

SINTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE
NANOCOMPUESTOS HÍBRIDOS ORGÁNICO/INORGÁNICO REFORZADOS CON
ÓXIDO DE GRAFENO

Por

I.Q. Andrés Felipe Betancur Lopera

Universidad Pontificia Bolivariana

Escuela de Ciencia Básica

Facultad de Ingeniería

Doctorado en Ingeniería

Medellín

2019

SINTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE
NANOCOMPUESTOS HÍBRIDOS ORGÁNICO/INORGÁNICO REFORZADOS CON
ÓXIDO DE GRAFENO

Por

I.Q. Andrés Felipe Betancur Lopera

Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ingeniería

Director

Freddy Rafael Pérez, Ph.D.

Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín

Codirector(a)

Alejandra García García, Ph.D.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.

CIMAV, Unidad Monterrey

Universidad Pontificia Bolivariana

Escuela de Ciencia Básica

Facultad de Ingeniería

Doctorado en Ingeniería

Medellín

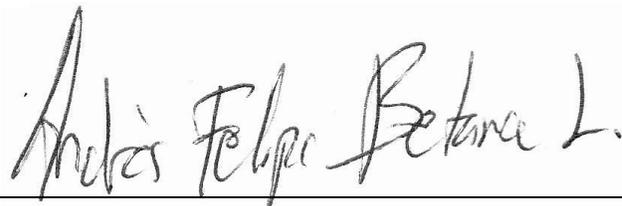
2019

(Fecha: Diciembre de 2019)

Andrés Felipe Betancur Lopera

“Declaro que este trabajo de grado no ha sido presentado con anterioridad para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en ésta o en cualquiera otra universidad”. Art. 92, parágrafo, Régimen Estudiantil de Formación Avanzada.

Firma



Andrés Felipe Betancur L.

AGRADECIMIENTOS

A pesar de los altibajos de la vida, ella se encarga de direccionarte hacia donde realmente deseas ir, sin que aún no conozcas tu destino. No obstante, no debemos permitir salirnos del camino de los sueños, sin construimos en nuestras vidas respeto, disciplina, dedicación, responsabilidad, compromiso, humildad y sobre todo nunca debemos olvidar la humanidad.

Todo esto me lo ha enseñado no solo el pasar de los años, sino cada persona que ha llegado a mi vida. Familiares, amigos, maestros y Dios han construido en mí, gratitud, amor y dedicación a todos esos sueños que hoy se van convirtiendo en realidad.

Podría mencionar a cada persona que debo agradecimiento por estar presente, pero hoy quiero resaltar a aquellas personas que han contribuido de manera sustancial al buen desarrollo y alcance del presente trabajo.

Especial agradecimiento a:

Mi madre Cecilia, que, desde el uso de mi razón, no ha habido un solo instante que no haya creído en mí, en lo que pienso hago y decido, que con su incondicional e incansable amor cada día buscaba la manera de que las dificultades de la vida no me hiciesen retroceder y por el contrario prosiguiera trabajando por alcanzar cada uno de mis objetivos de vida. Y me veo aquí, mostrándole que este logro no es solo mío sino de ambos. ¡¡Te amo mamá!!

Freddy Pérez, maestro que, con mucha paciencia, ha sabido caminar conmigo en el desarrollo y búsqueda de respuestas del presente trabajo. Sus consejos, reconvenciones y apoyo han servido para estructurar no solo el trabajo sino lo que siento y pienso de la vida. Muchas Gracias por asumir el reto de ser mi director.

Alejandra García, cómo pasar de lado a su constante sonrisa, su incansable energía que día a día sirvió para fortalecer las ganas y motivación por un trabajo duro. Gracias no solo por mostrarme y brindarme tus conocimientos sino la vida, otra cultura y lo bello de sentir tu dirección fraternal.

Lina Marcela Hoyos, un pequeño motor, un disimulado, pero inigualable apoyo desde el comienzo del proceso, sin saber cómo era, qué haría y cómo terminaría, creyó en mí y me proporcionó soluciones a cada dificultad presentada. De tu humanidad admirable he aprendido como construir contra viento marea las bases para que mis sueños se hagan realidad.

A todos y cada uno que no alcanzo a mencionar, como lo son los miembros, profesores y compañeros del GOE y CIMAV, muchísimas gracias por cada aporte de sus vidas a la construcción de los sueños de la mía.

MIL y MIL GRACIAS

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
CAPÍTULO 1	18
ESTADO DEL ARTE	18
1.1. Evolución del Proceso de Síntesis del Óxido de Grafeno.....	18
1.1.1. Producción de OG mediante Exfoliación Química del Grafito	20
1.1.2. Método de Hummers.....	22
1.1.3. Método de Hummers Modificado.....	22
1.1.4. Variaciones en la Exfoliación Química del Grafito para la Producción de OG y rOG	23
1.2. Síntesis de Materiales Híbridos (MH)	24
1.2.1. Componente Orgánico (Resina Epóxica)	24
1.2.2. Integración del Componente Inorgánico (Alcóxido-Si)	25
1.2.3. Antecedentes de la síntesis de la Matriz Híbrido	26
1.3. Protección Contra la Corrosión empleando Nanoestructuras de Carbono.....	27
1.3.1. Mecanismo y velocidades de Corrosión	27
1.3.2. Alternativas contra la Corrosión.....	29
CAPÍTULO 2	32
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	32
2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	32
2.2. Espectroscopía Raman.....	34
2.3. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)	36
2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDX).	39
2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	41
2.6. Difracción de Rayos X (DRX).....	44
2.7. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	47
2.8. Equipos empleados en las diferentes técnicas.....	49
CAPÍTULO 3	53
METODOLOGÍA	53

3.1.	Materias Primas Empleadas	53
3.2.	Proceso de Exfoliación del Grafito Propuesto (GE)	55
3.2.1.	Obtención de Óxido de Grafito (OGF).....	57
3.2.2.	Obtención de Óxido de Grafeno (OG).....	57
3.3.	Funcionalización con Nitrógeno (AOG/AOGF)	58
3.4.	Síntesis de los Nanocompuestos Híbridos.....	59
3.5.	Preparación de Muestras para las Pruebas de Corrosión	61
3.6.	Evaluación por EIS, Cálculo de la Corriente de Corrosión (i_{corr}) y la Velocidad de Corrosión ($V.C.$)	63
CAPITULO 4		68
RESULTADOS: SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS DE CARBONO Y DEL RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO		68
4.1.	Desarrollo del proceso de Síntesis de las Nanoestructuras de carbono	68
4.1.1.	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM)	68
4.1.2.	Análisis por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) ..	70
4.1.3.	Análisis por Microscopia de Fuerza atómica (MFA o AFM).....	72
4.1.4.	Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	74
4.1.5.	Análisis de Espectroscopía Raman.....	76
4.1.6.	Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	78
4.1.7.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	80
4.1.8.	Mecanismo de síntesis propuesto para la obtención de nanoestructuras de carbono ..	81
4.2.	Evaluación de las Nanoestructuras de carbono sintetizadas en la matriz híbrida....	84
4.2.1.	Síntesis del Material Híbrido para el Recubrimiento Anticorrosivo	84
4.2.2.	Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	87
4.2.3.	Espectroscopía Raman.....	88
4.2.4.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	91
4.2.5.	Difracción de Rayos X (DRX).....	97
4.2.6.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Análisis de Corrosión ..	99
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS		113
REFERENCIAS		115
APENDICE 1: TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)		130

A.	Cálculos de Primeros Principios del Óxido de Grafeno	130
I.	Antecedentes de Modelos Estructurales del Óxido de Grafeno (OG).....	130
II.	Teoría del Funcional de la densidad	131
III.	Antecedentes de las estructuras de OG empleando DFT	134
B.	Aproximaciones teórico computacional de modelos estructurales del OG empleando DFT ..	135
I.	Parámetros de Cálculo para las Estructuras de OG	137
II.	Construcción de las Estructuras de OG	137
III.	Cálculos Termodinámicos	141
IV.	Resultados y Análisis de los Cálculos de DFT	142
V.	Modelo propuesto del Óxido de Grafeno	145
	Conclusión y Perspectivas	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de óxido de Grafeno (OG) (29).	19
Figura 2. Línea del tiempo de algunos hechos importantes en la obtención y descubrimiento del OG y el grafeno.	20
Figura 3. Ingreso de los agentes oxidantes en la estructura de grafito. Bisulfato de grafito es el material que se forma durante la exfoliación química, descrito según el mecanismo de exfoliación propuesto por Dimiev y sus colaboradores (38).	21
Figura 4. Reacción de Polimerización de una resina epóxica. En la reacción a) se representa la acción del agente curante (amina) sobre la resina epóxica y la b) es la reacción de polimerización y reticulación que se inicia posterior al rompimiento de los grupos epoxi (23).	25
Figura 5. Enlaces <i>covalente entre grupos epoxi-sílice</i> (23).	26
Figura 6. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear (66).	33
Figura 7. Espectros FTIR de polvo de grafito y OG obtenido por método de Hummers. Tomada de la Referencia (68).	33
Figura 8. Diagrama de los procesos Raman Stokes y Anti-Stokes. Tomada de: http://www.seos-project.eu/modules/laser-rs/laser-rs-c07-s03-p04.html	35
Figura 9. Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos del grafito parcialmente oxidado. (a) Muestra los puntos de adquisición y las etiquetas "b", "c", "d" y "e" indican las cuatro áreas en la superficie del grafito donde se adquirieron los espectros (38).	36
Figura 10. Proceso de fotoemisión. https://www.ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/icb/van-bokhoven-group-dam/coursework/Characterization-Techniques/2015/xps2015.pdf .	37
Figura 11. Espectros XPS de a) óxido de grafeno (OG), b) óxido de grafeno reducido (rOG) y grafito (76).	38
Figura 12. Generación de Rayos x. Tomada de: http://blog.phenom-world.com/edx-analysis-scanning-electron-microscope-sem .	39
Figura 13. Imágenes SEM de a) grafito, b) GO, c) rGO y d) una imagen TEM del rGO (79).	41
Figura 14. Los esquemas de canteliver y un chip AFM que representan valores aproximados para la mayoría de las sondas AFM de silicio estándar disponibles en Nanoscience Instruments. https://www.nanoscience.com/products/atomic-force-microscopes/probes/	42
Figura 15. Imágenes AFM del OG a diferentes temperaturas de síntesis (73).	44
Figura 16: Los rayos X incidentes y los rayos X reflejados hacen que un ángulo de θ sea simétrico a la normal del plano de cristal (a). El pico de difracción que se observa en el ángulo de Bragg θ (b) (85).	45
Figura 17. Patrones de difracción de sólidos cristalinos, líquidos y sólidos amorfos, así como sus mezclas (85).	46

Figura 18. Medidas DRX de grafito, óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (rOG) proveniente de los procesos de síntesis de Dubin (48) y Stobinski (76).	47
Figura 19. Diagramas de Nyquist (a y c) y Bode (b y d) de la muestra de una matriz silano/epóxi y silano/epóxi/fGO (las muestras se expusieron a una solución de NaCl al 3,5% en peso a pH = 9 durante 0.5, 4 y 16 h). Las líneas continuas y los puntos de marcador muestran los datos ajustados y experimentales, respectivamente (87).	49
Figura 20. Montaje de proceso de exfoliación química del grafito.....	55
Figura 21. Embudo de separación con material de grafito exfoliado.	56
Figura 22. Óxido de grafeno funcionalizado con grupos Nitrogenados AOG (ilustración) (90).	59
Figura 23. Imagen de microscopía óptica de la superficie de acero: a) sin tratamiento b) con tratamiento de Pulido lavado y sandblasting. Imágenes tomadas con microscopio óptico con un aumento de 40x.	61
Figura 24. Equipo de inmersión controlada o DipCoatig utilizado es un sistema de recubrimiento SILAR con agitador magnético Modelo: HO-TH-03B (Imagen izquierda), y el medidor de espesor de recubrimiento Elcometer 500 Medidor (Imagen derecha).	62
Figura 25. Equipo y montaje de una prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica y esquema de montaje de la prueba de EIS (92).	64
Figura 26. Imagen FE-SEM del proceso de exfoliación del grafito empleando NH ₄ OH. Los recuadros azules muestran los pliegues o arrugas que se forman y las flechas rojas señalan las transparencias del material.	69
Figura 27. Medidas XPS de la nanoestructura sintetizada principalmente de los enlaces C1s y O1s de la muestra GE.	71
Figura 28. Medidas XPS de la nanoestructura sintetizada mostrando principalmente los enlaces N1s y S2p de la muestra GE.	72
Figura 29. Las imágenes AFM a) corresponde al grafito exfoliado químicamente y b) es la medición del espesor a lo largo de la sección transversal.	73
Figura 30. Membrana pura de óxido de grafeno y sus medidas aproximadas (108).	73
Figura 31. Espectros Infrarrojos del grafito y grafito exfoliado químicamente con diferentes relaciones de H ₂ SO ₄ y HNO ₃ , a. 3:1, b. 2:1, c. 1:1 y d. grafito.	75
Figura 32. Los espectros Raman de la fuente de grafito y la exfoliación química de grafito (a).	77
Figura 33. Espectro DRX de la fuente de grafito y el a) grafito exfoliado (GE).	79
Figura 34. Análisis termogravimétrico de la fuente de grafito y el grafito exfoliado químicamente (GE).	81
Figura 35. Representación esquemática de las etapas del mecanismo de reacción propuesto durante la exfoliación química de grafito. 1) grafito, 2) inicio de oxidación de grafito, formación de GIC 3) Transición de bisulfato de grafito a POG, 4) la formación de sales y grupos funcionales comienza el desprendimiento de la lámina y la funcionalización del nitrógeno grafitico (véase resultados de XPS). La etapa 5 corresponde a la disociación de las láminas.	82

Figura 36. En la presente figura se ilustra las etapas del proceso de cálculo de la adherencia empleado la norma (ASTM B117). En la imagen **a** se observa dos placas de acero cuadradas, sobre una de sus caras se adicionó el recubrimiento a evaluar y se deja secar. Posteriormente en la imagen **b** se muestra un adhesivo llamado Araldite que es agregado sobre el recubrimiento para adherir un pin de acero sobre el recubrimiento, esto se deja secar para que el pin quede bien pegado a la superficie del recubrimiento. En la imagen **c** se observa el dispositivo en el cual se inserta el pin pegado sobre la superficie del recubrimiento, con este equipo se aplica una fuerza hacia arriba con el fin de despegar el recubrimiento de la placa de acero, y es ahí donde se calcula la adherencia que tiene el recubrimiento sobre la placa de acero.85

Figura 37. Prueba de nanoindentación. La prueba consiste en 3 etapas, las cuales consisten en a) preparar la muestra, b) aplicación de una carga sobre la muestra, c) retiro de la carga y formación de huella y por último se repite el procedimiento de manera aleatoria y varias veces para asegurar valores estadísticamente válidos. Imagen tomada y modificada de <https://www.icmm.csic.es/fis/esp/nanoindentacion1.html>86

Figura 38. Espectros FTIR de a) estructuras de carbono y b) Recubrimientos.....88

Figura 39. Espectros Raman de a) Recubrimientos y b) estructuras de carbono.....89

Figura 40. Análisis XPS de los diferentes recubrimientos DEGEBA, Híbrido (H), HOGF, HAOGF, HOG y HAOG, respectivamente.94

Figura 41. Espectros DRX (normalizados) de los a) estructuras de carbono y b) Recubrimientos.....99

Figura 42. Láminas de acero 1018 recubiertas con los diferentes anticorrosivos desarrollados.....100

Figura 43. Diagramas de Nyquist de los diferentes recubrimientos sintetizados sometidos a un medio corrosivo, NaCl al 3.5%.....102

Figura 44. Diagramas de Bode para los resultados del medio electrolítico NaCl al 3.5%.103

Figura 45. Diagramas de Nyquist de los diferentes recubrimientos sintetizados sometidos a un medio corrosivo, H₂SO₄ al 0.5 M.106

Figura 46. Diagramas de Bode para los resultados del medio electrolítico H₂SO₄ al 0.5 M107

Figura 47. Velocidades de corrosión (mm/y) de cada recubrimiento, según cada medio corrosivo empleado.....109

Figura 48. Representación esquemática de las posibles interacciones químicas entre orgánico, inorgánico y la nanoestructura con a) OG y b) AOG aplicados sobre la superficie del acero. Donde EC: enlaces covalentes, VDW: Van Der Waals y PH: Puentes de hidrógeno. En la parte inferior de las gráficas se esquematiza a que corresponde cada una de las líneas coloreadas y punteadas. A la derecha de cada símbolo se encuentra su equivalente explicación química.....111

Figura 49. Representación esquemática de la estructura sugerida para cada material luego de la funcionalización y su comportamiento de la dispersión de cada nanoestructura

sin y con grupos nitrogenados en el material híbrido. a) es la dispersión del OG y AOG en el híbrido y b) es la dispersión del OGF y AOGF en el híbrido.	112
Figura 50. Esquemas simplificados de varios modelos estructurales de OG (157).	131
Figura 51. Resumen de las estructuras de óxido de grafeno evaluadas, a) lámina de grafeno con dos grupos hidroxilo. b) lámina de grafeno con dos grupos epoxi y c) con grupos combinados epoxi-hidroxilo. Las esferas blancas corresponden a átomos de hidrógeno, las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno y las esferas café corresponden a los átomos de carbono presentes en la lámina de grafeno. Los números equivalen a las posiciones donde se colocaba el segundo grupo funcional.	140
Figura 52. Estructuras de óxido de grafeno con una monovacancia interactuando con a) un grupo hidroxilo y b) un grupo epoxi. Además, estructuras con una monovacancia y un oxígeno sustitucional interactuando con c) un grupo hidroxilo y d) un grupo epoxi. La monovacancia se encuentra ubicada donde la línea azul se separa de la verde, ahí se nota la ausencia de la esfera café que simboliza al átomo de carbono. Las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno y las esferas café corresponden a los átomos de carbono presentes en la lámina de grafeno. Los números equivalen a las posiciones donde se colocaba el segundo grupo funcional.	141
Figura 53. Energías de enlace (E_B) versus la distancia entre los átomos de oxígeno de cada grupo funcional de cada estructura de OG referidas en la Figura 63. (valores de las energías de enlace de las estructuras que tienen los grupos posicionados en el mismo plano).	142
Figura 54. Energías de enlace (E_B) versus la distancia entre los átomos de oxígeno de cada grupo funcional de cada estructura de OG referidas en la Figura 63. (valores de las energías de enlace de las estructuras que tienen los grupos posicionados en planos opuestos de la lámina de grafeno).	143
Figura 55. Energías de enlace (E_B) de la estructura de OG con monovacancias y u oxígeno sustitucional según lo expuesto en la Figura 2, respectivamente.	144
Figura 56. Comportamiento del ancho de banda con respecto al aumento en la concentración de oxígenos.	145
Figura 57. Modelo de óxido de grafeno y su respectiva densidad electrónica.	146

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la resina DGEBA	54
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del agente curante	54
Tabla 3. Concentraciones de la Matriz Híbrida Evaluadas	60
Tabla 4. Concentraciones de carbono y oxígeno de la Figura 26 partir de medidas de EDX.	69
Tabla 5. Pruebas de adherencia y dureza a diferentes concentraciones de la resina y el alcóxido.....	87
Tabla 6. Valores del r-cuadrado ajustado de cada deconvolución realizada.	91
Tabla 7. Energía de enlace y el área bajo la curva obtenidas de las deconvoluciones realizadas a la XPS de los recubrimientos DGEBA, Híbrido y HOG.	96
Tabla 8. Energía de enlace y el área bajo la curva obtenidas de las deconvoluciones realizadas a la XPS de los recubrimientos HAOG, HOGF y HAOGF.	96
Tabla 9. Resultados de los análisis de EIS del diagrama de Nyquist en solución de NaCl al 3.5% y su respectivo cálculo de velocidades de corrosión.....	104
Tabla 10. Resultados de la simulación con circuitos equivalentes del diagrama de Nyquist en solución de H ₂ SO ₄	107

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

PIB	Producto Interno Bruto
AFM	Microscopio de fuerza atómica
SEM	Microscopio electrónico de barrido
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier
CNT	Nanotubos de carbono
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
GE	Grafito Exfoliado
rOG	Óxido de grafeno reducido
OG	Óxido de grafeno
AOG	Amino-Óxido de grafeno
OGF	Óxido de grafito
AOGF	Amino-Óxido de grafito
HOG	Recubrimiento híbrido con Óxido de grafeno
HAOG	Recubrimiento híbrido con Amino-Óxido de grafeno
HOGF	Recubrimiento híbrido con Óxido de grafito
HAOGF	Recubrimiento híbrido con Amino-Óxido de grafito

RESUMEN

Se desarrollaron diferentes métodos químicos para la síntesis de nanoestructuras de carbono y matrices híbridas para utilizarlas en el desarrollo de un nuevo material que disminuya la velocidad de corrosión en superficies metálicas. Se plantea que, al introducir la nanoestructura de carbono en una matriz híbrida, su interacción superficial y química mejoraría considerablemente las propiedades anticorrosivas. Por lo tanto, el presente trabajo se enfocó en la evaluación del óxido de grafeno (OG) y óxido de grafito (OGF) embebido en una matriz como recubrimiento. Esta matriz está compuesta por un componente inorgánico 70%wt (alcóxido- tetraetilortosilicato/TEOS) y otro orgánico 30%wt (Resina- diglicidil éter bisfenol A/DGEBA). Los recubrimientos obtenidos fueron aplicados sobre superficies de acero al carbono 1018. Previo a ello, se empleó un método de síntesis desarrollado para la obtención del OG/OGF, y posteriormente se realizó una funcionalización con grupos nitrogenados, con el fin de favorecer el ingreso del OG/OGF a la matriz. Las pruebas de corrosión se realizaron empleando dos electrolitos diferentes, una solución salina de NaCl al 3.5% y en una solución ácida de HCl 0.5M. Las velocidades de corrosión obtenidas en milímetros por año (*mm/y*) para un medio salino son: acero desnudo: 2.87, acero recubierto con híbrido: 0.02 y acero recubierto con OG funcionalizado con grupos nitrogenado fue de 0.00064. Para un medio ácido son (*mm/y*): acero desnudo: 36.12, acero recubierto con híbrido: 1.15 y acero recubierto con OG funcionalizado con grupos nitrogenado es de 0.415. Estos valores reflejan un claro aumento y mejora en las propiedades anticorrosivas del material disminuyendo en más de un 50% las velocidades de corrosión en ambos medios electrolíticos.

