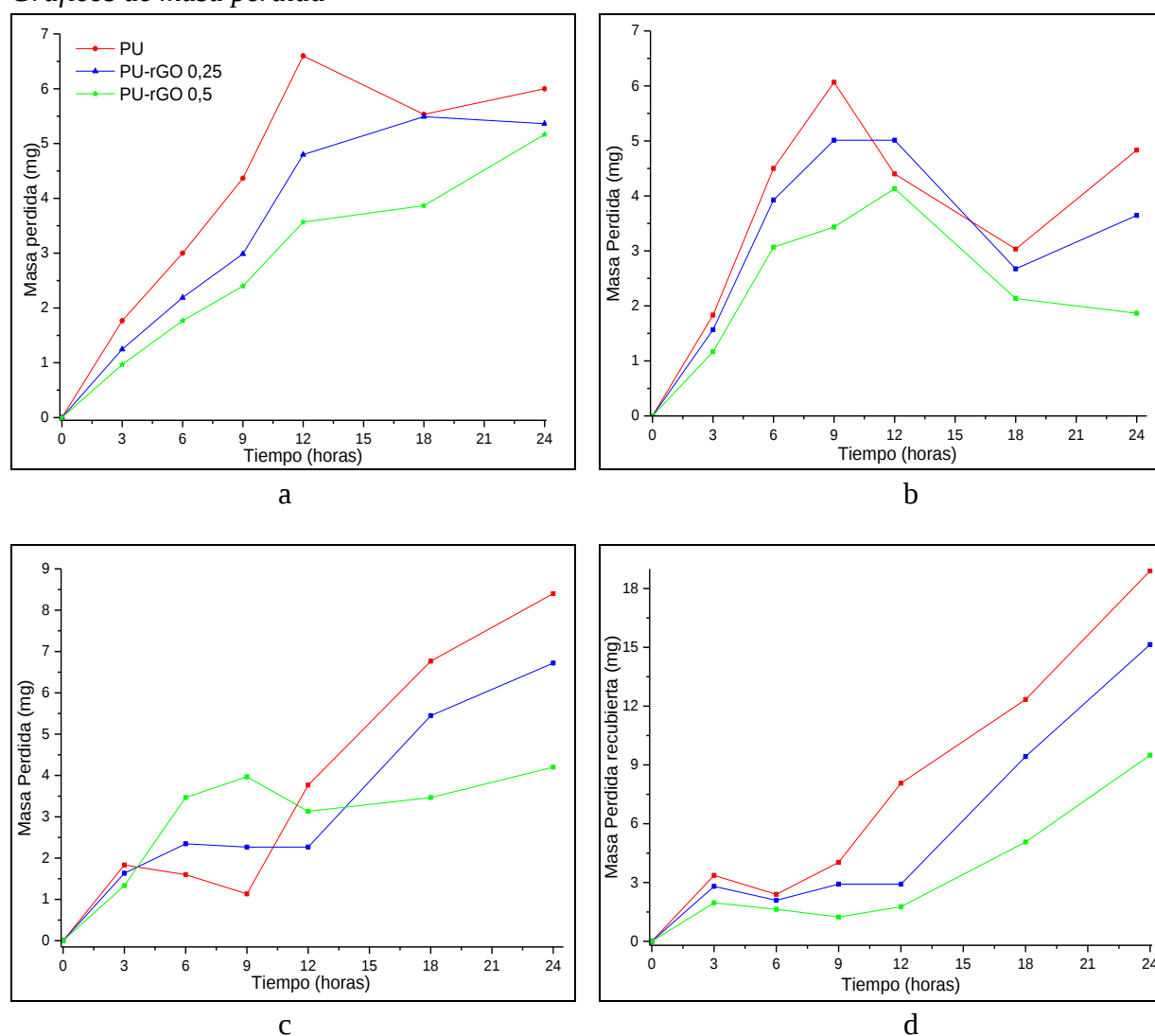
4.3.1. Determinación de la tasa de Corrosión y propiedades anticorrosivas método gravimétrico

Siguiendo la metodología planteada por Boumhara y Derfouf, en la cual una superficie se expone a una solución de HCl de concentración 1,0 M por un determinado intervalo de tiempo para determinar la tasa corrosión, ecuación 5 y 6 (Boumhara et al, 2018 & Derfouf, et al, 2019).

La figura 22, muestra las pérdidas de masa de los recubrimientos causada por el medio ácido en función del tiempo.

Figura 22

Gráficos de masa perdida



Pérdida de masa de los recubrimientos a diferentes temperaturas. a) 25°C b) 35°C c) 45°C d) 55°C

En los gráficos de la figura 22 se aprecia una pérdida de masa inicial que es atribuida a la degradación del revestimiento por parte del ácido, primera etapa del proceso corrosivo (Schweitzer, 2006), se puede observar en las grafica que los recubrimientos de los composites PU-rGO's presentaron perdidas de masa menores que el PU sin reforzar. Esto podría deberse a que el rGO disperso en el PU aumenta los efectos de barrera del PU, aumentando la dificultad de los procesos de difusión de los electrolitos al interior del recubrimiento hasta llegar a la superficie metálica (Cai et al., 2016). La

Tabla 9 muestran las pérdidas de masa de los recubrimientos a temperaturas de 25 y 55 °C. Se observa que al cabo de cierto tiempo los recubrimiento ganan peso previo a una pérdida de masa acelerada. La ganancia de masa se puede atribuir a una segunda etapa del proceso de oxidación, en la cual una capa de óxido se forma entre el recubrimiento y el metal, este óxido es formado por oxígeno y agua que logró filtrarse a través del recubrimiento debido a los daños que ha sufrido (Schweitzer, 2006). La segunda pérdida de masa puede ser asociada a una tercera etapa en el proceso corrosivo, en la cual se da un desprendimiento y degradación del recubrimiento y la capa de óxido formada es disuelta, (Schweitzer, 2006).

Tabla 9

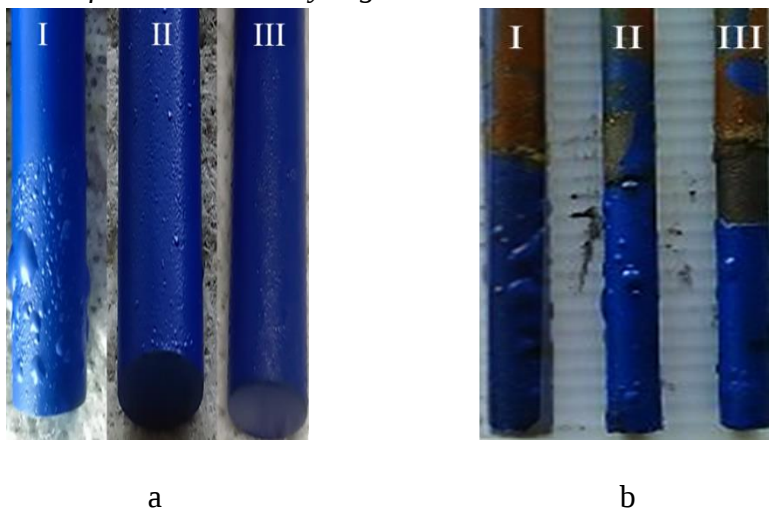
Pérdida de masa de las varillas recubiertas

Temperatura (°C)		25					55				
Tiempo de Inmersión (horas)		3	6	9	12	24	3	6	9	12	24
Masa perdida (mg)	PU sin reforzar	1,8	3,0	4,4	6,6	6,0	3,4	2,4	4,0	8,1	18,9
	PU-rGO 0,25	1,2	2,2	3,0	4,8	5,4	2,8	2,1	2,9	2,9	15,1
	PU-rGO 0,5	0,9	1,8	2,4	3,6	5,2	2,0	1,6	1,2	1,8	9,5

La figura 26-a muestra el gráfico correspondiente a la pérdida de masa de los recubrimientos a 25°C, se observa que el composite PU-rGO 0,5 presentó las menores pérdidas de masa, además este recubrimiento no llegó a una segunda etapa corrosiva, puesto que no se apreció una ganancia de masa, en cambio, el composite PU-rGO 0,25 registró una ganancia de masa a las 24 horas de inmersión, en las imágenes de la figura 23-a se aprecia el estado de las varillas recubiertas al finalizar la prueba; al incrementar la temperatura del ensayo gravimétrico se observa cómo el composite PU-rGO 0,5 llega a las etapas corrosivas 2 y 3, pese a esto, el composite PU-rGO 0,5 continúa siendo el recubrimiento que registró la menor pérdida de masa. La integración del rGO aumentó la resistencia del recubrimiento a la corrosión, ya que el PU sin reforzar presentó una degradación completa del revestimiento en menores tiempos que los recubrimientos basados en los composites de PU-rGO, la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**-b muestra el estado de las varillas recubiertas al finalizar la prueba a una temperatura de 55°C, los daños causados por la corrosión son evidentes.