INTRODUCCIÓN

La corrosión se conoce como el efecto de degradación paulatina de los metales y se caracteriza por ser muy sensible a ciertas condiciones naturales o artificiales. Estas condiciones pueden acelerar considerablemente este fenómeno al punto de ocasionar serias afecciones en el material.

En la actualidad, la corrosión es un problema latente de los países industrializados y de aquellos en vía de desarrollo, con implicaciones económicas que ascienden alrededor de un 3% del producto interno bruto anual (1), en el caso de Colombia esto equivale alrededor de un 1.5% del producto interno bruto (1–3).

Uno de los materiales más empleados en la sociedad y afectado por este fenómeno es el acero. Aunque existen diferentes tipos de aceros autoprotectores y recubrimientos anticorrosivos, hoy en día es el material con mayor degradación según la World Steel Association (4).

Esta fuerte degradación por acción de la corrosión, ha sido motivo para que la comunidad científica continúe la búsqueda de diferentes soluciones, proporcionando alternativas a las ya existentes y proponiendo nuevas formas de protección como lo es el uso de nanomateriales (5,6).

En esta dirección, la nanotecnología puede proporcionar soluciones que contribuyan a potenciar dicha capacidad protectora partiendo de distintos materiales nanoestructurados (7,8). Surge así como una posible solución las nanoestructuras de carbono como el grafeno (9) y el óxido de grafeno (OG) (10).

En la última década ha aumentado el desarrollo de estas nanoestructuras de carbono (principalmente grafeno, CNT's y óxido de grafeno (OG)) para diferentes aplicaciones como recubrimientos anticorrosivos (11), superconductores (12,13), celdas solares (14,15), almacenamiento (16,17), catálisis (18,19), biología (20), entre otros.

El óxido de grafeno (OG) ha mostrado ser una importante alternativa de material con sobresalientes características anticorrosivas (10,21). Su alta resistencia mecánica y química, posee una baja permeabilidad frente a diferentes gases como el oxígeno y nitrógeno (22). Además, los grupos funcionales presentes disminuyen ostensiblemente la conductividad eléctrica desacelerando la corrosión.

Por sí solo, el OG es difícil de ser empleado como recubrimiento sobre alguna superficie, ya que no tienen propiedades como adherencia y son estructuras del orden de los nanómetros que dificultan su aplicación directa como recubrimiento. Por ello, se plantea que este material esté embebido dentro de una matriz que sea fácilmente sintetizable y pueda presentar tanto buena resistencia mecánica como adherencia sobre sustratos metálicos.

Por lo tanto, se propuso desarrollar una matriz híbrida (Orgánica/Inorgánica) que contenga el OG/OGF sintetizado. Estos sistemas híbridos orgánico/inorgánico han ganado un considerable interés en la comunidad científica debido a su estructura molecular única y propiedades fisicoquímicas interesantes (23). En el campo de la ciencia y tecnología de la corrosión, el proceso de sol gel para la síntesis de materiales híbridos es una ruta de obtención a baja temperatura a partir de precursores organometálicos como los silicatos, que junto con resina epóxica ejercen un efecto sinérgico en sus propiedades, es decir, posee propiedades como alta rigidez y resistencia térmica dadas por la fase inorgánica sumadas a la adherencia y elasticidad otorgada por la fase orgánica (24). Por lo tanto, estas matrices híbridas se convierten en una alternativa práctica para obtener un recubrimiento anticorrosivo (25,26).

El trabajo doctoral planteado se desarrolló principalmente en dos fases, la primera enfocada en la obtención de un nuevo proceso para la síntesis de nanoestructuras de carbono (OG/OGF), funcionalización de dichas estructuras con grupos nitrogenados y la síntesis de materiales híbridos. Dentro de esta primera fase, se realizó un apéndice mostrando el acercamiento que se hizo empleando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) para la construcción de un modelo estructural del OG. La segunda fase se centró en el desarrollo del recubrimiento, aplicación sobre aceros y pruebas de corrosión. Por lo tanto, la tesis se compone de cuatro capítulos, los cuales son:

Capítulo 1: Estado del Arte

En el presente capítulo se proporciona algunos fundamentos sobre la estructura, propiedades, métodos de obtención y aplicaciones del óxido de grafeno (OG). Además, se contextualiza sobre algunas investigaciones relacionadas con la evolución de los procesos de síntesis del OG, cálculos teóricos empleando la Teoría del Funcional de la Densidad

(DFT por sus siglas en inglés), síntesis de sistemas híbridos y alternativas de protección en contra de la corrosión.

Capítulo 2: Técnicas Caracterización Estructural

Se realizó una breve descripción de las principales técnicas de caracterización usadas, ejemplos aplicados al OG y los equipos empleados en cada técnica. Algunas de estas técnicas son: espectroscopía de absorción en el Infrarrojo y espectroscopía Raman, Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Microscopía de Fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés).

Capítulo 3: Metodología

En el presente capítulo se profundizó en la descripción de los procesos de síntesis empleados y que fueron desarrollados en el presente trabajo. Estos procesos creados fueron para la obtención de 4 productos: óxido de grafeno (OG), óxido de grafito (OGF), Funcionalización del OG/OGF con grupos nitrogenados y la obtención de las matrices híbridas empleadas como recubrimientos.

Capítulo 4: Resultados: Síntesis de Estructuras De Carbono y Síntesis Del Material Compuesto como Protector contra la Corrosión

En este capítulo se presenta detalladamente los resultados del proceso alternativo desarrollado para la síntesis del OGF, OG y rOG. Por lo tanto, se muestra el resultado del protocolo de síntesis, reducción y funcionalización de las nanoestructuras de carbono mencionadas. Empleando diferentes técnicas de caracterización se identificó y evaluó los resultados de las metodologías desarrolladas. Por otra parte, se evaluaron los resultados de las pruebas de corrosión obtenidos al emplear la matriz híbrida como recubrimiento anticorrosivo y de la injerencia de estas estructuras sintetizadas (OG/OGF) incorporadas en dicha matriz.

CAPÍTULO 1.

ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se presentará una descripción del OG y evolución de sus procesos de síntesis más utilizados. También se tuvo en cuenta los métodos y desarrollos que hasta ahora se han realizado en el área de nuevos materiales o composites como las matrices híbridas, y el alcance que ha tenido la nanotecnología y el empleo del OG como aditivo de recubrimientos anticorrosivos.

1.1. Evolución del Proceso de Síntesis del Óxido de Grafeno

La estructura del óxido de grafeno (OG) es una lámina de grafeno que contiene grupos epoxi, hidroxilos y carbonilos en diferentes concentraciones (primando la concentración de los hidroxilos) (Ver Figura 1). Medidas de espectroscopía (XPS, FTIR) confirman la coexistencia y presencia de hibridaciones sp^2 y sp^3 de los enlaces de carbono formada por dichos grupos funcionales (27). Estos grupos enlazados a la red cristalina de grafeno alteran las propiedades de simetría de esta, generando defectos y vacancias que modifican sus propiedades fisicoquímicas (28). Sus orbitales hibridados sp^2 y sp^3 modulan las propiedades como el ancho de la banda prohibida, estabilidad química y física, entre otras. Sin embargo, estas alteraciones pueden ser aprovechadas para otros fines, como es el caso de recubrimientos anticorrosivos, debido a que el OG posee baja conductividad y puede ayudar a proteger una superficie metálica, disminuyendo o incluso inhibiendo los efectos electroquímicos que se presentan en el proceso de la corrosión y el efecto barrera que tiene sobre diferentes elementos corrosivos.

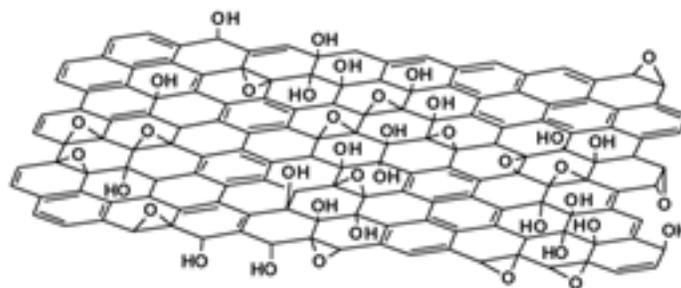


Figura 1. Estructura de óxido de Grafeno (OG) (29).

Los primeros reportes en la identificación y proceso de síntesis del OG inició alrededor de 1859, cuando B. Brodie describió la estructura altamente laminar del grafito utilizando diferentes métodos oxidativos, mezclando grafito y clorato de potasio (KClO_3) con una solución de HNO_3 a 60°C durante 4 días. Brodie obtuvo cambios en la concentración de oxígeno en el material y se convirtió en uno de los pioneros en la obtención de óxido de grafeno por métodos oxidativos (30). Posteriormente, se amplió el conocimiento de las estructuras gráficas, gracias al desarrollo de la técnica de difracción de rayos X, donde en 1916 por P. Debye y P. Scherrer quienes la utilizaron para ilustrar la estructura del grafito. En 1918 Kohlschütter y Haenni estudiaron el grafito en detalle y describieron las propiedades de lo que llamarían papel de óxido de grafito. Pero en el campo teórico, fue solo en 1947, cuando P. Wallace consideró la existencia del grafeno, y en la ruta de este descubrimiento y el desarrollo del microscopio electrónico, fue posible obtener las primeras imágenes de grafito, seguidas por la observación de capas individuales de grafeno por Ruess y Vogt. Habiendo crecido a nivel mundial la importancia teórica y práctica de estas estructuras, las posibles aplicaciones del grafeno conllevaron a su obtención en 2004 por A. Geim y C. Novoselov, proceso por el cual obtuvieron el Premio Nobel de Física en 2010 (Ver Figura 2). Y así sucesivamente gracias a estos hechos la producción y aplicaciones del OG ha aumentado considerablemente en la última década (9,31–34).

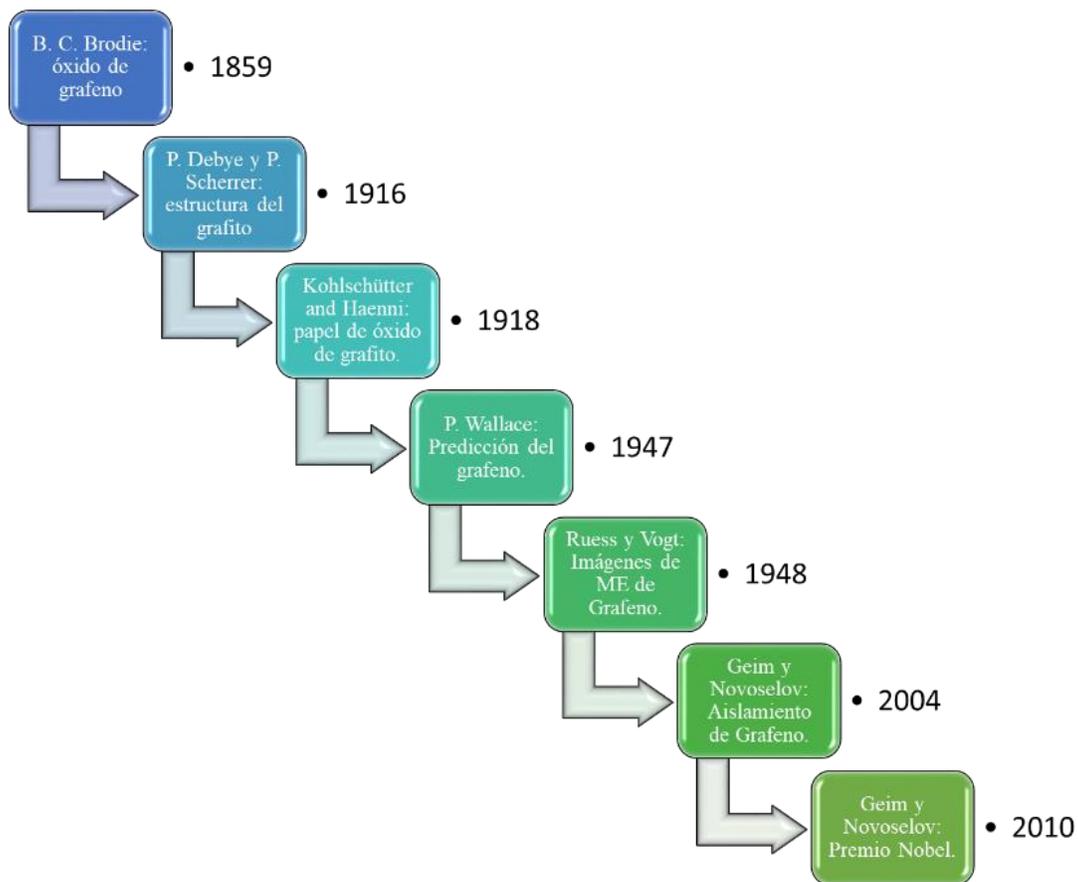


Figura 2. Línea del tiempo de algunos hechos importantes en la obtención y descubrimiento del OG y el grafeno.

1.1.1. Producción de OG mediante Exfoliación Química del Grafito

El óxido de grafeno (OG) se puede obtener por diferentes métodos, principalmente por exfoliación química de grafito (35). El método de Hummers ha sido la base para los métodos reportados en los últimos años (36) pero se han desarrollado otros en base a él como es el caso del método de Hummers modificado, reportado por Marcano y colaboradores (37) el cual también es conocido como método de Tour.

En principio, el propósito de estos procesos es desprender o exfoliar químicamente cada lámina de grafeno presente en el grafito, rompiendo los enlaces de Van Der Waals que se forman entre cada capa plana hexagonal del grafito con estructura ABABAB. Estos enlaces

de segundo orden son eliminados por los agentes oxidantes, que proporcionan a la estructura gráfrica la energía suficiente para romperlos y generar sitios activos en donde los grupos funcionales se instalan. Uniéndose al plano basal del grafeno y aumenten la distancia entre capas, para posteriormente separarlas. Sin embargo, dependiendo de los agentes oxidantes, hay ocasiones en las cuales no son suficientemente fuertes para romper todos los enlaces covalentes (Figura 3). Después del rompimiento de los enlaces covalentes y enlaces π , los oxígenos se unen a los átomos de carbono dando lugar la formación de grupos funcionales como hidroxilos (C-OH), Epoxis (C-O-C) y carboxilos (COOH), principalmente (36). Esto fomenta un cambio en la hibridación de sp^2 a sp^3 , dando paso a la formación de lo que conocemos como óxido de grafeno (OG) con algunos defectos y poca simetría.

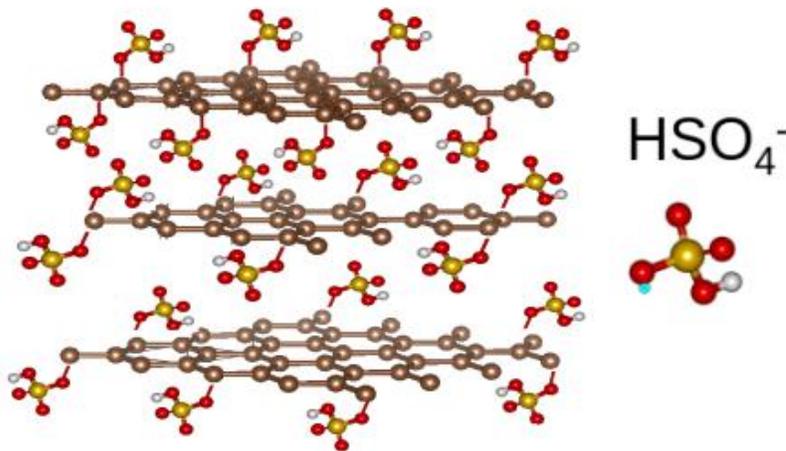


Figura 3. Ingreso de los agentes oxidantes en la estructura de grafito. Bisulfato de grafito es el material que se forma durante la exfoliación química, descrito según el mecanismo de exfoliación propuesto por Dimiev y sus colaboradores (38).

Un compuesto que se busca sintetizar a partir del OG es el óxido de grafeno reducido (rOG), el cual se obtiene principalmente por la remoción de los grupos funcionales del OG de la superficie y recuperación parcial de la estructura cristalina debido a este proceso (39). Este rOG es ampliamente usado debido a que posee propiedades físicas y químicas cercanas a las del grafeno (40,41). Comúnmente, la hidracina (42) se emplea para reducir el óxido de grafeno. Pero la hidracina es una sustancia peligrosa que tiene efectos tóxicos en los riñones, los pulmones, el sistema nervioso y las membranas mucosas. Además, es potencialmente peligroso para la salud humana y el medio ambiente, tanto a corto como a

largo plazo, debido a su potencial corrosivo extremo y su reactividad con la humedad y otros oxidantes (43,44).

1.1.2. Método de Hummers

El método de Hummers emplea agentes oxidantes fuertes como el permanganato de potasio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y Nitrato de Sodio (NaNO_3), de la siguiente forma (37): a. Cierta cantidad de grafito se combina con NaNO_3 en un matraz, b. Luego, se añade H_2SO_4 concentrado con agitación en un baño de agua helada. c. A continuación, se adiciona el KMnO_4 lentamente por 1 h y con agitación continua en agua helada (2h). d. Se deja por 18 h a temperatura ambiente. e. La mezcla se calienta a 70°C y se agita por 2 h. f. posteriormente se añade agua desionizada lentamente con agitación y la reacción se calienta a 90°C , agitándose durante 1 h. g. La reacción se termina mediante la adición de agua desionizada y la solución acuosa de H_2O_2 se mezcla con el KMnO_4 remanente. h. Se crea una suspensión amarilla que se filtra a través de un papel y se lava repetidamente con agua desionizada.

Este proceso es una mejora del efectuado por Brodie por varias razones. Inicialmente la reacción dura menos tiempo. Segundo, el KClO_3 es reemplazado por KMnO_4 para mejorar la seguridad de la reacción, evitando la evolución del agente explosivo ClO_2 . En tercer lugar, el uso de NaNO_3 en lugar de HNO_3 fumante, con lo que se elimina la formación de niebla ácida, convirtiéndose en una reacción más segura y eficiente (45).

1.1.3. Método de Hummers Modificado

A pesar de la eficiencia del método Hummers, este presenta algunos problemas como son la liberación de gases tóxicos como el NO_2 y N_2O_4 , y también la presencia de iones remanentes de Na^+ y NO_3^- que son difíciles de eliminar del agua. Por ello, Chen (45) y Marcano (37), mejoraron el método Hummers al excluir el NaNO_3 , aumentando la cantidad de KMnO_4 , llevando a cabo la reacción con una relación de 9:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. Esto mejoró el rendimiento y redujo los gases tóxicos generados en el método de Hummers tradicional al utilizar una relación 2:1 de KMnO_4 /grafito, 5,2 veces más H_2SO_4 y la adición de un nuevo compuesto, como el H_3PO_4 .

1.1.4. Variaciones en la Exfoliación Química del Grafito para la Producción de OG y rOG

Desde los primeros procesos de síntesis realizados por Brodie en 1859 (30), obteniendo por primera vez el OG, varios autores han contribuido a mejorar el proceso de oxidación utilizando reactivos como permanganato de potasio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) y nitrato de sodio (NaNO_3), reduciendo reacciones peligrosas y mejorando la eficiencia de la exfoliación química [1-7]. El método de Hummers (46) es el proceso más empleado para producir OG. Sin embargo, los reactivos empleados son peligrosos. En este sentido, Marcano et al. (37) eliminó el uso de NaNO_3 y aumentaron la cantidad de KMnO_4 , reduciendo el riesgo de explosión durante la reacción, pero obteniendo menores eficiencias que las obtenidas con el método tradicional de Hummers, sin embargo, lograron OG con menos irregularidades y aumentaron la concentración de grupos funcionales tales como hidroxilo y epoxi en la superficie de OG. Por otro lado, Dimiev y Tour (38) mostraron la importancia del bisulfato de grafito en la exfoliación con hoja de grafito. Chen (45) y Sorokina (47) también resaltaron la importancia del bisulfato de grafito y la posibilidad de producir OG en presencia de cualquier agente oxidante y el H_2SO_4 , pero siendo este último fundamental para la formación del material.

Cuando se obtiene OG con baja concentración de oxígeno, se denomina óxido de grafito reducido (rOG) siendo a la fecha uno de los más estudiados (29). La reducción puede llevarse a cabo en dispersiones coloidales con la ayuda de agentes reductores, tales como hidracina (40), pero a través del tiempo han surgido otras formas de reducción del OG para obtener rOG, empleando otros compuestos y procesos tal y como hidroquinona, bisfenol, borohidruro de sodio (NaBH_4), ácido ascórbico (41,48,49) y un proceso por reducción utilizando tratamiento térmico (50). En este punto, el grado de oxidación del OG puede ser relativamente controlado, lo que se vuelve un factor fundamental en la integración de este material a los sistemas anticorrosivos, gracias a la manipulación que puede realizarse en el grado de oxidación afectando propiedades tales como la resistencia térmica, mecánica y un cambio en su brecha de energía de la banda prohibida, la cual crece con el grado de oxidación (27).

1.2. Síntesis de Materiales Híbridos (MH)

Los materiales híbridos son sustancias sintetizadas a partir de un componente orgánico y otro inorgánico, los cuales se unen por medio de enlaces covalentes. Al sintetizar este material, las especies inorgánicas interactúan con la fase orgánica formando partículas de tamaños que puede estar entre 1 y 100 nm, permitiendo un efecto sinérgico de las propiedades de ambas fases. En principio, propiedades tales como rigidez y resistencia térmica, propias de la fase inorgánica, se podrían sumar a las propiedades de la fase orgánica como adherencia y elasticidad (24). Esta sinergia aumenta la eficiencia de los sistemas híbridos y amplía su posibilidad de aplicaciones, por ejemplo, pueden usarse como revestimientos de superficies, tarjetas de circuitos impresos, así como, materiales antirayado y anticorrosivo con buenas propiedades mecánicas, térmicas, baja inflamabilidad para diversas aplicaciones como en las industrias aeroespacial, automotriz y equipos deportivos, entre otras (51).