Figura 23

Estado de las varillas al finalizar los ensayos gravimétricos

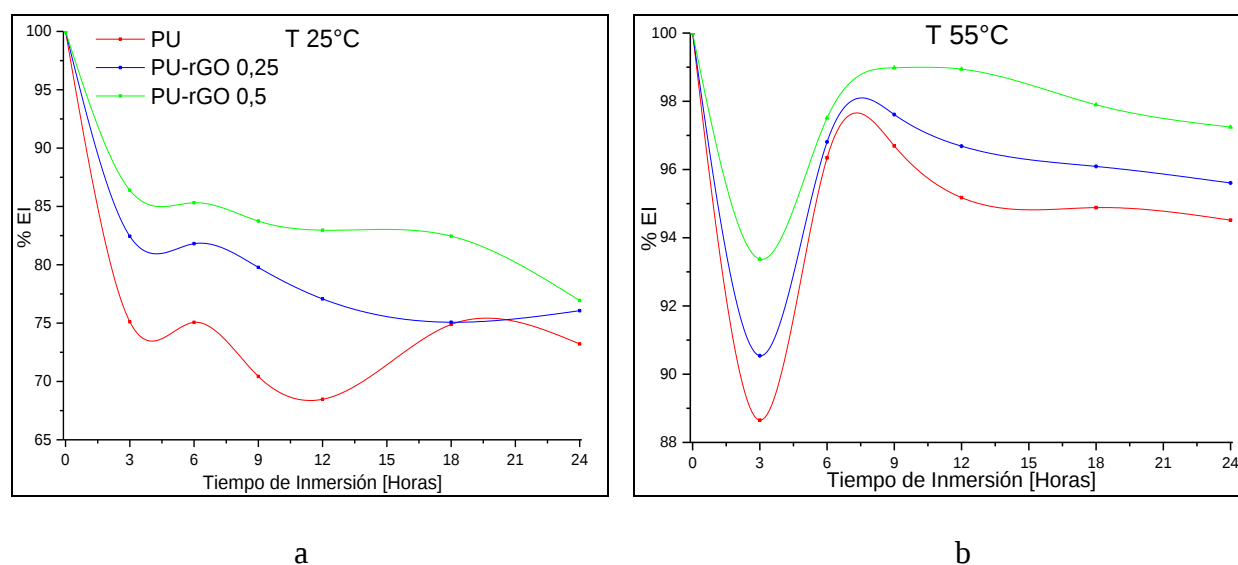


Varillas recubiertas al finalizar el ensayo gravimétrico I) Blanco PU; II) PU-rGO 0,25; III) PU-rGO 0,5. a) 25°C; b) 55°C.

Los gráficos de la figura 24 muestran el porcentaje de eficiencia de la inhibición de la corrosión de los ensayos realizados a 25 y 55°C. en estos gráficos se aprecia que el PU-rGO 0,5 tuvo un mayor porcentaje de inhibición de la corrosión, confirmando que este composite presenta una mayor resistencia a la corrosión que el PU-rGO 0,25 y que el PU sin reforzar.

Figura 24

Eficiencia de la inhibición de la corrosión



Porcentaje de eficiencia de Inhibición de la corrosión de los recubrimientos a a) 25°C y b) 55°C

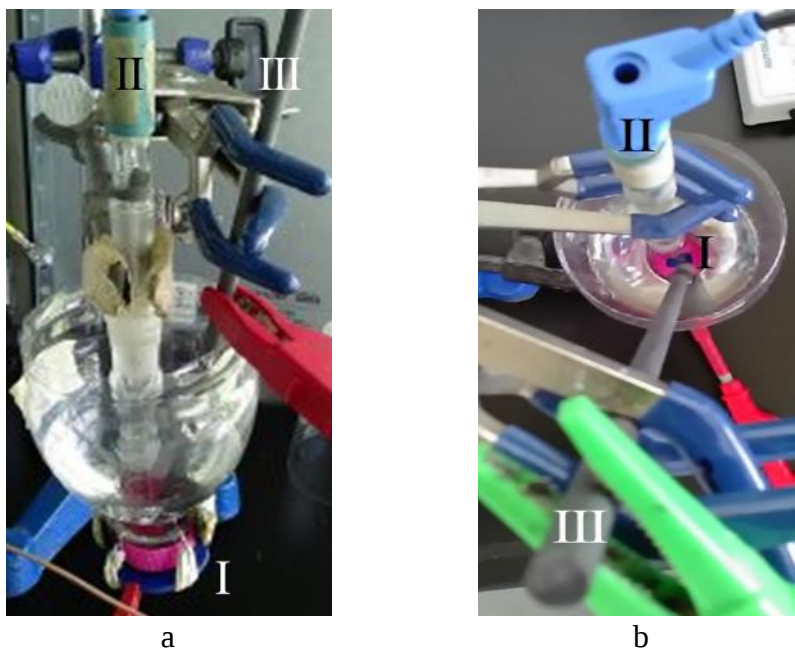
4.3.2. Determinación de las propiedades anticorrosivas por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La determinación de la impedancia permitió conocer el comportamiento del recubrimiento en función de componentes eléctricas a través del tiempo. Para esta determinación se empleó una celda electroquímica como la que se muestra en las imágenes de la figura 25; **Error! No se encuentra el origen de la referencia..** El electrodo de trabajo consistió en acero al carbón 1020 recubierto. 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 un electrodo de grafito como contraelectrodo.

Figura 25

Montaje de la celda de corrosión



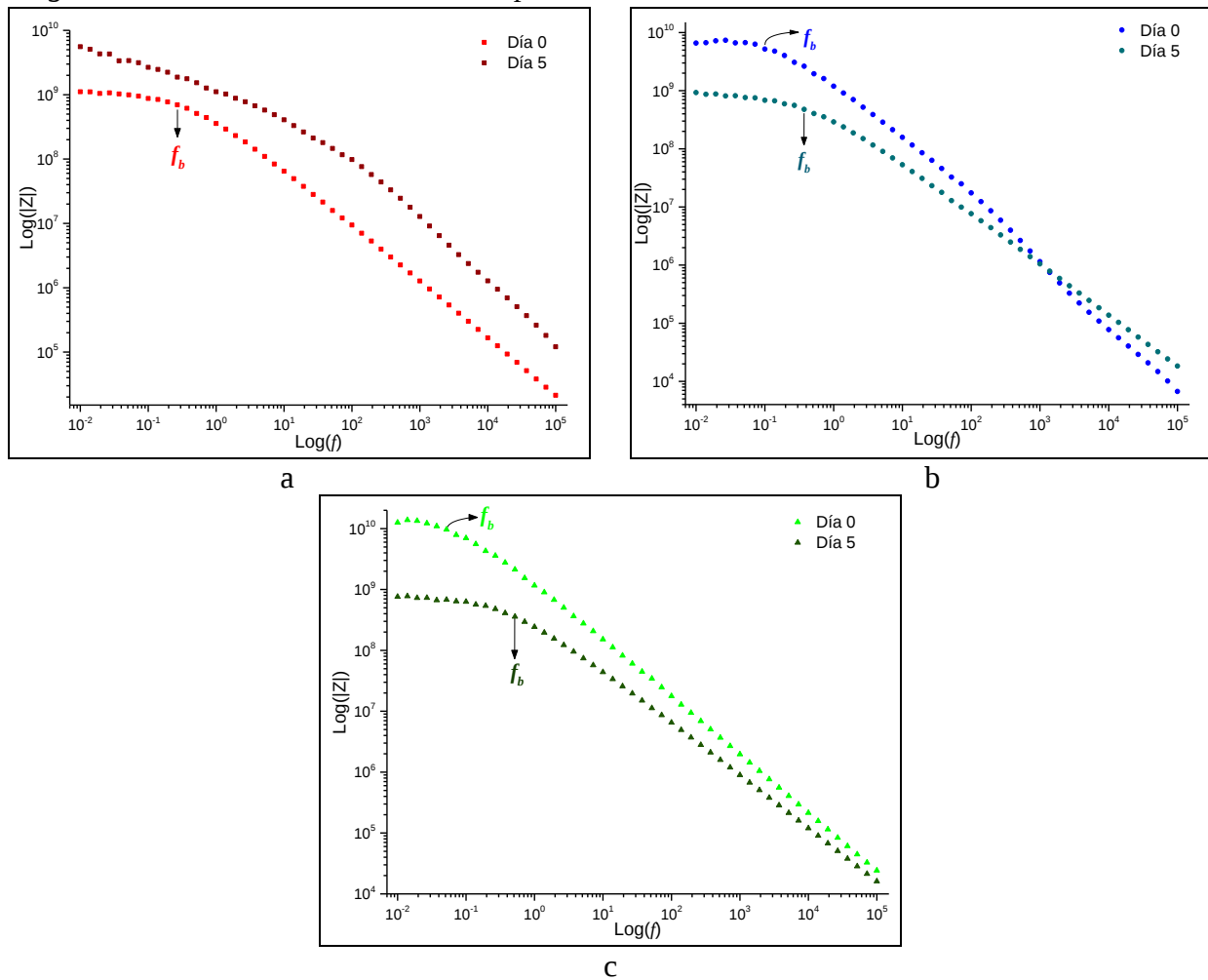
Celda corrosiva empleada en la determinación EIS. a) vista lateral; b) vista superior. I) Electrodo de trabajo; II) Electrodo de referencia Ag/AgCl; III) Contraelectrodo de grafito.