1.2.1. Componente Orgánico (Resina Epóxica)

Las resinas epóxicas son fundamentales en la síntesis del material híbrido debido a que son las que poseen las moléculas más grandes, encargadas de la unión y el entrecruzamiento de sí mismas y de las partículas que se forman de la fase inorgánica. La resina epóxica es un material termoplástico, el cual, al entrar en contacto con un agente curante (amina), experimenta entrecruzamiento de sus cadenas hasta formar un material sólido termoestable. Químicamente, una resina contiene grupos epoxi situados en diferentes partes de su estructura molecular, pero el más reactivo e importante es el grupo ubicado en la parte terminal de la cadena de carbonos (α -epoxi). Este grupo terminal es nombrado glicidil son los más importantes en muchas aplicaciones debido a que poseen mayor reactividad que los demás (52). Los principales agentes curantes son las aminas ($R-NH_2$), debido a que este grupo funcional reacciona de forma inmediata con el grupo epoxi ($C-O-C$), por medio de sustituciones nucleofílicas que forman enlaces covalentes entre sí, uniendo las distintas cadenas que presenta la resina y el agente curante (23).

La reacción de curado involucra dos procesos: el primero es una polimerización donde se unen las cadenas de la resina, y segundo una reticulación o entrecruzamiento de las cadenas poliméricas ya formadas. La polimerización es la principal reacción durante el curado de la resina y cuando finaliza se alcanza el punto de gelación (G). Posterior a ello se comienza el fenómeno de reticulado, donde los monómeros libres unen las cadenas formadas (Ver Figura 4). Estas reticulaciones de las cadenas poliméricas implican la unión de los sitios intracatenarios reactivos, ya sea dentro de las cadenas epóxicas o sitios secundarios, sobre los agentes curantes (52).

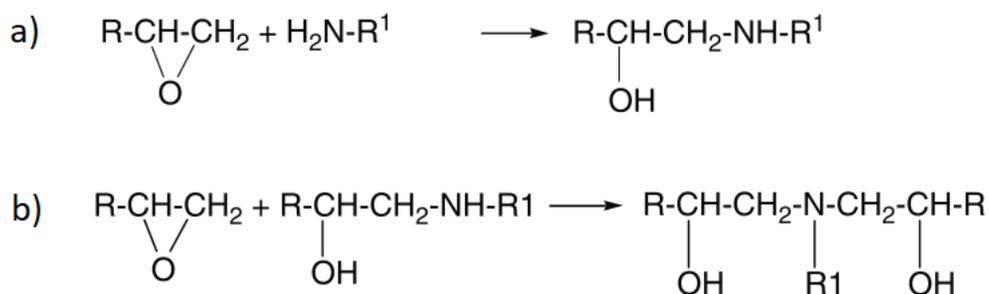


Figura 4. Reacción de Polimerización de una resina epóxica. En la reacción a) se representa la acción del agente curante (amina) sobre la resina epóxica y la b) es la reacción de polimerización y reticulación que se inicia posterior al rompimiento de los grupos epoxi (23).

1.2.2. Integración del Componente Inorgánico (Alcóxido-Si)

Los compuestos híbridos se forman con la compatibilización de una mezcla orgánico-inorgánica a partir de enlaces covalentes entre las fases e interacciones físicas de interfase, que ayudan a compatibilizar la inmiscibilidad que existe entre ellas. En el caso de la fase orgánica (resina) estos enlaces se forman a partir de los grupos OH remanentes, que resultan luego del proceso de curado. Dicho material híbrido muestra una morfología fina de sílice en nanoestructuras con buena dispersión (Figura 5), gracias a la dispersión entre los monómeros del componente orgánico. Este es un resultado de la fuerte interacción en la interfase, debido a los enlaces -OH entre Si-OH de la sílice y las cadenas de la red polimérica, logrando un entrecruzamiento y dispersión entre ellos (53).

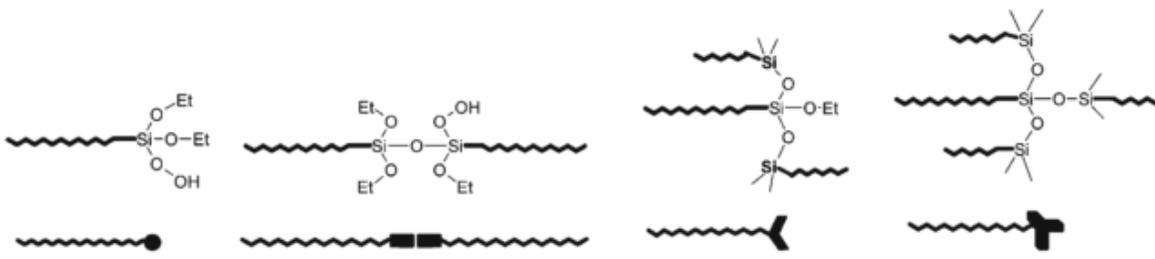


Figura 5. Enlaces covalente entre grupos epoxi-sílice (23).

La separación de las fases de epoxi y sílice se lleva a cabo durante la polimerización en los sistemas con una pobre interacción en la interfase. Por lo tanto, hay algunos agentes de acoplamiento que se utilizan para mejorar la compatibilidad entre las fases, los más populares son 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano (GTMS) y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES). Ellos forman enlaces covalentes entre sí evitando una separación de fases. Dichos híbridos pueden presentar aumento o disminución de la temperatura de transición vítrea, dependiendo de su composición final. La inmiscibilidad en agua del reactivo de acoplamiento (TEOS) y un sistema epoxi, requiere de la aplicación de un cosolvente, haciendo este punto fundamental en la síntesis de polimerización. Aunque la evaporación del agua y el disolvente excesivo conduce a la contracción de la muestra, la eliminación de los compuestos volátiles residuales podría conducir a la formación de burbujas o grietas en el producto final, por lo tanto, es otro aspecto para controlar (51).

1.2.3. Antecedentes de la síntesis de la Matriz Híbrido

Normalmente la síntesis de materiales híbridos se realiza empleando un proceso de pre-hidrólisis con el fin de generar compuestos y estructuras silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS), las cuales necesitan un muy buen control de su concentración y dispersión para evitar la formación de agregados y degradación del material final. Ehsan Bakhshandeh y colaboradores (53) observaron que la fuerza de adhesión de las muestras mejora en el intervalo de 30-40% con una concentración de TEOS del 7,5% a 12,5% en peso, y desciende al aumentar la concentración a 17,5% en peso. Se obtuvieron valores máximos de microdureza de 12,3 HV con una concentración del 12,5% en peso de TEOS. Se encontró que las velocidades de corrosión descienden, atribuyendo este fenómeno a la

formación de una capa de sílice intermedia en la interface recubrimiento-sustrato, lo cual, impide la penetración de electrolitos y disminuye la velocidad de corrosión. El análisis termogravimétrico mostró que la estabilidad térmica de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice es altamente dependiente de la concentración de agente de acoplamiento o alcóxido (APTES) así como el contenido de fase inorgánica.

En la actualidad, la protección contra la corrosión del metal depende en gran medida de la tecnología de recubrimiento orgánico e inorgánico, ya que es un medio rentable de protección práctica contra la corrosión. Por estas razones, los usuarios de recubrimientos de control de corrosión a menudo los eligen por su costo y apariencia y no por su rentabilidad. Sin embargo, debido a los altos costos de mano de obra y las dificultades encontradas para recubrir objetos grandes, los usuarios se enfocan en los costos totales de prevención y control de la corrosión. Para el caso de los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico, que tienen la capacidad de minimizar considerablemente el daño causado por la corrosión, esto es de suma importancia ya que son conocidos por tener una vida útil limitada debido a la cinética de reacción de condensación lenta. Estas limitaciones se minimizarían, si estos materiales se vieran provistos de una mayor capacidad anticorrosiva y un aumento considerable en su vida útil (54).

1.3. Protección Contra la Corrosión empleando Nanoestructuras de Carbono

1.3.1. Mecanismo y velocidades de Corrosión

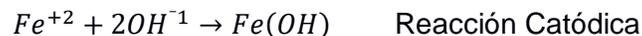
La importancia de la corrosión inducida es fundamental para la detección y evaluación de los fenómenos corrosivos. En general, los análisis electroquímicos son respuestas químicas dentro de un sistema electrodo/electrolito sometido a una estimulación eléctrica, que evalúa el comportamiento electroquímico de las especies (iones), incluida la concentración, la cinética y los mecanismos de reacción.

En un típico proceso de corrosión se presenta transferencia electrónica en diferentes zonas del metal mediante dos procesos, el anódico, en el cual el metal se oxida o se corroe (dona electrones), y el catódico, o de reducción, donde el metal acepta cationes (acepta electrones) durante el transporte eléctrico entre el metal y el electrolito. Los procesos

catódico y anódico pueden tener lugar en puntos muy alejados sobre la superficie del metal, y la reducción del oxígeno será diferente en medio ácido que en medio básico. Las dos reacciones anteriores se simbolizan como:



donde M representa al metal, n al número de valencia y por ende los electrones transferidos. Para que haya una reacción electroquímica, debe haber cuatro requisitos: un ánodo (donde se produce la oxidación del metal), un cátodo (donde se produce la reducción de una especie diferente), un camino electrolítico para la conducción iónica entre los dos sitios de reacción y una trayectoria eléctrica para la conducción de electrones entre los sitios de reacción. Es aquí donde los sistemas anticorrosivos toman lugar buscando inhibir o aislar alguno de los 4 componentes del sistema que genera los procesos corrosivos. Un ejemplo de corrosión es la reacción de oxidación del hierro, en donde se acoplan las reacciones químicas y electroquímicas:



Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas en las cuales, no sólo se pueden añadir elementos, o eliminar una especie química, sino también se presenta un cambio en el número de electrones de valencia de alguna especie (55). Por lo tanto, todo proceso de corrosión incluye transporte de cargas eléctricas, fenómeno importante que requiere cuantificar las corrientes eléctricas involucradas en éste, con el fin de cuantificar su dinámica. La cantidad física que da cuenta de esta dinámica es la rapidez de corrosión.

La velocidad de corrosión ($V.C$) es una medida que relaciona la masa perdida por unidad de tiempo, es la unidad de ingeniería más común y es medida en milímetros por año (mm/y por sus siglas en ingles). Un valor común o regla comúnmente aceptada es que una densidad de corriente de $1\mu A/cm^2$ equivale aproximadamente a $0.5 mm/y$ para una amplia

gama de materiales estructurales, incluyendo, aleaciones de níquel, aluminio-ferrosos y base cobre (55). Esta velocidad se puede representar por la siguiente ecuación:

$$V.C. (mm/y) = \frac{123i_{corr}M_w}{nd} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión (mA/cm²), M_w es el peso atómico (g), d es la densidad del material corroído (g/cm³), y n es el número de electrones perdidos por átomo oxidado.

Existen varias formas de medir la rapidez de corrosión, una de ellas es por pérdida de peso del material expuesto a la corrosión, o por medio de las curvas de TAFEL en donde se tienen en cuenta el potencial y la corriente de corrosión. Esta última metodología es más precisa, ya que mide los pequeños cambios en los potenciales del metal cuando se ve influenciado por factores externos que rompen su equilibrio, generando densidades de corrientes eléctricas internas del orden de 10 nA/cm² que se pueden medir y graficar, incluso a pocos minutos de iniciarse la corrosión del metal (55).

1.3.2. Alternativas contra la Corrosión

En la ciencia y la tecnología de la corrosión, existen diferentes formas de prevenir este fenómeno que consiste en aislar uno de los 4 componentes presentes en el sistema (ánodo, cátodo, electrolito y dirección de corriente). En el caso de los aceros autoprotectores (56,57), se han usado sustancias químicas como el benzoato de hierro (58) y recientemente materiales nanoestructurados base carbono (MNBC) como los nanotubos (59), y el grafeno (11) y OG (60).

El uso de nanotubos de carbono (CNT), grafeno y oxido de grafeno (OG), como parte de los recubrimientos anticorrosivos en metales, se aborda de manera sistemática por diferentes autores. Por ejemplo, S. Sreevatsa (7) estudió diversos tipos de recubrimientos con CNT, en cuyos resultados observó una mejora en la resistencia a la corrosión de aceros cuando el electrolito está en agua desionizada, pero el desempeño en soluciones de NaCl no fue el esperado. Por otro lado, Hashempour y colaboradores (61), implementaron un proceso para crecer nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de carbono (CNF) por CVD, sobre diferentes aceros que fueron sometidos a pruebas electroquímicas y soluciones

ácidas de H_2SO_4 , encontrando que las capas de CNT/CNF no generan buena protección sobre los aceros usados debido a su naturaleza porosa, y debido además, a que las condiciones de crecimiento del proceso CVD, propiciaron las condiciones óptimas para la formación de carburos de cromo sobre la superficie metálica.

Kirkland y colaboradores (11), realizaron un depósito directo de películas de grafeno sobre superficies de cobre y de níquel mediante la técnica CVD, encontrando una considerable disminución en las rapidezces de corrosión en los ensayos electroquímicos usando soluciones salinas en una concentración 0.1 M de NaCl, reportando además, que el grafeno aumenta su capacidad protectora siendo directamente proporcional al número de capas depositadas. En los trabajos de Nayak (62) y S. Chen (63), se estudió la estabilidad de recubrimientos de grafeno sobre cobre y níquel crecido por CVD, demostrando que la resistencia a la oxidación en aire se incrementa hasta temperaturas de 500°C en contacto con agentes corrosivos como el H_2O_2 , además de una estabilidad y acción protectora frente a ambientes altamente reactivos. Sin embargo, en estudios como los realizados por S. Raman y colaboradores (64), se ha reportado un comportamiento no protector del grafeno en ambientes agresivos en presencia de iones tales como Cl^- , $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, siempre y cuando el grafeno presente rompimiento de simetría, es decir, defectos en la red que generen alta transferencia electrónica, los cuales contribuyen a aumentar la rapidez de corrosión en contraste a lo reportado por Kirkland y Chen.

En este sentido, en 2004 Andrew Geim y colaboradores (21), evaluaron un material anticorrosivo basado en OG. El trabajo consistió en sintetizar el OG a partir de grafito altamente orientado empleando yoduro de hidrógeno (HI) por 30 minutos a 90°C . Posteriormente, el exceso de HI se lavó con etanol y el residuo fue sumergido en una solución de vitamina C o ácido ascórbico (30g/L) por una hora a 90°C . Luego de sintetizar el OG a partir del HI (HI-RGO), se encontró que este material proporciona una barrera prácticamente perfecta que bloquea todos los gases, sales, líquidos y productos químicos agresivos, incluyendo, por ejemplo, ácido fluorhídrico. También se realizaron medidas de permeabilidad para varios disolventes orgánicos tales como acetona, metanol, etanol y propanol, de los cuales, no se pudo detectar permeabilidad alguna. Esto es importante ya que las propiedades de impermeabilidad, poca toxicidad y la poca reactividad de este

material, lo convierte en un producto fundamental en la protección de superficies, siempre y cuando haya una buena reducción del mismo y se genere una alta área superficial.

Otros estudios como los de Su y colaboradores (21), muestran la mejora que tiene el OG como agente anticorrosivo. En su estudio, Su et al., evaluaron el OG y el óxido de grafeno reducido (rOG) con ácido fluorhídrico y ácido ascórbico, y determinaron cuán permeable son a diferentes gases como He, vapor de agua y H₂, encontrando que la película de rOG con un espesor de hasta 100 nm, es impermeable a todos los gases incluyendo He. También se encontró que el OG es permeable en NaCl a diferencia del rOG, esto es importante, ya que nos pone en evidencia la capacidad protectora cuando se disminuyen los grupos funcionales del OG.

En la actualidad son pocos los trabajos que combinen el OG con materiales híbridos. Un ejemplo es el trabajo desarrollado por B. Ramezanzadeh y colaboradores (65). En este trabajo se realiza una evaluación de la adición del OG con y sin grupos amino en resinas epóxicas, y donde se funcionaliza el OG con Para-fenilendiamina (PPDA) para anclar grupos amino en la estructura.

En este trabajo se realizó una prueba de corrosión en medio salino empleando NaCl al 3.5%. Estas pruebas mostraron que la funcionalización con diamina proporcionó mayor capacidad anticorrosiva a la resina epóxica, cuando se adiciona FOG en comparación con la resina sola y con OG sin diamina. La adición de FGO a la resina mejoró su barrera y el rendimiento de protección contra la corrosión. El deterioro del revestimiento como resultado de la difusión de electrolitos en la matriz de revestimiento disminuyó significativamente. El FGO prístino aumentó la resistencia iónica del recubrimiento al reaccionar con los iones hidroxilo e impidió la difusión de los iones Cl⁻ en el cuerpo del recubrimiento. Por otro lado, los resultados mostraron que la funcionalización con grupos amino del óxido de grafeno (FOG) presentaron enlaces covalentes entre los grupos carboxílico y epoxi del OG con los grupos amina de la diamina insertada. Con esto la superficie del GO se volvió más hidrófoba después de la unión covalente con diamina y la distancia entre capas de las hojas del FGO se incrementaron significativamente después de la funcionalización. Además, Las nanohojas del FOG se intercalaron con éxito en la resina y se detectó una buena unión covalente entre el FOG y la resina epóxica (65).

CAPÍTULO 2.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A través del tiempo, durante el estudio del OG se han establecido técnicas de caracterización básicas para determinar algunas de las propiedades del OG. Estas técnicas principalmente usadas son: Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Espectroscopía Raman, Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con EDX, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Difracción de Rayos X (DRX). Por lo tanto, en este apartado se hará una breve descripción de estas técnicas y resultados que algunos autores han empleado para el estudio del OG, además de los equipos y métodos de medida que se utilizaron.

2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la espectroscopía de absorción en el infrarrojo se basa, en general, en la interacción entre la radiación electromagnética y los modos normales de vibración del sistema molecular que estamos estudiando. No todas las vibraciones pueden generar absorción dentro de la región infrarrojo, para que esto ocurra se deben dar dos condiciones, la primera es que debe haber una resonancia entre la frecuencia de la radiación infrarroja y las vibraciones naturales; y segundo, el momento dipolar inducido en la molécula debe cambiar mientras las vibraciones naturales ocurren. La frecuencia de las vibraciones de un enlace químico está determinada por la rigidez de los enlaces y de la masa de los átomos que componen la molécula. La Figura 5 ilustra un ejemplo de un modo de vibración de una molécula lineal diatómica heteronuclear, el cual presenta actividad en el infrarrojo. El momento dipolar de tal molécula cambia a medida que el enlace se expande y se contrae. Por comparación, un ejemplo de modo de vibración de una molécula diatómica homonuclear que es inactivo en el infrarrojo debido a que el momento dipolar de la molécula permanece constante (66).

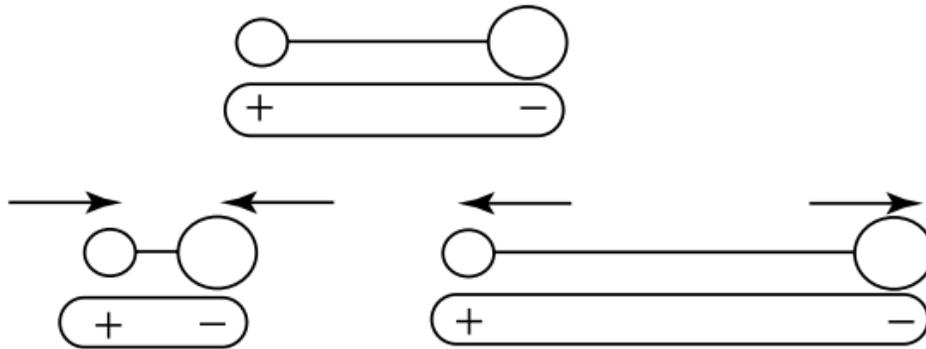


Figura 6. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear (66).

Las medidas de espectroscopía Infrarroja de materiales como el óxido de grafeno, entre otras cosas, contribuye a identificar los grupos funcionales que resultan de los procesos de oxidación química como grupos hidroxilo, epoxi, carboxilo y carbonilo (67). En la Figura 7, tomada de Guerrero-Contreras et al. (68), se muestran los espectros infrarrojos del OG obtenido con cada variación del método de Hummers, mostrando una importante variación en los grupos funcionales del material. Estos compuestos carbonosos son poco visibles debido a que tienen una gran capacidad de absorber energía del haz incidente sobre la muestra, lo que dificulta la identificación de los diferentes grupos funcionales de los alótropos de carbono como el OG.

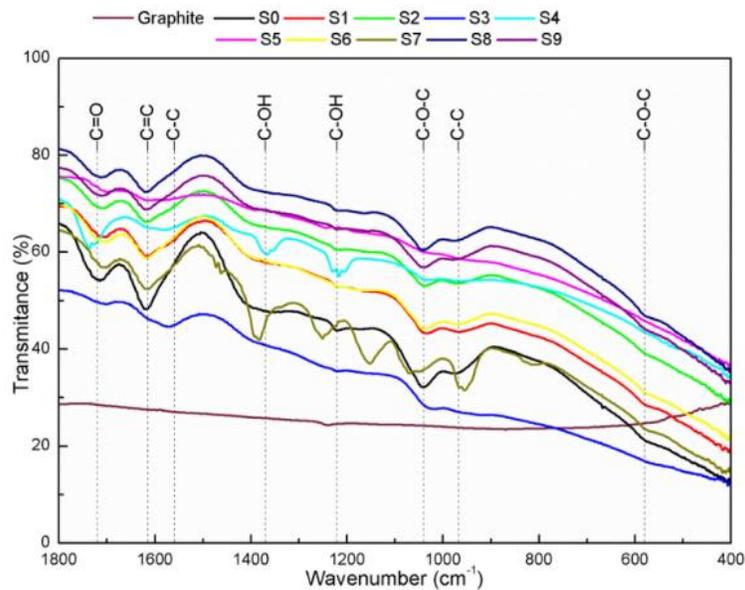


Figura 7. Espectros FTIR de polvo de grafito y OG obtenido por método de Hummers. Tomada de la Referencia (68).

2.2. Espectroscopía Raman

Los análisis Raman se realizan mediante la incidencia de un haz de luz monocromática (Haz de luz de una sola frecuencia) sobre la muestra. La luz y la materia interactúan, generando cambios en la frecuencia de una proporción de la luz dispersada, no obstante, es importante decir que la mayoría de la luz dispersada presenta la misma frecuencia al incidir en la muestra. La luz que conserva la frecuencia del haz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh, esta proporción no es relevante en el estudio de la composición de la muestra por medio de este método. Por el contrario, la luz dispersada que presenta cambios en su frecuencia se conoce como dispersión de Raman, y esta es la que nos proporciona la información requerida para el análisis de la materia. Las variaciones en la frecuencia de la luz dispersada son cambios energéticos que se presentan. Los enlaces que conectan cada uno de los átomos que componen una materia, están sometidos a vibraciones y rotaciones, dichas oscilaciones son característica particular de la masa, es decir, a cada uno de los movimientos (vibración, rotación) de los enlaces le corresponde un valor determinado de energía molecular (69).