La figura 26 muestra los gráficos de Bode obtenidos para los recubrimientos de a) PU sin reforzar, b) PU-rGO 0,25 y c) PU-rGO 0,5; las mediciones de impedancia se realizaron a los días 0 y 5 días de inmersión, en los gráficos es posible identificar dos regiones, una región con dominio resistivo a bajas frecuencias caracterizada por tener una pendiente aproximada de 0 y otra con dominio capacitivo caracterizada por presentar una pendiente de aproximadamente -1 (Pacha O.,

2012). La frecuencia a la cual se da el cambio de dominio resistivo a dominio capacitivo del recubrimiento se denomina frecuencia de rompimiento (breakpoint frequency) f_b .

Figura 26

Diagramas Bode de los recubrimientos aplicados



Diagramas Bode del módulo de impedancia contra frecuencia a los días 0 y 5 del montaje de la celda para los recubrimientos: a) PU Pintuco; b) PU-rGO 0,25; c) PU-rGO 0,5

La Tabla 10 muestra las frecuencias de rompimiento y el valor del módulo de la impedancia a dicha frecuencia. El recubrimiento de PU para el día 0 muestra un valor de impedancia de $6,95 \times 10^8 \text{ } [\Omega]$ para su f_b , al cabo de los 5 no se evidenció un dominio resistivo, figura 26-a, por tanto el recubrimiento adquirió un comportamiento capacitivo (Ramírez & Uruchurtu, 2011). Esto es debido a que los iones presentes en la solución penetraron el recubrimiento formando una doble capa de iones que actúa como un capacitor con lo cual se favorece la corrosión del metal (Ramezanzadeh et al., 2016)

Tabla 10

Frecuencia de rompimiento y módulo de impedancia para los recubrimientos

Muestra	Día 0		Día 5	
	f_b [Hz]	$ Z $ [Ω]	f_b [Hz]	$ Z $ [Ω]
PU Pintico	0,268227	$6,95 \times 10^8$	-----	-----
PU-rGO 0,25	0,1	$5,19 \times 10^9$	0,37276	$4,76 \times 10^8$
PU-rGO 0,5	0,051795	$9,64 \times 10^9$	0,51794	$3,58 \times 10^8$

Los composites PU-rGO 0,25 y PU-rGO 0,5 al cabo de los 5 días de inmersión en la celda presentaron un dominio resistivo mayor al que presentaron al día inicial, además, la f_b del composite PU-rGO 0,5 fue más alta que la del composite PU-rGO 0,25.

Los composites PU-rGO 0,25 y PU-rGO 0,5 presentaron, para el día 0, un bajo dominio resistivo y sus respectivas f_b se presentaron a frecuencias más bajas a comparación de la f_b del recubrimiento PU. Sin embargo, al cabo de los 5 días la f_b de los recubrimientos reforzados tuvieron un desplazamiento a frecuencias más altas y por ende el dominio resistivo de los recubrimientos reforzados con rGO aumentó, de acuerdo con Ramezanzadeh et al., (2016) un desplazamiento a frecuencias bajas de la f_b indican el paso de los electrolitos a través del recubrimiento. La f_b del composite PU-rGO 0,25 se presentó a una frecuencia menor que la del

composite PU-rGO 0,5; este comportamiento, junto con los resultados del ensayo gravimétrico, muestra un aumento en las propiedades de barrera del recubrimiento, dificultando la difusión de los electrolitos en el recubrimiento hasta los sitios activos del metal (Ramezanzadeh et al., 2016).

5. Conclusiones

Se sintetizó los óxidos de grafeno con tres tiempos de oxidación empleando el método de Hummers modificado, confirmándose que el tiempo permitido para la reacción de oxidación afecta su nivel de oxidación.