Cuando la radiación monocromática interactúa con el sistema material, varios procesos espectroscópicos se pueden presentar. Para lo que concierne a esta investigación, se destacaron las siguientes síntesis:

- Cuando el fotón y la molécula no sufren variaciones en su estado energético, este se denomina *choque elástico* (Dispersión Rayleigh) (Figura 8A).
- Cuando el fotón dispersado presenta una frecuencia diferente a la que incide, se denomina choque inelástico. En este tipo de choque si el fotón tiene una frecuencia menos a la de incidencia, se dice que hubo una transferencia de energía a la molécula (Dispersión Raman Stokes) (Figura 8B); por el contrario
- Si el fotón obtiene una energía mayor a la de incidencia, se dice que la energía se transfiere de la molécula al fotón (Dispersión Raman anti-Stokes) (Figura 8C).

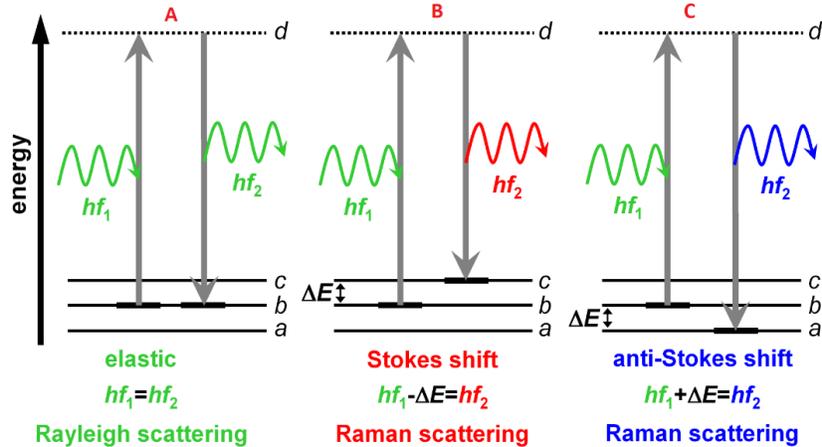


Figura 8. Diagrama de los procesos Raman Stokes y Anti-Stokes. Tomada de: <http://www.seos-project.eu/modules/laser-rs/laser-rs-c07-s03-p04.html>

En el análisis de alótropos de carbono, la espectroscopía Raman es una herramienta poderosa ya que puede ayudar con la identificación, no solo del material analizado sino también de los cambios estructurales (70,71). En el caso del óxido de grafeno, es fundamental en su identificación y clasificación (72), es decir, podemos no solo determinar qué compuesto es con el espectro Raman, sino también el grado de oxidación (73), funcionalización (74) y cristalinidad del material (71). Un ejemplo de la importancia de la espectroscopía Raman en la evaluación de estas estructuras, es el trabajo mostrado por Dimiev y colaboradores (38), en donde se realiza un seguimiento empleando espectroscopía Raman del OG sintetizado mediante el método de Hummers. En la Figura 9 se muestra como Dimiev evalúa una muestra de OG empleando espectroscopia Raman, luego de emplear el método de Hummers para su obtención. Se reproduce la figura, la cual muestra un mapeo sobre la muestra del orden de los micrómetros para detectar y estudiar las diferencias entre cada punto, con el fin de observar el grado de exfoliación en el grafito utilizado. En cada punto de la imagen **a** se realizan diferentes medidas Raman en los espectros **b** y **e**, la banda D está poco intensa o ausente, y la banda G es intensa y fina, indicando que a estructura del grafito está presente en el material resultante, es decir, sin una completa exfoliación. En el espectro del punto **d** se observa que hay un proceso de exfoliación más avanzado y se está iniciando la formación del OG que se observa muy claramente en el espectro **c**, donde se presenta fluorescencia alrededor de los 3000 cm^{-1} y la banda D y G tienen intensidades similares y con un aumento en la anchura de cada una

de estas bandas. Por ello, la espectroscopía Raman se vuelve importante en la identificación del OG.

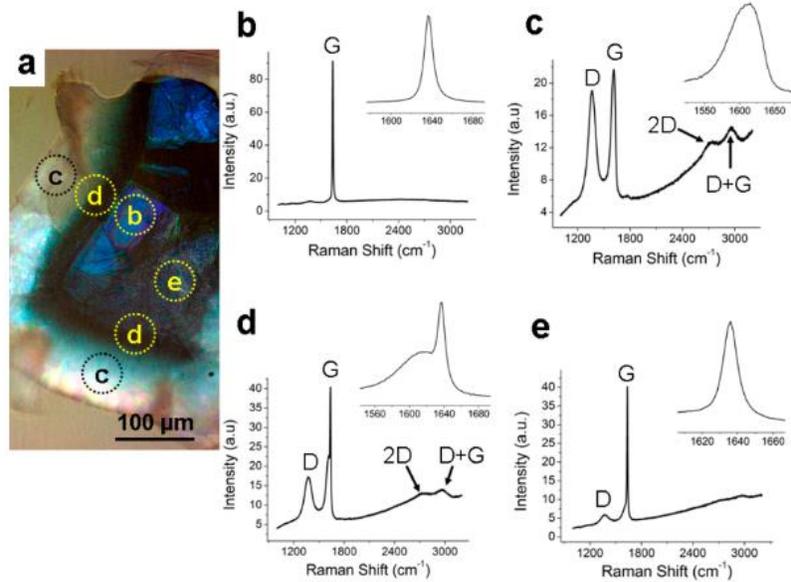


Figura 9. Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos del grafito parcialmente oxidado. (a) Muestra los puntos de adquisición y las etiquetas "b", "c", "d" y "e" indican las cuatro áreas en la superficie del grafito donde se adquirieron los espectros (38).

2.3. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

El efecto fundamental en el cual está basada esta técnica es el efecto fotoeléctrico. Y esta técnica consiste en irradiar sobre una superficie sólida con un haz de rayos X, principalmente se usan las líneas $K\alpha$ Mg (1253.6eV) o del Al $K\alpha$ (1486.6eV), mientras se miden simultáneamente la energía cinética de los electrones que se emiten desde los 1 a 10 nm de profundidad en la superficie del material que se analiza. Se registra un espectro fotoelectrónico contando los electrones expulsados en un rango de energías cinéticas de estos. Los picos aparecen en el espectro de los átomos que emiten electrones de una energía característica particular. Las energías e intensidades de los picos fotoelectrónicos permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos de la superficie (excepto el hidrógeno) (75).

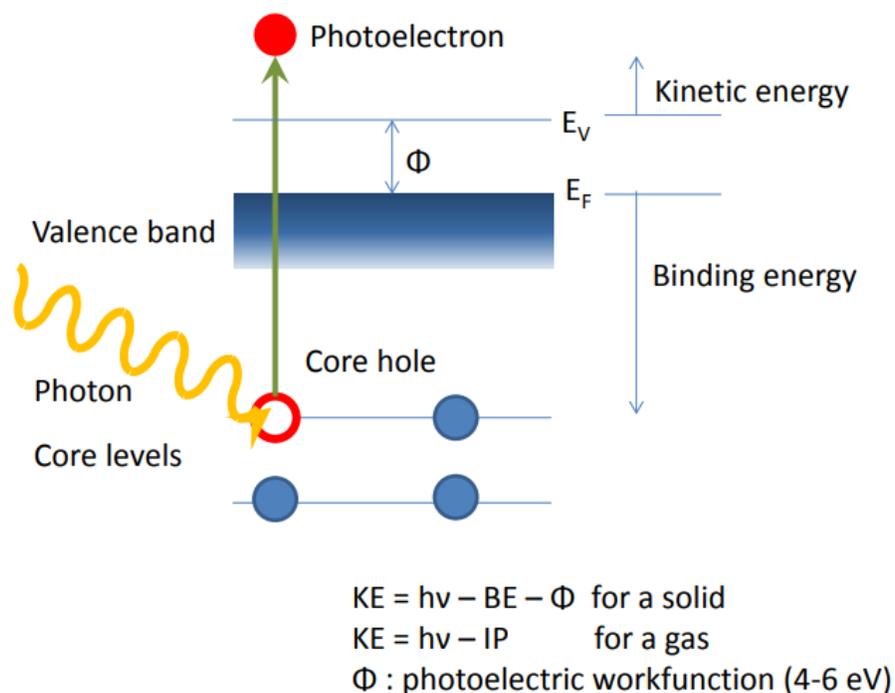


Figura 10. Proceso de fotoemisión. <https://www.ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/icb/van-bokhoven-group-dam/coursework/Characterization-Techniques/2015/xps2015.pdf>

Cuando un átomo o molécula absorbe un fotón de rayos X, se puede expulsar un electrón. La energía cinética (KE) del electrón depende de la energía del fotón ($h\nu$) y la energía de enlace (BE) del electrón (es decir, la energía necesaria para remover el electrón de la superficie) y ϕ es la función de trabajo del sólido. Por lo tanto, este proceso puede ser modelado mediante la siguiente ecuación presentada en la figura 10.

Al medir la energía cinética de los electrones emitidos, es posible determinar qué elementos están cerca de la superficie de un material, sus estados químicos y la energía de enlace del electrón. La energía de enlace depende de varios factores, entre los que se incluyen los del elemento desde el cual se emite el electrón, el orbital desde el cual se expulsa el electrón y el ambiente químico del átomo desde el cual se emitió el electrón.

Dentro de los análisis de XPS para el óxido de grafeno se identifican principalmente 2 elementos claves para verificar su formación luego de un proceso de síntesis, los cuales son carbono (C) y oxígeno (O). Con esta técnica se logra identificar el tipo de enlace e

hibridación que compone el material. Como se sabe, el OG se compone de hibridaciones sp^2 y sp^3 del carbono, así, la técnica permite determinar el tipo de enlace formado en su estructura y también su composición atómica (48). En la Figura 11 se observan los valores de las energías de enlace proveniente de cada átomo, y el tipo de enlace en cada átomo, con lo que se puede identificar el carbono de las estructuras híbridas sp^2 y sp^3 , o el presente dentro de los grupos carboxilos, carbono, epoxis e hidroxilos (76).

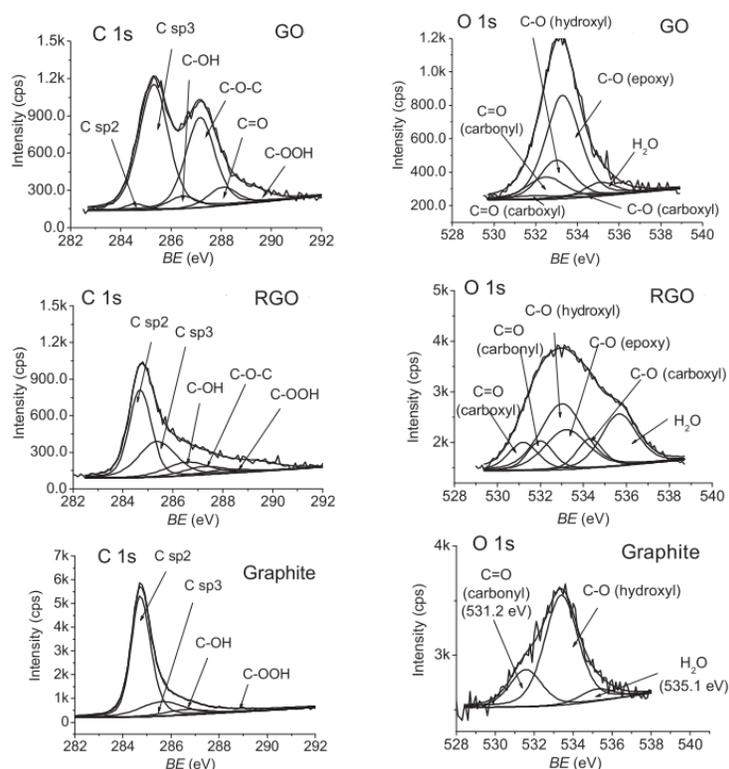


Figura 11. Espectros XPS de a) óxido de grafeno (OG), b) óxido de grafeno reducido (rOG) y grafito (76).

Como se observa en la Figura 11, el principal enlace formado dentro de una estructura de OG es del carbono que compone la estructura híbrida sp^2 , con una energía de enlace entre 284.5 eV a 284.6 eV. Este enlace se pierde con el grado de exfoliación y la formación de otros enlaces secundarios que se desplazan con respecto a C sp^2 : 1.3–2.4 eV (hidroxilo), 2.6–3.5 eV (carbonilo), 4.3–5.4 eV (carboxilo y éster). Y estas mismas energías se ven reflejadas en la formación de los grupos funcionales con base en oxígeno que se encuentran entre los rangos siguientes: 530.0–531.6 eV (C=O) y 532.4–533.3 eV (C-OH)

(48,76). Por lo tanto, el análisis XPS nos puede ayudar a identificar los enlaces formados no solo de las nanoestructuras de carbono, sino de otro tipo de compuestos.

2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDX).

La caracterización mediante SEM-EDX se puede interpretar como la representación del número de fotones esparcidos desde la muestra (intensidad) versus longitud de onda. Es decir, la radiación generada por la interacción del haz de electrones con el átomo se da en dos etapas, la primera etapa se da cuando el haz incide dentro de la muestra y transfiere algo de energía al átomo, con esta transferencia se genera un espacio dejado por un electrón que puede absorber dicha energía y saltar a un “Estado” de mayor energía, o porque el electrón es expulsado por la energía generada por el haz. En la segunda etapa la vacancia generada por el electrón transferido, se ve ocupada posteriormente con otro electrón de carga negativa de un estado de mayor energía, el diferencial de energías que se da en este intercambio se ve reflejado en forma de rayos X (77). Este proceso se puede observar en la Figura 12 (Termo Fisher Scientific).

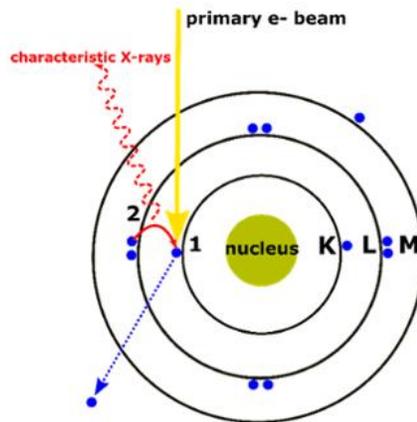


Figura 12. Generación de Rayos x. Tomada de: <http://blog.phenom-world.com/edx-analysis-scanning-electron-microscope-sem>

Cuando se hacen incidir electrones en una muestra, existen varios escenarios de resultados (78):

- El electrón atraviesa limpiamente la muestra, sin interactuar con sus átomos.

- La segunda posibilidad es que el electrón pase lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial.
- El electrón interactúa con electrones de la materia los cuales a su vez expulsan este del átomo.

Como se dijo anteriormente, las interacciones del haz de electrones y la materia genera radiación que se caracteriza por la energía que lleva la muestra y la longitud de onda incidente; además de esto, existe el rendimiento por fluorescencia, esto se refiere al porcentaje de éxito en la emisión de rayos x de cada elemento al ser ionizado. Esta es otra manera de caracterizar los elementos, por ejemplo el rendimiento de fluorescencia del oro es de 0.9 y el del carbono es de 0.0027 (78).

En términos de nanotecnología, esta técnica se ha convertido de gran aporte para determinar los resultados morfológicos y de composición de una estructura nanométrica sintetizada. En el caso de nanoestructuras de carbono como el OG lo que se busca es que haya estructuras laminares, traslúcidas, de carácter microscópico y nanométrico, aunque ese tipo de equipos no alcance el nivel de escala cercanos a los de un TEM o AFM. Esto se observa en la Figura 13.

En La Figura 13 se ven las estructuras micrométricas que puede formar el OG luego de un proceso de síntesis y de reducción (79). Y se observan estructuras laminares, traslúcidas y de gran variedad de tamaños, por lo que esta técnica puede ayudarnos a identificar la morfología obtenida con la síntesis, ya sea para obtención del material por si solo o embebido en otra estructura (80).

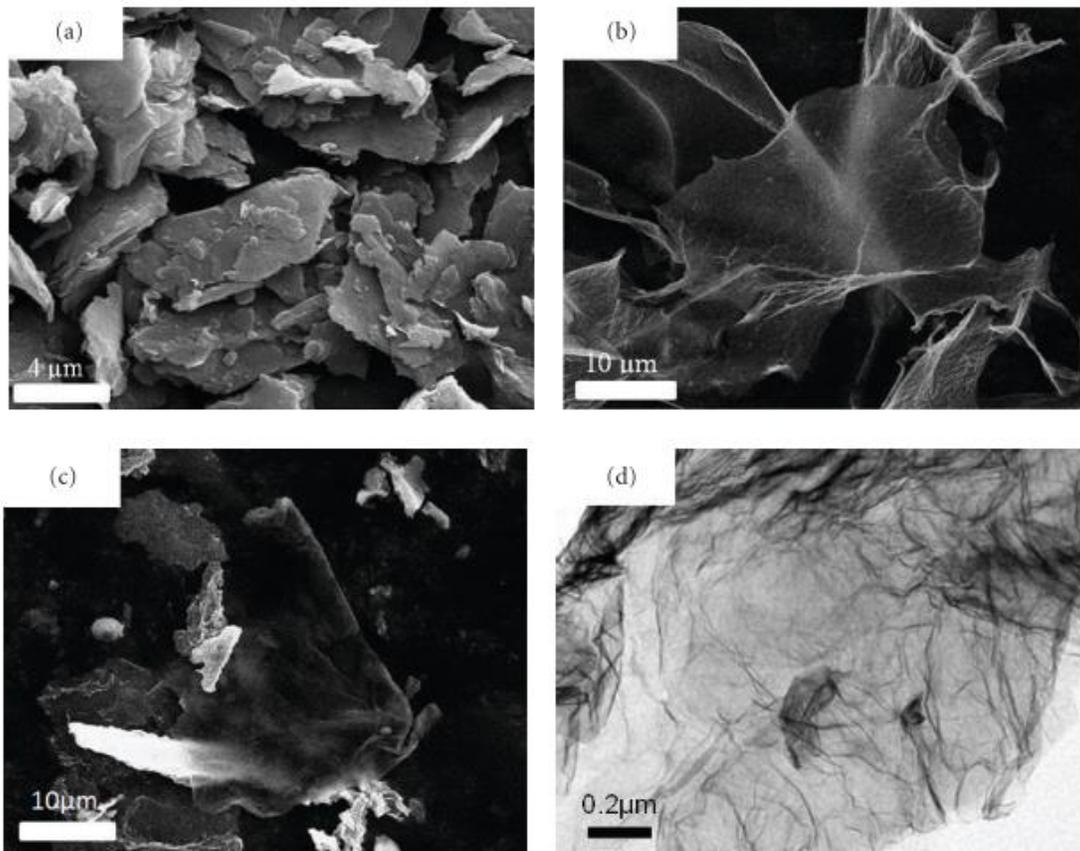


Figura 13. Imágenes SEM de a) grafito, b) GO, c) rGO y d) una imagen TEM del rGO (79).

2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El principio físico que rige esta técnica tiene similitudes con el principio con el que logramos conocer nuestro peso en algunas básculas de resorte. Un resorte con una constante elástica conocida es comprimido por una fuerza F . La compresión del resorte Δz es una medida directa de la fuerza ejercida sobre este, este fenómeno obedece a lo que conocemos como la ley de Hooke (81):

$$F = K \times \Delta Z \quad \text{Ecuación 2}$$

donde F es módulo de la fuerza, K es la constante elástica y ΔZ es el cambio de altura. El resorte del AFM no es más que un canteliver (ver Figura 14). Los cantiliver son construidos comúnmente por micro maquinado y hechos de manolito de silicio, ya que exhiben una excelente uniformidad y proporcionan imágenes de alta calidad.

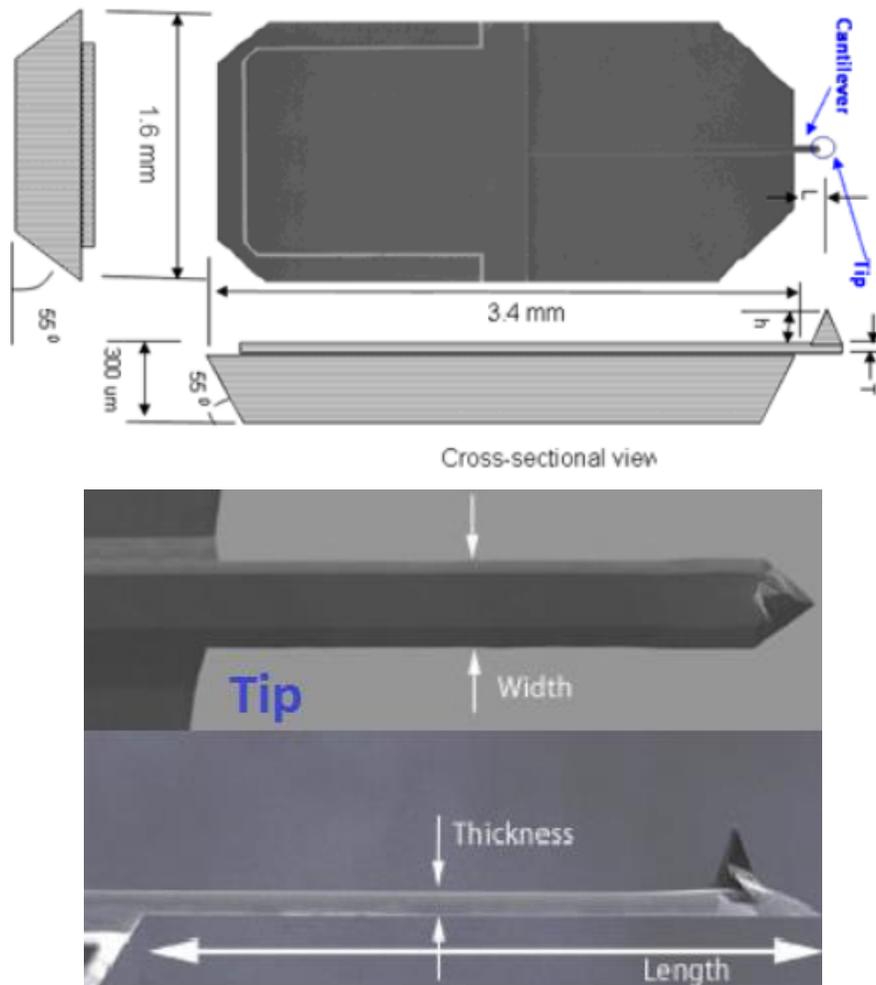


Figura 14. Los esquemas de canteliver y un chip AFM que representan valores aproximados para la mayoría de las sondas AFM de silicio estándar disponibles en Nanoscience Instruments. <https://www.nanoscience.com/products/atomic-force-microscopes/probes/>

Cuando el canteliver entra en contacto con la muestra se somete a flexiones, las cuales se controlan por medio de un láser, con el objetivo de medir dicha flexión y con ello la fuerza

de interacción entre la punta y la muestra. El modo de medición puede variar, existen tres tipos:

- **Modo de contacto:** La punta barre la superficie de la muestra, aplicando una fuerza constante sobre la canteliver. La fuerza aplicada está directamente relacionada con la deflexión que experimenta el canteliver. A medida que se hace el barrido por toda la superficie, los movimientos hacia arriba y abajo del canteliver, son los que crean la imagen topográfica de la superficie en estudio.
- **Modo de contacto intermitente:** Al igual que en el anterior caso, se realiza un barrido de un área determinada en la muestra con el fin de obtener una imagen topográfica. Este caso difiere del anterior en que el cantiléver hace movimientos verticales con amplitud constante, lo cual permite la producción de la imagen. La señal sinusoidal que genera el movimiento vertical del cantiléver, marca los desfases generados por el contacto entre la punta y los constituyentes de la muestra. Este desfase permite tener otro análisis denominado imagen de fase, que da la señal relacionada con las propiedades mecánicas y viscoelásticas de la muestra analizada.
- **Modo de no contacto:** En este caso también se aplica una señal sinusoidal, pero esta vez sin que la canteliver haga contacto con la superficie de la muestra. Esto es una desventaja, debido a que se debe hacer en un ambiente líquido y en cualquier momento puede darse un contacto con la muestra, es por esto que esta técnica se restringe a muestras planas.