Se obtuvieron diferentes grados de reducción en los rGO mediante las tres rutas propuestas, encontrándose para uno de ellos (rGO-met 2), un alto grado de reducción y daño en la estructura grafénica, asociado a las condiciones de reducción empleadas en esta ruta.

Se obtuvo el composite PU-rGO, lográndose dispersar el rGO en el poliuretano comercial, debido a la presencia de grupos oxigenados remanentes en la estructura del rGO posterior al proceso de reducción y a la preservación de la estructura grafénica del rGO-met 1.

Los ensayos gravimétricos mostraron que al reforzar un poliuretano comercial con rGO incrementó la inhibición de la corrosión, mejorando la capacidad de protección del acero. Adicionalmente, los resultados obtenidos por EIS mostraron que el efecto barrera de los composites PU-rGO 0,5% en peso de rGO fue mayor que el de los composites PU-rGO 0,25 % en peso de rGO y este a su vez fue mayor que el recubrimiento comercial sin reforzar, debido a que el rGO integrado en la matriz polimérica dificultó la difusión de los iones, agua y oxígeno en el revestimiento.

Además, la incorporación del rGO al poliuretano comercial no tuvo efecto en la estabilidad térmica del recubrimiento.

6. Recomendaciones

Probar con un mayor número de variaciones en la proporción de rGO usada para reforzar el poliuretano comercial y así determinar la relación optima en la cual se obtengan la mayor capacidad protectora contra la corrosión sin afectar las demás propiedades físicas y químicas del recubrimiento.

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

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

Referencias Bibliográficas

- Aguirre, F. (2015). Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura. In *Trabajo final master en materiales*. Universidad del País Vasco.
- Asrar, N., Birketveit Marko Stipanič ev Bergen, Ø., Joshua Jackson, N. E., Jenkins Aberdeen, A., Denis Mélot, S., Scheie Stavanger, J., & Jean Vittonato, N. (2016). Corrosion—The Longest War. *Oilfield Review*, 28(2), 34–49. http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors16/May2016/03-corrosion.pdf
- Bedoya Lora, F., Calderon Gutiérrez, J., Bermúdez Castañeda, Á., Castaño Gonzáles, J., Echeverría Echeverría, F., & Maya Montoya, J. (2011). Influencia En La Evaluación Del Desempeño De Recubrimientos Orgánicos Mediante Ensayos Acelerados Y Espectroscopia De. *Food Ciencie*, 15(1), 245–268.
- Bermejo, D. (1988). *Introducción a la espectroscopia Raman* (OEA - Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico (ed.)).
- Borrell, M. A., & Salvador, M. D. (2015). Materiales de carbono: del grafito al grafeno. *Textos Academicos Universitarios*, 2, 92. <http://hdl.handle.net/10251/64547>.
- Boumhara, K., Harhar, H., Tabyaoui, M., Bellaouchou, A., Guenbour, A., & Zarrouk, A. (2019). Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ Solution by Artemisia herba-alba Oil. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5(1), 8. <https://doi.org/10.1007/s40735-018-0202-8>
- Brown, T. L., Lemay, H. E., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004). *Química la ciencia central* (9th ed.). Pearson educación.

- Cai, K., Zuo, S., Luo, S., Yao, C., Liu, W., Ma, J., Mao, H., & Li, Z. (2016). Preparation of polyaniline/graphene composites with excellent anti-corrosion properties and their application in waterborne polyurethane anticorrosive coatings. *RSC Advances*, 6(98), 95965–95972. <https://doi.org/10.1039/C6RA19618G>
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2013). *Química* (11th ed.). McGraw-Hill.
- Cicek, V. (2017). Corrosion and its Definition. *Corrosion Engineering and Cathodic Protection Handbook*, 1–3. <https://doi.org/10.1002/9781119284338.ch1>
- Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010). Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 6(6), 711–723. <https://doi.org/10.1002/smll.200901934>
- Costa Milan, D. (2016). *Experimental study of electronic transport in single molecular contacts and surface modification via STM*. July, 1. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1560.9844>
- 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. <https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1562321>
- Eckert, R. B., & Koch, G. H. (2016, May 9). Improving Corrosion Control Efficiencies Using Corrosion Management Principles. *SPE International Oilfield Corrosion Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/179945-MS>
- Erickson, K., Erni, R., Lee, Z., Alem, N., Gannett, W., & Zettl, A. (2010). Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials*, 22(40), 4467–4472. <https://doi.org/10.1002/adma.201000732>