La Figura 15 muestra la imagen obtenida mediante AFM de OG preparado por el método de Hummers y donde se logra observar las características morfológicas del material y el espesor de las láminas obtenidas (73). En esta imagen, el espesor obtenido es aproximadamente de 0.9nm a 1 nm, lo que indica que el OG sintetizado puede tener aproximadamente entre una y dos láminas de grafeno (82).

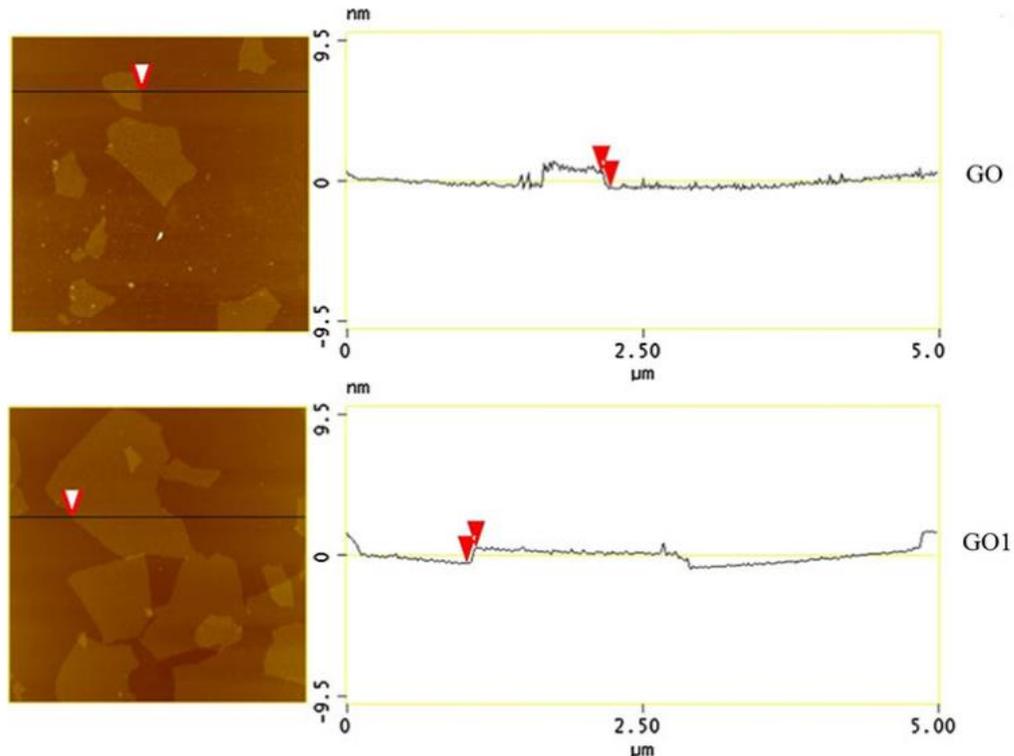


Figura 15. Imágenes AFM del OG a diferentes temperaturas de síntesis (73).

2.6. Difracción de Rayos X (DRX)

En principio, cuando un haz de rayos X incide en determinado material, los electrones interactúan con la materia generando una dispersión por medio de un proceso elástico o inelástico. La mayor parte de la radiación es dispersada elásticamente, esto tiene como resultado la formación de un diagrama de difracción, el cual a su vez permite conocer la organización atómica. Por lo tanto, existen 3 aproximaciones teóricas que rigen la difracción de rayos X; la aproximación geométrica, la teoría cinemática y la teoría dinámica (83):

- **Aproximación Geométrica:** Estudia la posición de los máximos de difracción y su relación con parámetros estructurales del cristal, analizando como son los parámetros de red en el plano y perpendicular, deformaciones, composición química de aleaciones, período de superredes, etc. Esta aproximación está fundamentada por la *Ley de Bragg* (Figura 16), en donde la interferencia constructiva por reflexión de rayos X en planos

atómicos sucesivos de la red cristalina, es posible cuando las ondas que se dispersan en los planos paralelos están en fase. La ley de Bragg se puede representar mediante la siguiente expresión (84):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 3}$$

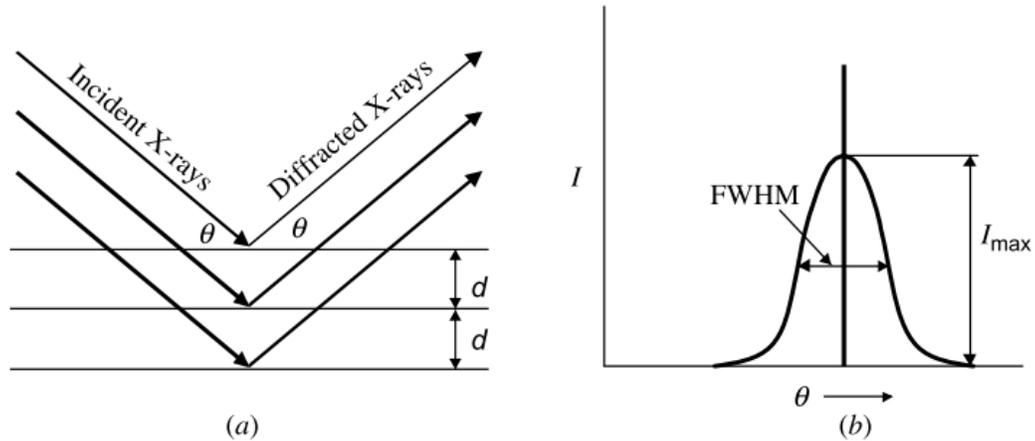


Figura 16: Los rayos X incidentes y los rayos X reflejados hacen que un ángulo de θ sea simétrico a la normal del plano de cristal (a). El pico de difracción que se observa en el ángulo de Bragg θ (b) (85).

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d es la distancia entre planos atómicos que producen interferencia constructiva por reflexión de los rayos X, θ es el ángulo que forma el haz incidente con los planos cristalinos y n es un número entero positivo.

En general, la difracción de rayos X puede proporcionar información sobre la disposición atómica en materiales con alto, bajo o sin algún ordenamiento atómico, como gases, líquidos y sólidos amorfos. Un material puede tener uno o varios tipos de arreglos atómicos. La Figura 17 proporciona una comparación esquemática de los patrones de difracción para sólidos cristalinos, líquidos y sólidos amorfos, así como sus mezclas. El patrón de difracción de los cristales tiene muchos picos afilados correspondientes a varios planos cristalográficos basados en la ley de Bragg. Los ángulos 2θ bajos corresponden a planos cristalográficos con espaciado “ d ” grande y viceversa para ángulos 2θ altos (85).

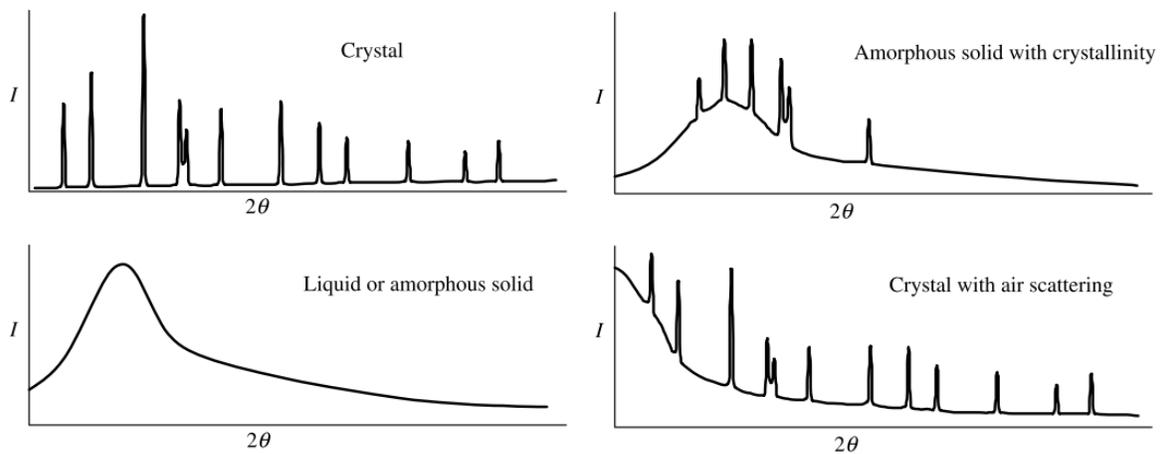


Figura 17. Patrones de difracción de sólidos cristalinos, líquidos y sólidos amorfos, así como sus mezclas (85).

Por lo anterior, es que esta técnica es utilizada tan comúnmente en cristalografía, e incluso en la mineralogía para hacer una diferenciación entre los cristales y minerales presentes en una muestra, al igual que en la industria metalurgia para determinar las diferentes fases cristalinas de los metales presentes en una aleación. En el caso de minerales cristalográficos como el grafito y el óxido de grafeno (OG), esta técnica logra diferenciarlos claramente. Como el grafito tiene una estructura cristalina hexagonal en dos dimensiones, se pueden identificar el grafito claramente empleado DRX. Un claro ejemplo se observa en el trabajo de Dubin (48) y Stobinski (76), donde se caracteriza el grafito, el OG y el rOG. En la Figura 18 se muestra las medidas DRX tomadas a estos materiales por los autores mencionados y se puede observar claramente cómo, a medida que el grafito se somete a procesos de exfoliación, sus planos cristalográficos se separan y pierden cristalinidad, pero a la vez que se reduce el OG, dichos planos pierden grupos funcionales lo que fomenta la disminución de la distancia entre cada lámina de OG reducida, esto se observa en la Figura 18 cuando el plano característico del OG en alrededor de $2\theta = 10^\circ$ aparece alrededor de $2\theta = 25^\circ$ en el rOG.

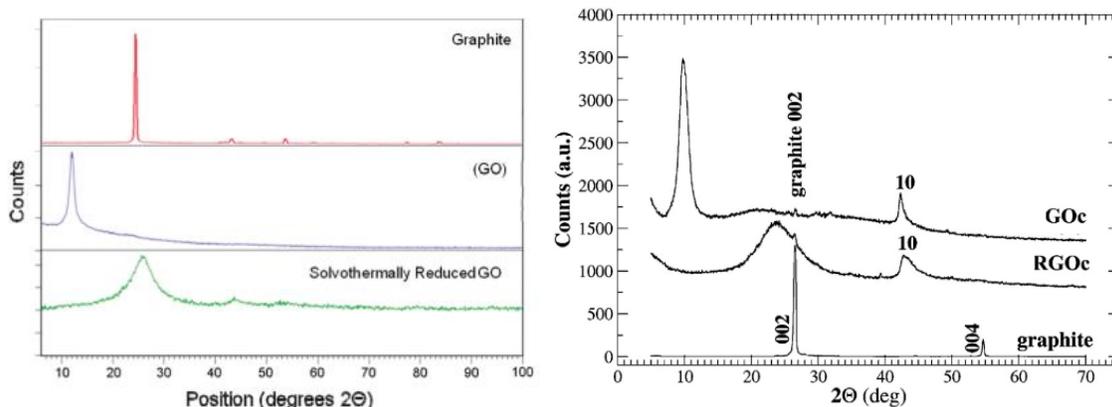


Figura 18. Medidas DRX de grafito, óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (rOG) proveniente de los procesos de síntesis de Dubin (48) y Stobinski (76).

2.7. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para comprender el funcionamiento de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se debe tener en cuenta lo siguiente: Una probeta (Sólida) es sometida a una perturbación eléctrica con frecuencia variable (corriente alterna AC), con esto se observa tanto el potencial aplicado como la intensidad de salida. Relacionando estos dos factores podemos obtener la impedancia de un material determinado, que es lo equivalente a la resistencia en la ecuación de Ohm; esta impedancia varía (con cambios de la frecuencia del potencial inducido) de forma particular en una muestra particular, esto debido a la estructura física del material y/o a los procesos electroquímicos que se dan lugar dentro de la muestra. La impedancia del material estudiado, se encuentra en función del desfase y la amplitud de respuesta (86).

La impedancia está fundamentada principalmente por la Ley de Ohm, en esta ley se tiene en cuenta el potencial aplicado (E), la corriente (I) y la resistencia de un circuito (R):

$$E = IR \quad \text{Ecuación 4}$$

El potencial inducido para el estudio de una muestra puede expresarse de la siguiente manera:

$$E = \Delta E * \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ecuación 5}$$

donde E es el potencial en cualquier instante de tiempo t , ΔE su amplitud y ω su frecuencia angular.

Ahora, la corriente I , la cual tiene la misma frecuencia del potencial inducido en la muestra, satisface la siguiente ecuación:

$$I = \Delta I * \text{sen}(\omega t + \theta) \quad \text{Ecuación 6}$$

donde I es la corriente de salida medida, ΔI su amplitud, ω su frecuencia angular y θ es el ángulo de desfase entre la corriente y el potencial.

La impedancia se define de la siguiente manera:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{\Delta E * \text{sen}(\omega t)}{\Delta I * \text{sen}(\omega t + \theta)} \quad \text{Ecuación 7}$$

La impedancia da como resultado un número complejo, que puede ser representado tanto en coordenadas polares como en coordenadas cartesianas. Al representarla en coordenadas cartesianas, la parte real está asociada con la resistencia y la parte imaginaria está relacionada con la capacitancia o con la inductancia. Los resultados de este análisis se pueden presentar por medio de dos diagramas (ver Figura 19), el Diagrama de Nyquist, en el cual la gráfica representa la parte imaginaria versus la parte real; y por otro lado, está el Diagrama de Bode, que entrega dos gráficas, cada una está relacionada en su eje principal (Eje x) el logaritmo del rango de la frecuencia empleado con respecto al logaritmo del módulo de la impedancia ($\text{Log}|Z|$) y el ángulo de fase o desfase (θ).

Para evaluar la influencia del OG en los procesos anticorrosivos algunos autores han empleado diferentes matrices para evaluar los cambios que genera la inserción de este material en las propiedades anticorrosivas. Un trabajo relacionado con los objetivos del presente es aquel realizado por Ramezanzadeh et al. (87), en donde se desarrolló un recubrimiento de silano basado en sol-gel reforzado con nano-hojas de óxido de grafeno funcionalizados (fGO) para mejorar la resistencia del recubrimiento epóxico contra la corrosión y la delaminación catódica sobre un sustrato de acero. En la Figura 19 se muestra el comportamiento de este recubrimiento con y sin óxido de grafeno, evidenciando como el

valor de la impedancia del recubrimiento aumenta con la adición del fGO, esto muestra una disminución considerable en la velocidad de corrosión, que es inversamente proporcional a la impedancia medida, por lo que el fGO aumenta la resistencia a la corrosión.

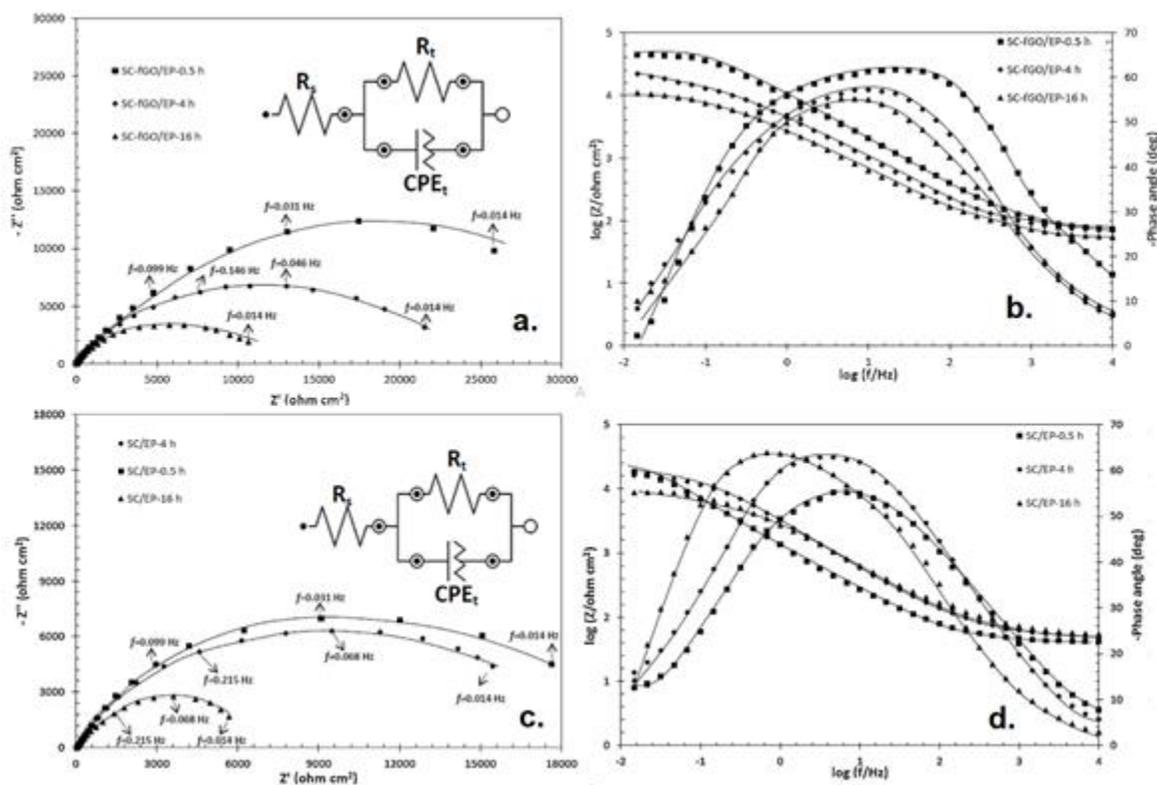


Figura 19. Diagramas de Nyquist (a y c) y Bode (b y d) de la muestra de una matriz silano/epóxi y silano/epóxi/fGO (las muestras se expusieron a una solución de NaCl al 3,5% en peso a pH = 9 durante 0.5, 4 y 16 h). Las líneas continuas y los puntos de marcador muestran los datos ajustados y experimentales, respectivamente (87).

2.8. Equipos empleados en las diferentes técnicas

2.8.1. Equipo y Metodología de Medida Usada para FTIR

Para identificar diferentes grupos funcionales, se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), el SHIMADZU IR Affinity-1S. Todas las mediciones de infrarrojos se realizaron en modo de reflexión total atenuada (ATR), empleando 1mg de polvo seco del material a medir. El dispositivo ATR solo requiere adicionar una pequeña

cantidad sobre el diamante y posteriormente se compacta el polvo sobre el cristal y se procede a medir.

2.8.2. Equipo y Metodología de Medida Usada para Raman

Las mediciones de Raman se llevaron a cabo utilizando un sistema de espectrómetro Raman confocal Renishaw inVia. Espectrómetro Raman de Renishaw InVia posee tres longitudes de onda disponibles: 785nm, 633nm y 514nm y dos rejillas, 1800 y 1200 l/mm. También está equipado con polarizador y media placa de onda para cada láser. Las muestras analizadas son de carácter sólido y se agrega alrededor de 1 mg de material sólido sobre una superficie metálica de 5cmx2cm recubierto de aluminio para disminuir fluorescencia y se procedió a seleccionar la longitud de onda, incidir el haz sobre la muestra y modificar el filtro del láser hasta obtener un espectro ideal para cada material.

2.8.3. Equipo y Metodología de Medida Usada para XPS

Para las mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Escalab 250Xi 104 con radiación monocromatizada de Aluminio $K\alpha$ (1486.6 eV). Se toman muestras sólidas (menos de 0.5 mg) y se adhieren sobre una placa de 2cmx2cm con una cinta conductiva de carbono, que luego se coloca dentro de la cámara del XPS, para posteriormente bombardearlo con el haz de luz generado y tomar medidas.

2.8.4. Equipo y Metodología de Medida Usada para SEM-EDX

La caracterización de microscopía electrónica se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE-SEM). Se usó el modelo Nova Nano SEM 200 marca FEI y el sistema de microanálisis de rayos X dispersivos de energía (EDX), Mark Oxford INCA Model X-Sight. Las muestras analizadas fueron en estado sólido. Cada muestra se diluyó en 1 mL de agua desionizada y se sonicó por 10 minutos, posteriormente se aplica una gota de las soluciones sobre un papel de carbono conductivo pegado a un pín de aluminio metálico diseñado para medir en SEM. Se espera a que el agua de la gota

adicionada al pin se seque y luego se mete a la cámara SEM para ser medida tanto la topografía como la concentración atómica del material.

2.8.5. Equipo y Metodología de Medida Usada para AFM

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica AFM Asylum Research, modelo MFP3D-SA, en modo sin contacto o AC. Usando el modelo de voladizo rectangular AC240TS-R3, con 2N/m a una velocidad de exploración de 70 kHz, se llevaron a cabo las medidas de AFM para analizar las estructuras nanométricas obtenidas durante el proceso de exfoliación. El procedimiento previo a la medida consiste en diluir 1mg del material sólido a analizar en 1 mL de agua desionizada y sonicarlo por 20 minutos. Paralelamente se preparan superficies de silicio cristalográficamente orientado en acetona, y se sónica por el mismo tiempo. Luego se pone a secar los sustratos de silicio. Secos los sustratos se adiciona una gota del material solido diluido y se seca. Esta lámina se mete al equipo y se procede a medir.

2.8.6. Equipo y Metodología de Medida Usada para DRX

La estructura cristalina de los materiales se determinó mediante de cada muestra y se adicionó en un metálico con un orificio circular donde se realizó difracción de rayos X (XRD) con una línea de 1.54059 Å Cu K α 1 en un difractómetro Panalytical Empyrean (PANalytical Inc.). Cada muestra se analizó en estado sólido. Se tomó 1 gramo que se adicionó a la muestra y se aplanó con un vidrio para mayor precisión en la medida. Este pin se coloca en el equipo y se hace un barrido desde un ángulo de 5° hasta alrededor de 70°.

2.8.7. Equipo y Metodología de Medida Usada para EIS

Los experimentos de corrosión se realizaron por inmersión de muestras recubiertas, con un área de superficie de exposición de 1,0 cm², en una solución de NaCl al 3,5% y H₂SO₄ al 0,5 M, a una temperatura de 25 °C durante 1 hora. Se usó una configuración de celda de 3 electrodos convencional para mediciones electroquímicas. Las muestras de acero recubiertas se utilizaron como electrodos de trabajo. Se utilizaron un electrodo de calomel

saturado (SCE) y una malla de platino como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Se utilizó un potencióstato de galvanostato SOLARTRON SI 1260. Los datos de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se registraron al potencial de corrosión (E_{corr}) en un rango de frecuencia de 10 kHz a 10 mHz, obteniendo 10 puntos por década y aplicando un valor de 10 mV r.m.s. de señal de amplitud según norma ASTM G106-15. Las muestras consistían en láminas de metal de 2cmx5cmx0.5cm, las cuales tenían un recubrimiento hasta la mitad de la lámina. Esta lámina se conectaba a un electrodo y se sumergía $\frac{1}{4}$ de la lámina en el medio corrosivo. Cada que se realizaba la medida se cambiaba el medio corrosivo para mayor precisión en las medidas.

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describirán diferentes procesos de síntesis desarrollados y ejecutados para la obtención del OG, OGF y la evaluación de las nanoestructuras de carbono como agente modificador de las propiedades anticorrosivas de una matriz híbrida.

3.1. Materias Primas Empleadas

Se utilizaron diferentes compuestos para cada uno de los procesos, estos reactivos fueron: grafito común, TEOS, resina epóxica DGEBA y un agente curante, los demás reactivos empleados (grado analítico) son comúnmente utilizados y conocidos tales como los ácidos inorgánicos, peróxidos e hidróxidos. Describiremos solo los principales reactivos empleados en los procesos de síntesis del OG y los recubrimientos anticorrosivos:

Resina Epóxica DGEBA: La resina Epóxica DGEBA fue una referencia KER 828 de la empresa alfaquímicos. Esta resina es una resina líquida de viscosidad media producida a partir del Bisfenol A y la Epiclorohidrina y no contiene diluyente. El KER 828 ofrece una buena humectación del pigmento, buena resistencia al ajuste de las cargas y un alto nivel en las propiedades de resistencia química y mecánica en el estado de curado. Es una resina pura de Bisfenol A sin modificar, KER 828 tiende a cristalizarse en el almacenamiento, particularmente en condiciones de frío. KER 828 debe ser almacenado en condiciones sin humedad, preferiblemente en el empaque original y bien cerrado. Bajo estas condiciones y en la temperatura normal de almacenamiento la vida del producto debe ser de al menos 1 año. Si el KER 828 se cristaliza en el almacenamiento, este puede ser disperso y la resina se restaura a su condición normal calentándola a 45°C a 50°C con agitación. El proveedor del reactivo es ALFA QUÍMICOS S.A.S. Las siguientes propiedades fisicoquímicas fueron proporcionadas por la ficha técnica del proveedor.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la resina DGEBA

Propiedad	Unidad	Valor	Método
Contenido del grupo epoxico	mmol/kg	5260 – 5420	ASTM D1652
Masa molar de epóxica*	G	(184 – 190)	
Viscosidad a 25°C	Pa.s**	12 – 14	ASTM D445
Color	Pt/Co escala	100 máx.	ASTM D1209

Propiedad	Método	Unidad	Valor
Densidad a 25°C	KPB – QC2 - 242	Kg/L	1.16
Punto de inflamación	ASTM D93	°C	> 150

* Gramos de resina contiene 1 g- equivalente de Epóxica (WPE, peso por equivalencia, es un término alterno).

** 1 Pa.s = 10 poise.

Agente Curante: KCA-4303 es una amina cicloalifática modificada, puede ser usada para recubrimientos, suelos y morteros. Las propiedades de este agente de curado son que tienen menor viscosidad y proporciona productos de curado con buen rendimiento en el color y alto brillo. El proveedor del reactivo es ALFA QUÍMICOS S.A.S. Sus especificaciones técnicas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del agente curante

Propiedad	Unidad	Valor
Viscosidad	Cps a 25°C	300 – 500
Valor de la amina	mgKOH/g	220- 320
Color	Gardner	3 max
A.H.E.W	g/eq	110

Grafito: Es un mineral suave, de color gris a negro, brillo metaloide, con una malla de 300 (0,05 mm = 50 micras), densidad 2.24 g/cm³, estable químicamente, inerte a temperatura normal, inodoro, no tóxico, resistente al calor y excelente conductor de calor y electricidad. Es un mineral con contenido de silicatos ya que es un grafito natural que proviene de yacimientos con una pureza del 96% porcentaje en peso aproximadamente. El proveedor del reactivo es HOMECENTER.

TEOS: El Tetraetilo ortosilicato es un compuesto químico con fórmula Si (OC₂H₅)₄. Es un líquido incoloro que se degrada en el agua. Se conoce como el éster etílico del ácido

ortosilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ y es un alcóxido de silicio que se utiliza frecuente en procesos de sol gel. Posee una Masa molar de 208,33 g/mol, densidad de 0,94 g/cm³ a 20 °C, Viscosidad, dinámica 0,65 mPa.s a 25 °C, Punto de ebullición 168,0 °C a 1.013 hPa, Punto de fusión -85,5 °C, Presión de vapor 2 hPa a 20 °C y Temperatura de ignición 230 °C. Con una pureza del 98% wt. El proveedor del reactivo es SIGMA ALDRICH.

3.2. Proceso de Exfoliación del Grafito Propuesto (GE)

A partir del grafito se pueden obtener diferentes nanoestructuras del carbono, dependiendo del grado de exfoliación y funcionalización del material como lo es el óxido de grafito (38), óxido de grafeno (29), óxido de grafeno reducido (39) y grafeno (88). Por lo tanto, al establecer un método, es necesario caracterizar el grado de oxidación y cambios estructurales que determinan el tipo de producto obtenido (38).

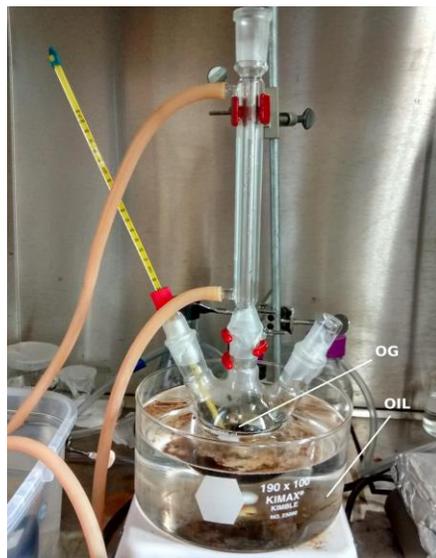


Figura 20. Montaje de proceso de exfoliación química del grafito.

En la Figura 20 se ilustra el montaje del proceso de exfoliación del grafito, empleando los siguientes materiales: grafito industrial sin un previo tratamiento, dos oxidantes fuertes necesarios para el desprendimiento de cada lámina de grafeno y posterior funcionalización. El primer oxidante es el ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 95% el cual inserta sulfatos dentro de cada lámina y con ayuda del segundo oxidante, el ácido nítrico (HNO_3) al 68-70%, debilitan

las fuerzas de van del Waals del grafito y contribuye a la funcionalización de cada lámina de grafeno. Por último, se emplea hidróxido de amonio (NH_4OH) al 28% para culminar el proceso de exfoliación y eliminación de grupos funcionales.



Figura 21. Embudo de separación con material de grafito exfoliado.

Etapas del proceso de síntesis desarrollado:

1. El proceso inicia con la adición de 0,5 gramos de grafito a 40 mL de una solución concentrada de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (con una relación V/V de 3:1).
2. Esta mezcla se sonicó durante 90 minutos a temperatura constante de 60°C en un baño ultrasónico, antes de iniciar el proceso de oxidación.
3. En la Figura 20 se aprecia el montaje en el cual se observa un aceite de calentamiento el cual fue llevado a una temperatura de 70°C previo al inicio del proceso oxidativo, con el fin de evitar la compresión de las capas de grafeno luego de la sonicación (89). Esta etapa mejora la acción continua de los agentes oxidantes en la inserción de los sulfatos entre cada lámina de grafeno.
4. Posterior a la sonicación, el balón con la mezcla de grafito y solución oxidante se lleva al montaje (Figura 20) previamente calentado a 70°C y se inicia la oxidación con una constante agitación y aumento progresivo de la temperatura hasta alcanzar los 100°C , y se deja a esta temperatura por 24 horas.
5. Al finalizar la oxidación la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se sonica durante 30 minutos.
6. Finalmente, se pasa al proceso de neutralización en el cual se añade la solución oxidada

resultante, en un embudo de separación que contiene el 50% del volumen del embudo NH_4OH al 26%v/v (ver Figura 21). Esta reacción es fuertemente exotérmica (**PELIGROSA/USAR PROTECCIÓN**) no solo ayuda a la exfoliación sino a la reducción de grupos funcionales y de sulfatos presentes en el material.

7. El material resultante por lo general precipita en el embudo de separación y en este mismo dispositivo se inicia un lavado con abundante agua destilada hasta alcanzar un pH neutro (5-7). NOTA: Se deja precipitar el material lo máximo posible para agilizar el proceso de lavado.
8. Luego del lavado, el material se puede filtrar con papel filtro y se puede dejar en suspensión acuosa (u otro solvente) o secar por medio de un horno (a 60°C por 24 horas) o un liofilizador.
9. El resultado de este proceso de síntesis se le denominó grafito exfoliado (GE).

De este procedimiento desarrollado se derivó la síntesis de los demás componentes del proceso y los que fueron utilizados para la evaluación de los efectos contra la corrosión de estas nanoestructuras. Por tanto, la variación en cada proceso para obtener uno u otro producto determinado se enseña a continuación.

3.2.1. Obtención de Óxido de Grafito (OGF)

Durante la obtención de OGF, el procedimiento empleado es el mismo que el expresado en la síntesis del GE, sin tener en cuenta las etapas que no intervienen en el proceso, las cuales son la 2, 3, 5 y 6. Con este proceso se tiene un material de grafito oxidado y modificado superficialmente en su estructura.

3.2.2. Obtención de Óxido de Grafeno (OG)

Para obtener OG, el procedimiento es el mismo que se desarrolló previamente para obtener GE, pero con ciertas modificaciones:

1. El proceso inicia con la adición de 0,5 gramos de grafito a 40 mL de una solución

concentrada de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (con una relación V/V de 3:1).

2. Esta mezcla se sonicó durante 20 minutos a temperatura ambiente.
3. Posterior a la sonicación de se deja enfriar a temperatura ambiente y se adiciona lentamente 6 gramos de KMnO_4 .
4. Posteriormente se adiciona 100 mL de agua desionizada.
5. Posterior a la adición del permanganato, el balón con la mezcla se lleva al montaje (Figura 20) y se inicia la oxidación con una constante agitación y amento progresivo (lento) de la temperatura hasta alcanzar los 100°C , y se deja a esta temperatura por 24 horas.
6. Posteriormente, se lava con 30 mL de agua desionizada y 10 mL de peróxido de hidrógeno.
7. Luego de reposar la mezcla, finalmente, se pasa al proceso de neutralización en el cual se añade la solución oxidada resultante, en un embudo de separación que contiene el 50% del volumen del embudo NH_4OH al 26%v/v (ver Figura 21). Esta reacción es fuertemente exotérmica (**PELIGROSA/USAR PROTECCIÓN**) no solo ayuda a la exfoliación sino a la reducción de grupos funcionales y de sulfatos presentes en el material.
8. El material resultante por lo general precipita en el embudo de separación y en este mismo dispositivo se inicia un lavado con abundante agua destilada hasta alcanzar un pH neutro (5-7). NOTA: Se deja precipitar el material lo máximo posible para agilizar el proceso de lavado.
9. Luego del lavado, el material se puede filtrar con papel filtro y se puede dejar en suspensión acuosa (u otro solvente) o secar por medio de un horno (a 60°C por 24 horas) o un liofilizador.
10. El resultado de este proceso de síntesis se le denominó óxido de grafeno (OG).

3.3. Funcionalización con Nitrógeno (AOG/AOGF)

Las nanoestructuras de carbono sintetizadas tanto el OGF como el OG, se funcionalizaron con grupos nitrogenados dado que es una forma de lograr que estas interactúen de forma más eficiente con la matriz híbrida, asunto que ya ha sido reportado en la literatura (90).

Tanto para OG y el OGF se realizó el mismo procedimiento de funcionalización, el cual consiste en (92):

1. Añadir 80 mg de OG/OGF en suspensión acuosa alrededor de 10 mL de agua, si está sólido, pesar estos 80 mg de material y sonificarlo en 10 mL de agua desionizada durante 0,5 h.
2. Posteriormente, se añadieron 70 ml de una solución de amoniacó (25%v/v) y se transfirió a un autoclave (100 mL) revestido de teflón a una temperatura de 200°C durante 12 h.
3. El sólido negro (AOG/AOGF) se lavó con solución de HCl al 0,1M para eliminar la solución de amoniacó restante y después se lavó repetidamente con agua y etanol.
4. El producto final se recogió por centrifugación y se secó a 60°C durante 12 horas para eliminar el NH₃ adsorbido.
5. Los materiales funcionalizados con grupos amino se denominaron como amino-óxido de grafeno (AOG) y amino-óxido de grafito (AOGF). En la Figura 22 se ilustra el posible resultado de lo que se obtendría con el proceso anterior sobre el OG para obtener AOG (90).

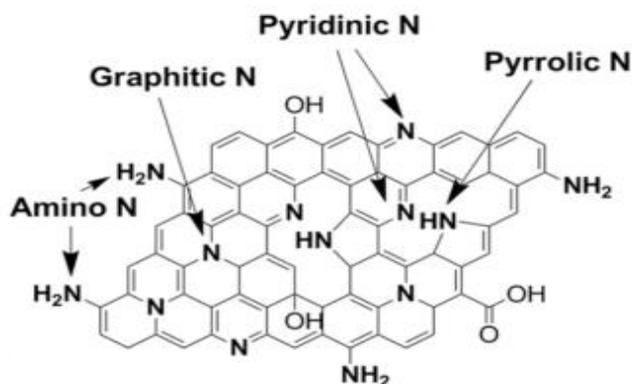


Figura 22. Óxido de grafeno funcionalizado con grupos Nitrogenados AOG (ilustración) (90).

3.4. Síntesis de los Nanocompuestos Híbridos

Se modificó la composición de los principales componentes del recubrimiento híbrido, tanto la resina (DGEBA) como el alcóxido (TEOS), hasta alcanzar un óptimo en las concentraciones determinado por el valor de la adherencia y microdureza más alta obtenida. Las concentraciones evaluadas son las reportadas en la tabla 3. La síntesis se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Se parte de un peso total del material Híbrido a sintetizar (2 gramo a 3 gramos),
2. Se sacan las correspondientes proporciones a mezclar de resina epóxica (X% en peso), alcóxido TEOS (Y% en peso) y agente curante ($0.675 \times$ peso resina DGEBA)
3. Se adiciona en un beaker de 50 mL, X gramos de resina DGEBA.
4. A la resina se le añade un 60% del peso de la resina en THF.
5. Se realiza agitación magnética a medida que se agregue el THF.
6. Luego de tener la resina solubilizada se adiciona Y gramos de TEOS, gota a gota si detener nunca la agitación.
7. Dejar en agitación alrededor de 5 minutos con el recipiente tapado.
8. Finalmente se adiciona el agente curante gota a gota con agitación continua. La cantidad del agente curante viene dada por $0.675 \times$ peso de la resina utilizada.
9. El material final permanece en agitación por otros 5 minutos con el recipiente tapado.

Nota: El proceso se puede realizar sin THF pero el punto de gelación disminuye considerablemente. Además, las nanoestructuras se adicionan principalmente en la resina cuando está solubilizada con THF o en el agente curante cuando no contiene el cosolvente.

Tabla 3. Concentraciones de la Matriz Híbrida Evaluadas

Experimento	TEOS %wt	DGEBA %wt
1	15	85
2	25	75
4	35	65
5	45	55
6	55	45
7	65	35
8	75	25

3.5. Preparación de Muestras para las Pruebas de Corrosión

Se escogió acero AISI/SAE 1018 debido a que es ampliamente utilizado en la industria. Este acero es de bajo a medio carbono, tiene buena soldabilidad y ligeramente mejor maquinabilidad que los aceros con grados menores de carbono. Debido a su alta tenacidad y baja resistencia mecánica es adecuado para componentes de maquinaria. Sus innumerables usos, hacen de este un material en constante contacto con ambientes corrosivos, por lo que se establece como un excelente sustrato para las pruebas de corrosión.

Se construyeron láminas de acero 1018 con dimensiones 2cmx5cmx0.5cm (Largo x Alto x Ancho). Posteriormente cada lámina de acero se sometió a un proceso de corte, pulido y preparado de la superficie por areneo (sandblasting), en la Figura 23, se observa el material antes y después de estos tratamientos. El lavado y la abrasión se realizó con arena de tamaños fino (arena de sílice de un tamaño de 218 μm). Todo esto con el fin de generar una superficie idónea y apta para que el recubrimiento tenga buena adherencia.

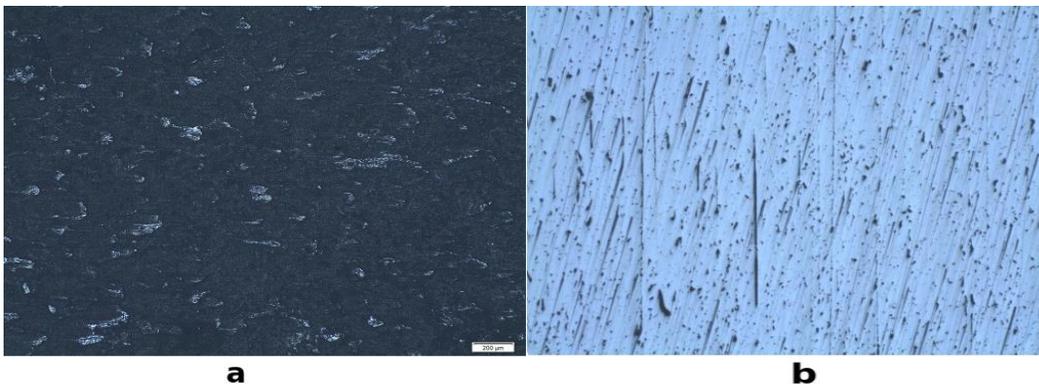


Figura 23. Imagen de microscopía óptica de la superficie de acero: a) sin tratamiento b) con tratamiento de Pulido lavado y sandblasting. Imágenes tomadas con microscopio óptico con un aumento de 40x.

Se recubrieron las láminas de acero al carbono 1018 con 6 recubrimientos diferentes empleando la técnica de recubrimientos por inmersión (Dip coating) mostrado en la Figura 24 (imagen izquierda). Esta técnica consiste en el que el sustrato a recubrir se sumerge en un líquido y luego se retira con una velocidad de extracción bien definida bajo temperatura y condiciones atmosféricas controladas. El espesor del revestimiento se define

principalmente por la velocidad de extracción, el contenido sólido y la viscosidad del líquido. Si la velocidad de extracción se elige de tal forma que las velocidades absolutas mantengan el sistema en el régimen newtoniano, el espesor del revestimiento puede calcularse mediante la ecuación de Landau-Levich [39].



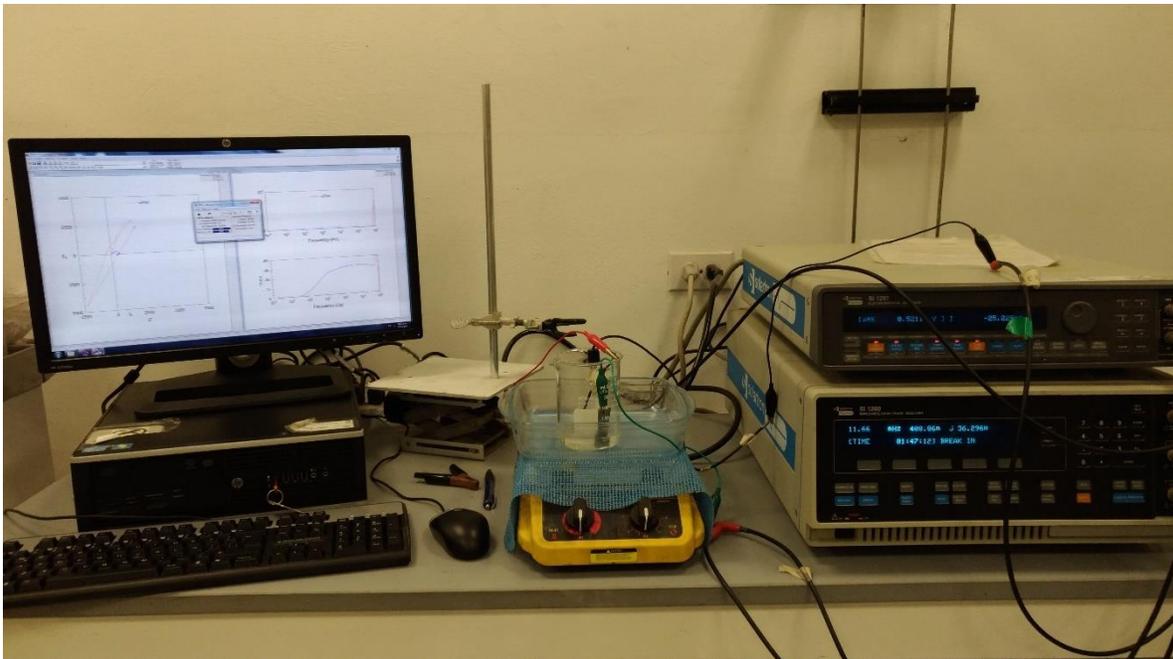
Figura 24. Equipo de inmersión controlada o DipCoatig utilizado es un sistema de recubrimiento SILAR con agitador magnético Modelo: HO-TH-03B (Imagen izquierda), y el medidor de espesor de recubrimiento Elcometer 500 Medidor (Imagen derecha).