- Escuela politecnica Nacional. (2012). Corrosión y degradación de los metales. In *Bibdigital.epn.edu.ec*. <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/2771/1/CD-0553.pdf>
- Fan, Z., Wang, K., Wei, T., Yan, J., Song, L., & Shao, B. (2010). An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon*, 48(5), 1686–1689. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.063>
- Ghobashy, M. M., & Abdeen, Z. I. (2016). Radiation Crosslinking of Polyurethanes: Characterization by FTIR, TGA, SEM, XRD, and Raman Spectroscopy. *Journal of Polymers*, 2016, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2016/9802514>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Gugliotta, L. M. (2006). Análisis térmico de polímeros. In *Centro científico tecnológico Santafe*. <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/a/a.06.pdf>
- Herrera, M., Matuschek, G., & Kettrup, A. (2002). Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. *Polymer Degradation and Stability*, 78(2), 323–331. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00181-7)
- Kermani, M. B., & Harrop, D. (1996). The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Production and Facilities*, 11(3), 186–190. <https://doi.org/10.2118/29784-PA>
- Knözinger, E. (1986). P. R. Griffiths, J. A. de Haseth: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 83 aus der Reihe: Chemical Analysis-A Series of Monographs of Analytical Chemistry and Its Applications, John Wiley + Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto,

- Singapore. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 90(12), 1240–1241.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19860901224>
- Koch, G., Varney, J., Thopson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study. *NACE International*, 1–216. <http://impact.nace.org/>
- Koh, E., Kim, N.-K., Shin, J., & Kim, Y.-W. (2014). Polyurethane microcapsules for self-healing paint coatings. *RSC Adv.*, 4(31), 16214–16223. <https://doi.org/10.1039/C4RA00213J>
- Konno, H. (2016). X-ray Photoelectron Spectroscopy. In *Materials Science and Engineering of Carbon* (pp. 153–171). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00008-8>
- Krishnamoorthy, K., Jeyasubramanian, K., Premanathan, M., Subbiah, G., Shin, H. S., & Kim, S. J. (2014). Graphene oxide nanopaint. *Carbon*, 72, 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.013>
- Landolt, D. (2007). *Corrosion and surface chemistry of metals* (first). EPFL Press.
- Li, J., Cui, J., Yang, J., Li, Y., Qiu, H., & Yang, J. (2016). Reinforcement of graphene and its derivatives on the anticorrosive properties of waterborne polyurethane coatings. *Composites Science and Technology*, 129, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.017>
- Liu, Y., Ma, J., Wu, T., Wang, X., Huang, G., Liu, Y., Qiu, H., Li, Y., Wang, W., & Gao, J. (2013). Cost-Effective Reduced Graphene Oxide-Coated Polyurethane Sponge As a Highly Efficient and Reusable Oil-Absorbent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(20), 10018–10026. <https://doi.org/10.1021/am4024252>
- Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanaprat, P., Boonchompoo, W., & Buasri, A. (2013). Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based

- Exfoliation and Reduction Methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2013/923403>
- Mattioda, A. L., & Frech, R. (1995). Vibrational modes of hydrazine sulfate and deuterium-substituted single crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 51(14), 2545–2560. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01497-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01497-7)
- Mo, M., Zhao, W., Chen, Z., Liu, E., & Xue, Q. (2016). Corrosion inhibition of functional graphene reinforced polyurethane nanocomposite coatings with regular textures. *RSC Advances*, 6(10), 7780–7790. <https://doi.org/10.1039/c5ra24823j>
- 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. <https://doi.org/10.1039/c5ra10494g>
- Morales, U. P., Camargo, Á. M., & Flórez, J. J. O. (2010). Electrochemical Impedance-interpretation of typical diagrams with equivalent circuits. *DYNA (Colombia)*, 77(164), 69–75.
- Muhammad Hafiz, S., Ritikos, R., Whitcher, T. J., Md. Razib, N., Bien, D. C. S., Chanlek, N., Nakajima, H., Saisopa, T., Songsiriritthigul, P., Huang, N. M., & Rahman, S. A. (2014). A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 193, 692–700. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.017>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field in atomically thin carbon films. *Science*,

306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

Øystein, O., & Forsgren, A. (2017). *Corrosion control Through organic coatings* (C. Press (ed.); second).

Pacha O., M. A. (2012). *Caracterización y respuesta antibacteriana de la superficie del biomaterial ti6al4v sometido a diferentes modificaciones físicas*. Universidad de Extremadura.