Antes de recubrir cada lámina se realizó un proceso de lavado y limpieza empleando acetona con el fin de remover impurezas presentes en cada lámina. En nuestro caso se depositó sobre el acero 1018 con una rapidez de entrada de 5mm/s y de salida de 3mm/s, condiciones establecidas en la norma AISI 1018. Se recubrieron la mitad de cada lámina es decir un área de 2cmx2.5cmx0.5cm, y solo se procedió a ingresar y retirar inmediatamente sin ningún tiempo de remanencia del sustrato. En la Figura 24 (imagen derecha) se muestra el dispositivo Elcometer 500 Medidor con el cual se midió un espesor promedio de cada recubrimiento. La medida fue de 854 μ m (\pm 100 μ m).

Los recubrimientos evaluados fueron: DEGEBA, matriz híbrida (H), matriz híbrida más óxido de grafeno (HOG), matriz híbrido más óxido de grafito (HOGF), matriz híbrido más amino-óxido de grafeno (HAOG) y matriz híbrida más amino-óxido de grafito (HAOGF). Posteriormente se efectuaron pruebas de corrosión empleando espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.6. Evaluación por EIS, Cálculo de la Corriente de Corrosión (i_{corr}) y la Velocidad de Corrosión ($V.C.$)

Los experimentos de corrosión se realizaron con un área de superficie de exposición del sustrato de $1,0 \text{ cm}^2$, en una solución de NaCl al 3,5% y H_2SO_4 al 0,5 M, a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Se usó una configuración de celda de 3 electrodos convencional para mediciones electroquímicas (Figura 25). Las muestras de acero recubiertas se manejaron como electrodos de trabajo. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE) y una malla de platino como electrodo de referencia y contador, respectivamente. Se usó un potencióstato de galvanostato SOLARTRON SI 1260. Los datos de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se registraron al potencial de corrosión en un rango de frecuencia de 10 kHz a 10 mHz, obteniendo 10 puntos por década y aplicando un valor de 10 mV r.m.s. de señal de amplitud según norma ASTM G106-15 [31, 39]. En la Figura 25 se observa el equipo y el montaje realizado para las medidas de EIS hechas a cada probeta con recubrimiento diferente.



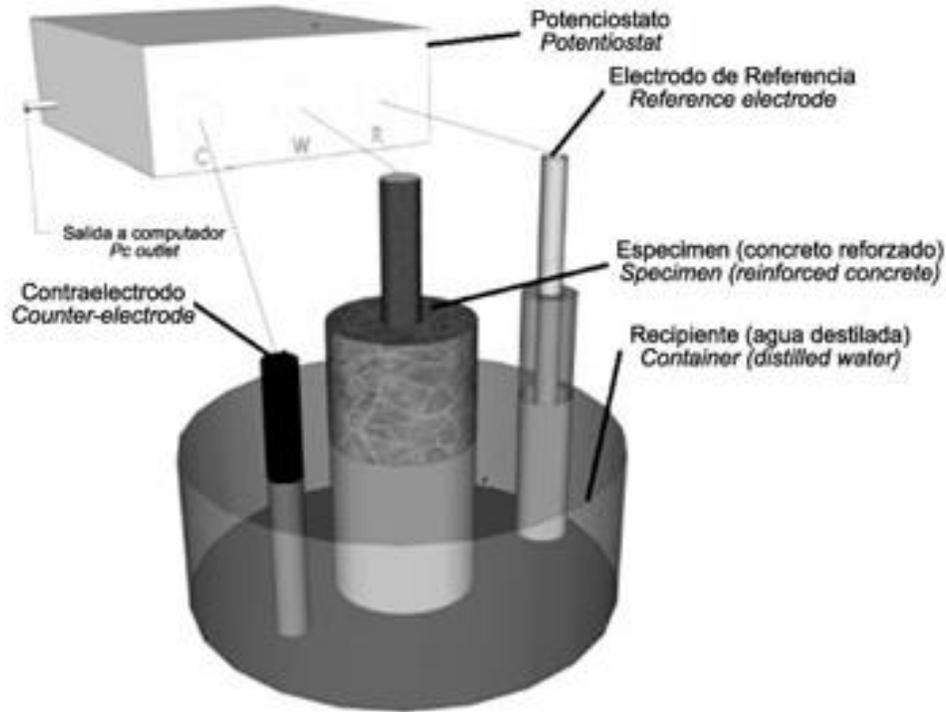


Figura 25. Equipo y montaje de una prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica y esquema de montaje de la prueba de EIS (92).

Medida de la corriente (i_{corr}) y Velocidad de Corrosión ($V.C$):

La ley de Fick dice que la **densidad de corriente j** es directamente proporcional a menos el gradiente de la concentración C . Para un proceso conductivo unidimensional a lo largo del eje x , esta ley se expresa como:

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Ecuación 8}$$

donde D es el coeficiente de difusión del soluto en el electrolito. La **densidad de corriente eléctrica** se define como una magnitud vectorial que tiene unidades de corriente eléctrica por unidad de superficie, es decir, intensidad por unidad de área [$A \cdot m^{-2}$].

Cuando un sistema electroquímico está en equilibrio puede perder dicho equilibrio por la presencia de un campo eléctrico externo, que da lugar a una corriente eléctrica neta en el sistema generando un sobrepotencial. Este sobrepotencial indica qué tan alejado está el sistema del equilibrio y se determina como la diferencia entre el potencial del electrodo (E) cuando circula una densidad de corriente j y el potencial ($E_{j=0}$) cuando no circula corriente o está en equilibrio $j = 0$ (Ecuación 8). La diferencia de potencial adquiere un valor E que depende del potencial aplicado, diferente del valor de equilibrio $E_{j=0}$, y en dicha situación se dice que los electrodos se *polarizan*, y por lo tanto el sobrepotencial se expresa como:

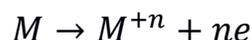
$$\eta = E - E_{j=0} = \Delta E \text{ Ecuación 9}$$

Al alejarse el potencial del equilibrio por la transferencia neta de carga surge la *polarización*, cuya magnitud se denomina sobrepotencial η .

Existen dos procesos determinantes en la velocidad de reacción que son: la transferencia de carga (propia de la reacción electroquímica), donde predomina el sobrepotencial de carga η_t , y la transferencia de masa donde interviene el sobrepotencial de transferencia de masa η_{con} (93). Por lo tanto, el sobrepotencial total es una suma de estas dos transferencias:

$$\eta = \eta_t - \eta_{con} \text{ Ecuación 10}$$

Pero cada uno de estos potenciales puede obtenerse según el proceso que gobierne el sistema. Si el rompimiento del equilibrio depende de la concentración presente del electrolito, se pueden calcular el potencial de corrosión a partir de la ecuación de Nernst (8), donde el potencial depende de la reacción química y, por tanto, de la temperatura y concentración.



Para la reacción anterior la cual representa la pérdida de electrones del metal en el ánodo, el potencial se puede calcular de la siguiente forma:

$$E = E_H^o - \frac{RT}{nF} \log[M^{n+}] \quad \text{Ecuación 11}$$

El término E_H^o es el potencial estándar que puede ser obtenido de tablas (93).

Cuando el proceso es gobernado por la transferencia de carga, se hallan los potenciales de corrosión a través de la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n' F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta n' F \eta}{RT}\right) \right\} \quad \text{Ecuación 12}$$

donde R es la constante de los gases, η es el número de electrones en el proceso anódico, n' es el número de electrones en el proceso catódico, i : es la densidad de corriente que fluye debido a que se aplica un potencial externo, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión y $\beta = (1-\alpha)$: es el coeficiente de transferencia.

De la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 12), se obtienen los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad y \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)n F}$$

Por lo tanto, la resistencia de la polarización R_p , es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y se define como:

$$R_p = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i} \right]_{\Delta E \rightarrow 0}$$

Por lo tanto, se propone un modelo de cálculo que se basa en la posibilidad de obtener i_{corr} medido en $\mu A/cm^2$ a partir de la ecuación de Stern-Geary (Ecuación 13) (94), y la resistencia a la polarización (95).

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ecuación 13}$$

La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), con la cual se puede calcular la velocidad de corrosión (V.C.), y la

resistencia a la polarización (R_p). Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

El coeficiente B se relaciona con los coeficientes de Tafel anódico y catódico β_a y β_c (96), respectivamente, mediante la ecuación:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Ecuación 14}$$

donde el valor de β_a y β_c varía según el medio electroquímico. Para el medio salino con una concentración de 3.5% NaCl, los valores de los coeficientes son de 0.1 V y 0.12 V, respectivamente. Mientras que para medio ácido a una concentración de 0.5 M de H₂SO₄, estos valores son 0.1 V y 0.11 V, respectivamente (97).

ES así como de las ecuaciones (10) y (11), se puede obtener i_{corr} y, la cual, medida en milímetro por año (mm/y), se puede obtener directamente mediante la ecuación:

$$V.C. = 3.27 \times 10^{-3} i_{corr} \left[\frac{W}{\rho} \right] \quad \text{Ecuación 15}$$

donde W y ρ son el peso equivalente y la densidad del material corrosivo, respectivamente. Para el acero al carbono 1018 estos valores son 27.92 g/cm³ y 7.87 g/cm³, respectivamente (95). A partir de esta ecuación el método de resistencia de polarización nos permitiría estimar en forma rápida y sencilla las rapidezces de corrosión conociendo ras resistencias de polarización medidas desde un proceso electroquímico.

CAPITULO 4

RESULTADOS: SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS DE CARBONO Y DEL RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO

Posterior al proceso de síntesis para la obtención del grafito exfoliado (GE), se realizaron diferentes caracterizaciones con el fin de identificar los productos y de ser necesario direccionar el resultado de los procesos químicos propuestos.

4.1. Desarrollo del proceso de Síntesis de las Nanoestructuras de carbono

Se analizarán del proceso alternativo desarrollado para la síntesis de las nanoestructuras de carbono.

4.1.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM)

Se tomaron imágenes MEB (SEM, por sus siglas en inglés) y mediciones de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX por sus siglas en inglés) al material sintetizado (GE) para observar la morfología y la composición atómica. En la Figura 26 se muestran algunas imágenes de SEM del material obtenido por el proceso de exfoliación cuando se utiliza NH_4OH . Las Figura 26a y 26c muestran estructuras con una superficie rugosa y algo de transparencia, lo cual indica la presencia de muy pocas láminas de grafeno (98). Por el contrario, las láminas observadas en la Figura 26b muestran poca rugosidad, no se evidencia transparencia que son sinónimo de un mayor número de capas de grafeno. En la Figura 26d se observa una estructura con notable transparencia y tamaños cercanos a los 557.4 nm de ancho y 3000 nm de largo. Esto da cuenta de la variedad de estructuras disponibles que se pueden encontrar en el proceso propuesto.

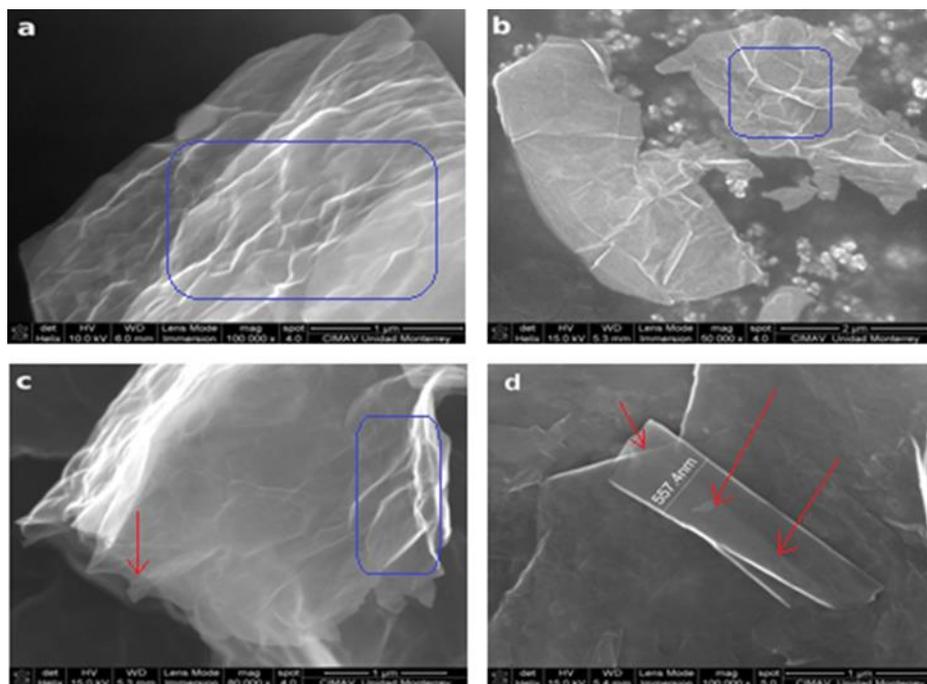


Figura 26. Imagen FE-SEM del proceso de exfoliación del grafito empleando NH_4OH . Los recuadros azules muestran los pliegues o arrugas que se forman y las flechas rojas señalan las transparencias del material.

Tabla 4. Concentraciones de carbono y oxígeno de la Figura 26 partir de medidas de EDX.

	Peso%		Atómico%		Relación
	C	O	C	O	C/O
a	77.19	22.81	81.85	18.15	4.5096
b	77.4	22.6	82.02	17.98	4.5617
c	76.36	23.64	81.14	18.86	4.3022
d	73.12	26.22	78.58	21.15	3.7154

Se realizaron medidas EDX al GE para determinar las concentraciones de carbono y oxígeno. Este análisis se realizó utilizando el área de exploración y el recuento estadístico de cada micrografía (ver Tabla 4). El valor promedio obtenido a partir el porcentaje atómico

para la relación C/O fue de 4.27, mostrando una semi reducción del material, muy cercana a valores de muestras obtenidas en procesos de reducción de nanoestructuras de carbono con hidracina (C/O = 5) (40). En este sentido, trabajos como los de Zhou *et al.* (99), en donde se implementó borano de amonio (NH_3BH_3) para reducir el OG, se obtuvieron relaciones de C/O alrededor de 9.6, algunos otros reportes como los de Fan *et al.* (100), llegaron a una relación C/O de 7.9. Por lo tanto, la ruta, desarrollada en este trabajo, podría generar una alternativa para obtener óxido de grafeno reducido (rOG) con un bajo grado de grupos funcionales, lo cual es interesante para los enfoques de producción en masa de grafeno y en la manipulación de propiedades electrónicas como el ancho de banda, que pueden modularse según el grado de oxidación de la estructura.

4.1.2. Análisis por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

En la Figura 27a se muestran las energías de enlace del nivel 1 del orbital s del carbono ($\text{C}1s$), y se evidencia que la mayor intensidad le corresponde una energía de enlace de alrededor de 284.3eV, lo cual se atribuye a los enlaces del tipo C=C/C-C provenientes de los anillos aromáticos presentes en la estructura. Lo anterior nos sugiere la presencia principalmente de hibridaciones sp^2 y de una reducción en el material (101). Además, se observan otros picos, los de 285.3eV y 286.1eV atribuidos a las energías de enlace C-O y C=O, respectivamente (102), el de 286,9eV que corresponden al grupo O=C=O (45,102,103) y por último un pico en 288,6eV el cual es atribuido a las transiciones de los enlaces π - π que indican la restauración de la hibridación sp^2 (104). El valor de energía alrededor de 285.96eV está relacionado con dos tipos de enlaces C-O de grupos hidroxilo y epoxi y C-N de nitrógeno grafitico y pirrónico (90).

El espectro de alta resolución correspondiente al $\text{O}1s$ muestra tres tipos de enlaces (Figura 27b correspondiente a las energías de enlace del nivel 1 orbital s del oxígeno $\text{O}1s$). El principal enlace encontrado fue de 531.29eV correspondiente a los enlaces C=O. En 532.60 eV hay un pico relacionado con enlaces del tipo C-O provenientes de los grupos hidroxilo y epoxi (101), pero existe una posible contribución de los enlaces H-O-S por la presencia del H_2SO_4 usado durante la síntesis (105). Finalmente, el valor de 535.01 eV corresponde a los

enlaces provenientes de los grupos carboxílico y carbonilo. Con lo anterior observamos que los enlaces C-O no predominan sobre los enlaces C=O, lo que podría indicarnos que hay una reducción de grupos funcionales al usar NH_4OH durante la etapa de neutralización, ya que los grupos amino reaccionan principalmente con los grupos hidroxilo, carbonilo y carbonilo.

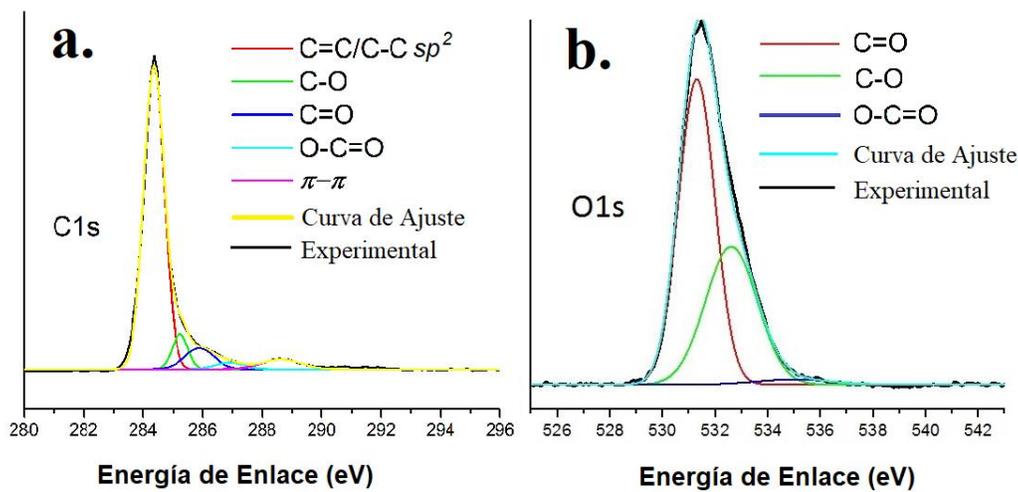


Figura 27. Medidas XPS de la nanoestructura sintetizada principalmente de los enlaces C1s y O1s de la muestra GE.

De acuerdo a los hallazgos se tienen varias especies con nitrógeno ancladas a lo largo de la superficie de la red hexagonal de carbono, dividiéndose en 3 o 4 tipos principalmente. Susi et al. (106), realizó un estudio XPS sobre nanomateriales de carbono grafitico dopados con heteroátomos, y mostró grupos funcionales específicos formados con nitrógeno (nitrógeno grafitico). Informaron que el valor de energía para el N grafitico es de 401.3 eV, para N piridínico es de 398.4 eV y del N pirrólico con energía de enlace de 400.1eV. En el presente trabajo, el nitrógeno total encontrado fue de 5.35%at respecto al total de carbono, y el grupo funcional principal obtenido fue un N grafitico con energía de enlace de 401.28 eV, pero también se encontró un N pirrólico con 400.44 eV y N oxidado alrededor de 402.02 eV (ver Figura 54a correspondiente a las energías de enlace del nivel 1 orbital s del nitrógeno N1s). Con lo que se evidencia la interacción de los nitrógenos en el proceso de reducción del material sintetizado.

Para el azufre, los enlaces se muestran cerca de 167.5eV y 169.5eV, de acuerdo con el trabajo reportado por Wahlqvist et al. [31], los valores de energía de unión reportados en la Figura 28b (correspondiente a las energías de enlace del nivel 2 orbital s del sulfuro S2p), corresponden a sulfatos formados $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y H_2SO_4 , que no pertenecen a la estructura GO, sino que son subproductos de la reacción química propuesta.

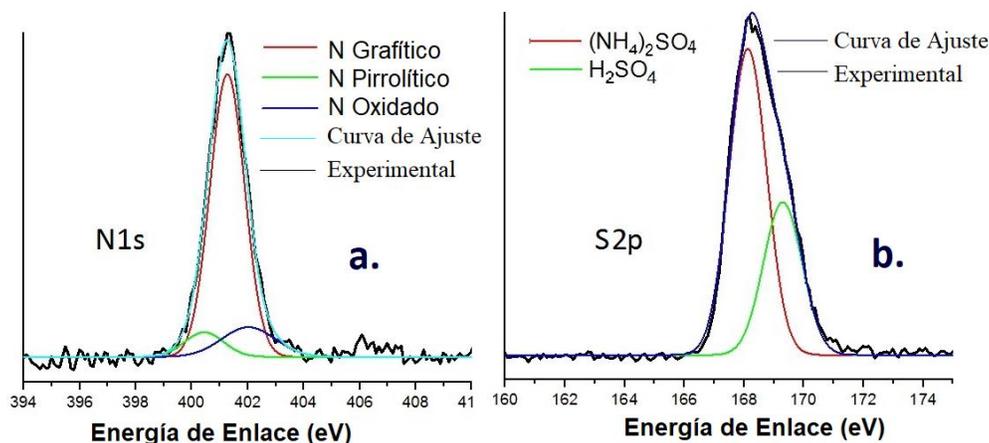


Figura 28. Medidas XPS de la nanoestructura sintetizada mostrando principalmente los enlaces N1s y S2p de la muestra GE.