Park, J. H., & Park, J. M. (2014). Electrophoretic deposition of graphene oxide on mild carbon steel for anti-corrosion application. *Surface and Coatings Technology*, 254, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.007>

Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., & Ruoff, R. S. (2011). Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, 49(9), 3019–3023. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.071>

Parnell, S., Min, K., & Cakmak, M. (2003). Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. *Polymer*, 44(18), 5137–5144. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00468-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00468-3)

Pintuco, P. (2009). *Ficha Técnica esmalte Poliuretano rápido* (Vol. 10128104, Issue Ral 9003).

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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.004>

Ramírez, R. J. L., & Uruchurtu, C. J. (2011). *Métodos Experimentales en la Ciencia de la*

Corrosión Impedancia Electroquímica. April.

Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and Corrosion Control*. John Wiley & Sons, Inc.

<https://doi.org/10.1002/9780470277270>

Schweitzar, P. A. (2006). Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance. In *Pigment*

& Resin Technology (Vol. 35, Issue 1). <https://doi.org/10.1108/prt.2006.12935aac.003>

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*

(McGrawHill (ed.); Quinta).

Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L. (2019). Synthesis, properties, and

applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano*

Materials Science, 1(1), 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>

Sutar, D. S., Narayanam, P. K., Singh, G., Botcha, V. D., Talwar, S. S., Srinivasa, R. S., & Major,

S. S. (2012). Spectroscopic studies of large sheets of graphene oxide and reduced graphene

oxide monolayers prepared by Langmuir–Blodgett technique. *Thin Solid Films*, 520(18),

5991–5996. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.05.018>

Tang, Q., & Gao, K. (2017). Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane

elastomers by FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR. *International Journal of Polymer Analysis*

and Characterization, 22(7), 569–574. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1312754>

Universia. (2013). Más de 26 mil millones de pesos pierde la industria colombiana debido a la

corrosión de materiales. *Noticias de Actualidad*, 1–6.

Valero, M., Pulido, J., Ramírez, A., & Cheng, Z. (2008). Estudio de las propiedades mecánicas,

térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado

por transesterificación. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9(2), 102–118.

- Vargas, S. (2019). *Desarrollo de un recubrimiento de terminación anticorrosivo base poliuretano con propiedades hidrofóbicas*. Universidad de Concepción.
- Wu, L., Li, D., You, B., & Qian, F. (2000). The Composition and Structure of the Surfaces of Poly(urethane ureas). *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 5(4–6), 491–510. <https://doi.org/10.1080/10236660008034641>
- Xu, C., Shi, X., Ji, A., Shi, L., Zhou, C., & Cui, Y. (2015). Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. *PLoS ONE*, 10(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144842>
- Xue, W., Li, H., Dugnani, R., Rehman, H. U., Zhang, C., Chen, Y., & Liu, H. (2018). High loss factor piezoelectric damping composite with three-dimensional reduced graphene oxide as the conductive phase. *RSC Advances*, 8(23), 12494–12502. <https://doi.org/10.1039/C8RA00175H>
- Yang, B., Huang, W. M., Li, C., Lee, C. M., & Li, L. (2004). On the effects of moisture in a polyurethane shape memory polymer. *Smart Materials and Structures*, 13(1), 191–195. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/13/1/022>
- Yang, X. ., Li, J., Croll, S. ., Tallman, D. ., & Bierwagen, G. . (2003). Degradation of low gloss polyurethane aircraft coatings under UV and prohesion alternating exposures. *Polymer Degradation and Stability*, 80(1), 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00382-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00382-8)
- Yang, Z. Z., Zheng, Q. Bin, Qiu, H. X., Li, J., & Yang, J. H. (2015). A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl₂ as a catalyst. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 30(1), 41–47. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60174-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60174-3)

- Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., & Guo, S. (2010). Reduction of graphene oxide via ascorbic acid. *Chemical Communications*, 46(7), 1112–1114. <https://doi.org/10.1039/b917705a>
- Zhong, W., Ding, X., Li, W., Shen, C., Yadav, A., Chen, Y., Bao, M., Jiang, H., & Wang, D. (2019). Facile fabrication of conductive graphene/polyurethane foam composite and its application on flexible piezo-resistive sensors. *Polymers*, 11(8), 16–19. <https://doi.org/10.3390/polym11081289>
- Zhou, X., Zhang, J., Wu, H., Yang, H., Zhang, J., & Guo, S. (2011). Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(24), 11957–11961. <https://doi.org/10.1021/jp202575j>
- Zhu, K., Li, X., Wang, H., Li, J., & Fei, G. (2017). 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). <https://doi.org/10.1002/app.44445>