4.1.3. Análisis por Microscopía de Fuerza atómica (MFA o AFM)

Los análisis MFA (o AFM por sus siglas en inglés) se realizaron sobre una lámina de silicio con el fin de aumentar la eficiencia de las medidas. En la Figura 29a, se observa por encima del sustrato de silicio clusters de diferente tamaño de impurezas y una superficie plana con bordes y agujeros a los cuales se les realiza un zoom con el fin de calcular su espesor. A esta zona se le calculó un área de $9 \mu\text{m}^2$. La medición del grosor se hizo sobre una región de la lámina que arrojó un valor alrededor de 3 nm. De acuerdo con Botas et al. (44), el rango de grosor para obtener una monocapa OG está entre 0,40 nm y 2,04 nm. Además, trabajos como el de Dubin et al. (48), reportaron espesores de alrededor de 0,93 nm para una capa de óxido de grafeno. De acuerdo con Stankovich et al. (42), se presenta un proceso de exfoliación completo cuando el espesor es de alrededor de 1 nm, debido a la presencia de enlaces covalentes de oxígeno y el desplazamiento de átomos de carbono híbridos sp^3 ligeramente por encima y por debajo del plano de una sola capa de grafeno,

como se observa en la Figura 29.

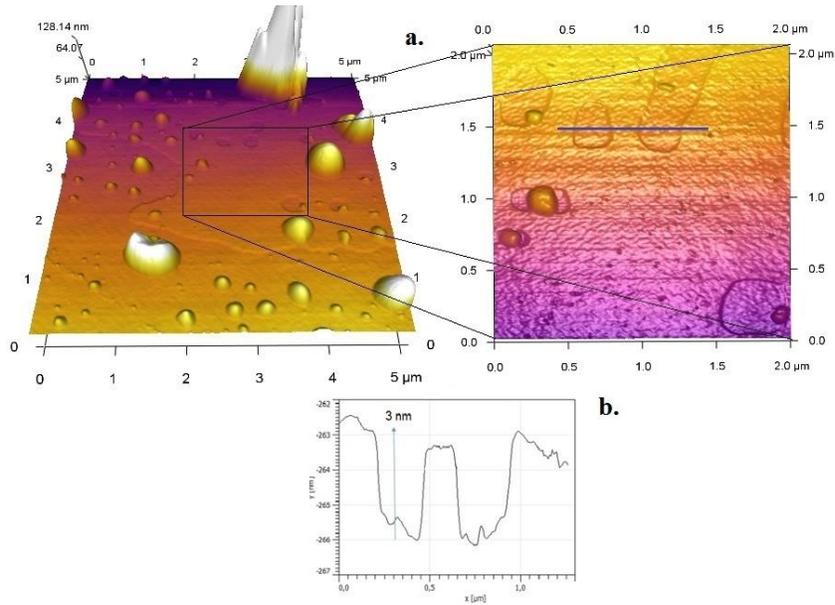


Figura 29. Las imágenes AFM a) corresponde al grafito exfoliado químicamente y b) es la medición del espesor a lo largo de la sección transversal.

Pero cuando no hay una exfoliación completa, se podría calcular el número de capas de grafeno en el OG teniendo en cuenta el espesor de la lámina de OG encontrada por AFM (grosor del grafito 0,34 nm (107)). Por lo tanto, siguiendo los estudios de Sorokina, Botas y Dubin, la hoja obtenida en este trabajo es de 3 nm, con lo cual podría considerarse que el material sintetizado posee entre tres y cuatro capas de OG o diez capas de grafeno, dependiendo del grado de inserción de grupos funcionales entre las láminas.

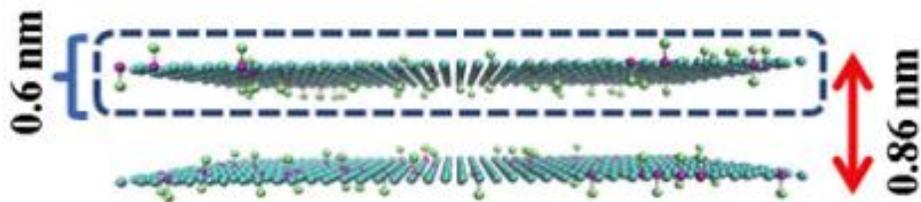


Figura 30. Membrana pura de óxido de grafeno y sus medidas aproximadas (108).

4.1.4. Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 31 muestra los espectros infrarrojos del grafito y el grafito exfoliado a diferentes relaciones de ácido sulfúrico y nítrico. El espectro obtenido del material exfoliado a una relación de 3:1 (GE) (Figura 31a) arroja mayores diferencias con respecto a la estructura de la fuente de grafito sin tratar, es decir, en el espectro (Figura 31a, 3:1) se identificaron con mayor claridad, diferentes grupos funcionales como son: los asociados a enlaces N-H y C-N cuyos números de onda son cercanos a 3788 cm^{-1} y 1489 cm^{-1} respectivamente, posiblemente formados durante la última etapa del proceso de neutralización. Cuando se emplea el NH_4OH para neutralizar, los nitrógenos liberados por la fuerte reacción exotérmica contribuyen a la formación de nitrógeno grafitico (65). También se lograron identificar grupos carboxilo (-COOH) que se relacionan con los enlaces C=O y C-O alrededor de 1750 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} , respectivamente. Pero el modo alrededor de 1350 cm^{-1} y 3390 cm^{-1} se atribuyen a los grupos hidroxilo (32,104). Además, se observó otro modo de vibración alrededor de 1204 cm^{-1} , correspondiente al grupo epóxido (C-O-C) (109,110). El enlace aromático (C=C) correspondiente a la banda cerca de 1581 cm^{-1} muestra la hibridación sp^2 (32,37,111). La desoxigenación, debido al proceso de reducción, disminuye la intensidad de todos los grupos funcionales, principalmente de los grupos hidroxilo (112). Este análisis se realizó comparando las cuatro muestras, pero enfocado en la muestra que proporcionó un resultado positivo al presentar mayor formación de grupos funcionales, la cual fue la que se observa en el Figura 31a 3:1.

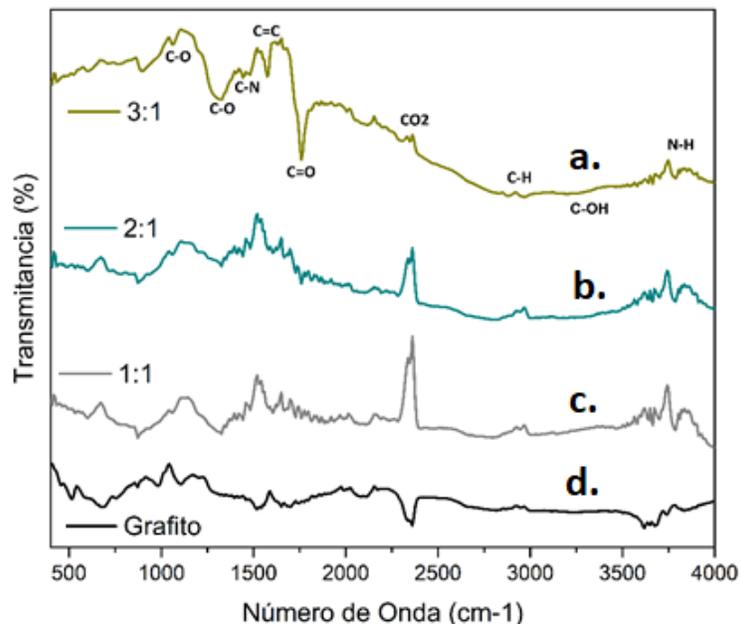


Figura 31. Espectros Infrarrojos del grafito y grafito exfoliado químicamente con diferentes relaciones de H_2SO_4 y HNO_3 , a. 3:1, b. 2:1, c. 1:1 y d. grafito.

El poder oxidativo del ácido nítrico es lo suficientemente alto como para exfoliar el grafito y producir láminas de grafeno con menos irregularidades. Cuando se mezcla el HNO_3 con H_2SO_4 , genera un fuerte poder oxidativo que se utiliza normalmente para la purificación y la funcionalización de materiales de carbono, gracias al fuerte potencial de reducción del HNO_3 (113). Marshall y colaboradores (114) lograron la funcionalización de nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) con una relación en volumen de 3:1 de los ácidos H_2SO_4 y HNO_3 . El tratamiento ácido generó grupos carboxílicos (-COOH) en las paredes de nanotubos que se cuantificaron utilizando dodecilamina. El porcentaje de grupos funcionales en 35 mg de SWCNT aumentó de 1% a 7% durante siete horas de proceso. Este es un hecho importante porque muestra la modificación de la superficie rompiendo los enlaces carbono-carbono en la pared de los nanotubos de carbono externos (CNT), pero a su vez limita la formación de grandes proporciones de los grupos funcionales con base en oxígeno. Los bordes del grafito son ideales para el ataque de los agentes oxidantes y la formación de bisulfato de grafito el cual es una fase previa a la formación del OG. Por lo tanto, es posible obtener OG utilizando esta mezcla de ácidos, debido a que el grafito posee más bordes donde los agentes oxidantes pueden ingresar e iniciar la formación del OG.

El potencial de reducción de HNO_3 ($E=0.79\text{V}$) es menor que el de KMnO_4 ($E=1.5\text{V}$) (113). Por lo tanto, el KMnO_4 contribuye a la formación de HSO_4^- como un componente de intercalación de grafito ($\text{HSO}_4\text{-GIC}$) y ayuda a separar las láminas de grafeno con un número significativo de defectos. Sin embargo, es importante destacar que este nuevo proceso busca sintetizar láminas de OG y/o rOG más grandes y homogéneas.

A medida que se incrementaba la relación $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, se observó un aumento en la intensidad de las bandas asociadas a los grupos funcionales relacionados con los enlaces C-O, C=O y C-O-C (74,102,115). Sin embargo, las intensidades de los espectros Infrarrojos obtenidas son menores que las informadas por otros autores que utilizan el método de Hummers convencional (37,116). Esto sugiere que al controlar la relación $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ permite un mayor control del grado de oxidación, limitando la concentración de grupos de oxígeno en la estructura de carbono sintetizada.

4.1.5. Análisis de Espectroscopía Raman

Los modos de vibración característicos del material sintetizado son el D, G y 2D, pero la intensidad que predomina es la del modo vibracional G, denotada aquí como I_G . Este último, es un modo de vibración de primer orden y corresponde al grado de grafitización del material. Los demás modos, como el D, con intensidad I_D y 2D, con intensidad I_{2D} , se atribuyen al grado de desorden y a la doble resonancia de segundo orden del modo vibracional D, respectivamente. El trabajo desarrollado por Dimiev y Tour (117) mostró diferentes procesos de oxidación sobre el grafito aplicando el método Hummers. Este estudio reveló cambios en los modos de vibración Raman que pueden proporcionar información acerca del grado de exfoliación, lo que puede estar relacionada con el número de capas y el grado de oxidación.

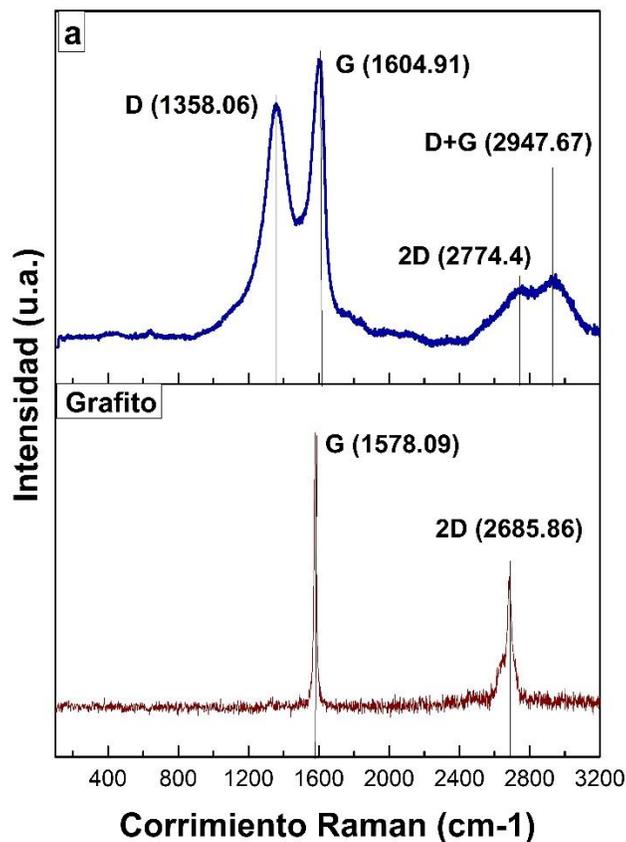


Figura 32. Los espectros Raman de la fuente de grafito y la exfoliación química de grafito (a).

En la Figura 32a se muestra el espectro Raman de la nanoestructura de carbono sintetizada, mientras que en la Figura 32b se muestra el respectivo espectro del grafito precursor. Como puede verse en la Figura 32a, existe un aumento considerable en la intensidad de la banda D, lo cual es un indicativo de un aumento en el desorden estructural causado por los agentes oxidantes los cuales rompen y desprenden las láminas de grafeno, adhiriendo grupos funcionales tales como hidroxilo, epoxi y carboxilo.

Estos cambios fueron estudiados por Shin y colaboradores (113), los cuales reportaron una variación en las relaciones de intensidades entre las bandas G y D (I_D/I_G), luego del proceso de exfoliación realizado durante varios días. Las relaciones I_D/I_G fueron de 0, 0.09, 0.33, 0.46 y 1.05 para uno, dos, tres y cuatro días de exfoliación, respectivamente. Para cada día de exfoliación, se midió el porcentaje atómico de carbono y oxígeno, obteniendo para el primer

día 98.42% C y 1.58% O, para el segundo 89.92% C y 10.08% O, para el tercero 86.64% C y 13.36% O y en el cuarto día el porcentaje atómico fue 79.06% C y 20.94% O. Para el proceso de exfoliación realizado en esta investigación el tiempo evaluado fue de un solo día, arrojando un porcentaje atómico de C y O de 78.58% y 21.15% respectivamente, y con una relación I_D/I_G de 0.86. Este grado de oxidación obtenido en un solo un día se acerca a los resultados obtenidos por Shin en cuatro días de exfoliación. Esto indica una mejora en el proceso, reduciendo el tiempo de exfoliación con un leve aumento en la concentración de oxígeno. Pero es importante establecer las diferencias entre ambos procesos. Durante el proceso de exfoliación de Shin se utilizó una relación entre ácido sulfúrico y ácido nítrico de 1,78 (v/v), respectivamente, y una agitación a 100°C en una atmósfera de nitrógeno durante los cuatro días. En este trabajo, las condiciones del proceso fueron las siguientes: Inicialmente la relación de ácido sulfúrico y nítrico fue de 3:1 (v/v), respectivamente. La mezcla se sonicó durante 90 minutos a 70°C y luego se agitó a una temperatura entre 80°C y 90°C durante un día. Posteriormente, se sonicó durante 60 minutos a temperatura ambiente y finalmente se realizó una reacción de neutralización usando hidróxido de amonio.

4.1.6. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizaron medidas DRX al grafito y el grafito exfoliado (GE). El grafito posee dos planos de difracción preferenciales de acuerdo a la Powder Diffraction File (Figura 33). El primer pico corresponde a un plano de reflexión basal (002) en 26.51° y el segundo plano corresponde al plano cristalográfico (004) a 54.52° (118). Estos planos son característicos de la estructura del grafito y cambian cuando el grafito se somete a molienda (119) o a algún proceso de oxidación química (120). Ambos patrones de difracción de rayos X muestran una contribución de algunas impurezas alrededor de 12.5° y 24.9°, debido a que el grafito no es una fuente pura y tiene rastros de hidróxido de silicato de aluminio según los resultados y el análisis de los planos cristalográficos hechos por el equipo.

En los resultados DRX obtenidos del GE (ver Figura 33a), se observan dos picos evidentes alrededor de 26.62° y 43.27°, que provienen de los planos de reflexión (002) y (100), respectivamente. Autores como Kwon et al. (49), publicaron resultados similares con picos característicos para óxido de grafeno reducido (rOG) obtenidos por el método de exfoliación

térmica e hidracina. Además, los picos observados en el presente trabajo alrededor de 7.27° y 9.12° pueden atribuirse al plano cristalográfico (001) del OG y son cercanos a los valores reportados por otros autores (101,104,121). Está claro que la pérdida de cristalinidad del grafito es debido al proceso de exfoliación, que genera picos menos intensos y ensanchados. Estos cambios indican amorfización, reducción de partículas a escala nanométrica y la inserción de agua y grupos funcionales entre capas de grafito que cambian la distancia interplanar (122).

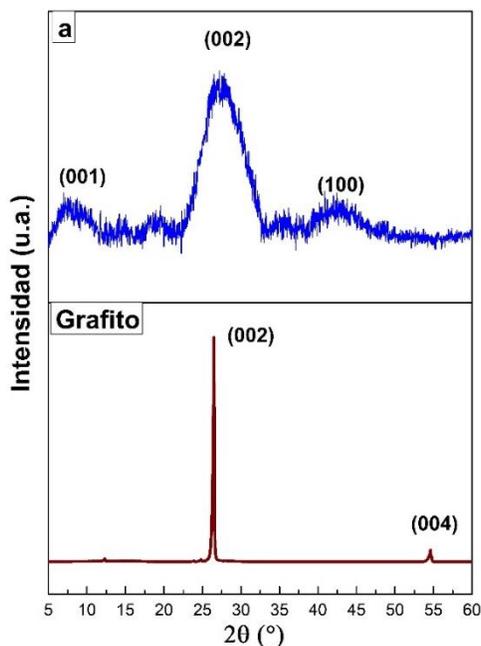


Figura 33. Espectro DRX de la fuente de grafito y el a) grafito exfoliado (GE).

Luego del proceso de oxidación, los DRX del material oxidado (Figura 33a) muestran un pico cercano a 43.27° el cual puede asociarse a dos cosas: Inicialmente, puede indicar la presencia de compuestos de intercalación de grafito ($\text{HSO}_4\text{-GIC}$) previo a la formación de OG según lo sugerido por Diemev (38), pero está cercano al plano cristalográfico (100) del OG según Guerrero-Contreras (68). Este plano de reflexión corresponde a una banda turbostrática de materiales de carbono desordenados (119). Por lo tanto, el origen y la forma amplia de este pico podrían deberse a la contribución de ambas situaciones. Aunque el ángulo de 26.62° normalmente se asocia al plano (002) (104,115), Zang y colaboradores (90) mostraron la formación de este pico característico durante la funcionalización de OG

con grupos amino, como puede apreciarse en los análisis XPS. Del mismo modo, Dubin et al. (48), reportó que el mismo pico para OG se redujo empleando un proceso solvotérmico. Ambos trabajos evidencian la formación de dos picos característicos alrededor de 26° y 43°. Esto confirmaría una reducción y dopaje con nitrógeno grafitico principalmente por acción del NH₄OH, pero, aunque el dopaje modifica la red cristalina no hay suficiente concentración de Nitrógenos grafiticos como para detectar este tipo de interacción en los análisis DRX, aunque si se observa en las medidas de XPS realizadas. Los trabajos previos corroboran la reducción del GE pero no el dopaje debido a que los picos formados cercanos a los ángulos alrededor de 9.12°, 26.62° y 43.27°, son esenciales para identificar que la estructura del OG ha sido reducida (104,121,123).

4.1.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para evaluar la estabilidad térmica del material, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés). Las mediciones se llevaron a cabo en un ambiente controlado con atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 1°C/min. El rango de temperatura evaluado fue de 25°C a 1190°C. Una comparación entre el comportamiento térmico de la fuente de grafito y el material obtenido se muestra en la Figura 34. Como se observa, el material sintetizado (GE) presentó una buena estabilidad térmica en todo el rango de temperatura medido, perdiendo solo un peso total de 19%, lo que sugiere que se obtuvo un material reducido en átomos de oxígeno (79,124,125). Entre 0°C y 100°C, hay una pequeña pérdida de agua y entre 150°C y 300°C, hay una caída atribuida a la pérdida de grupos funcionales de oxígeno. Este comportamiento es similar al observado en el rOG sintetizado por diferentes autores (40,48,102,126) en el que la pérdida de peso reportada generalmente no supera el 40% hasta los 800°C, debido a que el material posee menos grupos oxigenados en su estructura por lo que su pérdida de peso es menos prominente que la del OG. Lo importante del análisis de TGA es corroborar la estabilidad térmica que genera la reducción y la diferencia en el comportamiento térmico luego del proceso químico propuesto.

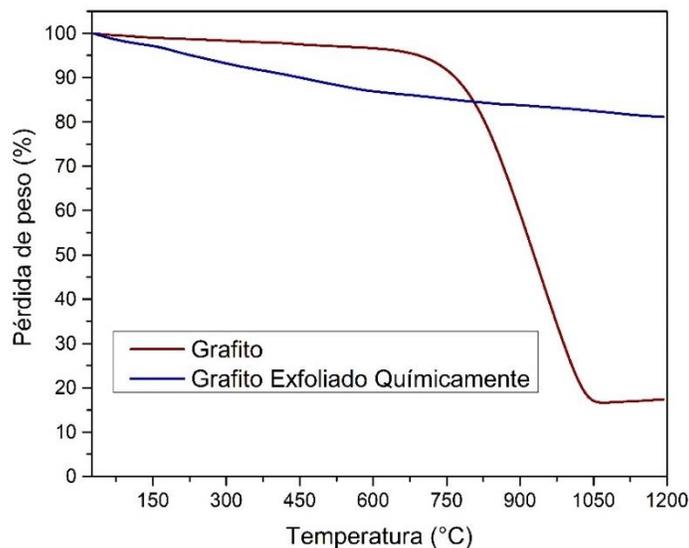


Figura 34. Análisis termogravimétrico de la fuente de grafito y el grafito exfoliado químicamente (GE).

4.1.8. Mecanismo de síntesis propuesto para la obtención de nanoestructuras de carbono

De acuerdo con los resultados de las diferentes técnicas usadas en esta investigación, se podría inferir que el material sintetizado tiende a formar óxido de grafeno reducido (rOG). Así, uno de los aportes de importancia consiste en la obtención de una ruta directa para la síntesis de rOG a partir de la exfoliación química de grafito común. Ahora se propone un posible mecanismo para la síntesis de rOG, y este se esquematiza en la Figura 35. En principio la mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ se comporta de forma similar a como lo hace en el método de Hummers, lo que provoca la entrada de sulfatos en la estructura de grafito para formar complejos de compuestos de intercalación de grafito (GIC), que ayudan en el proceso de exfoliación. De acuerdo con Sorokina et al. (47), y dependiendo de la naturaleza oxidante, la concentración y el potencial redox de la solución oxidante, el GIC puede formar y alcanzar diferentes composiciones. El GIC formado es principalmente bisulfito de grafito (HSO_4 -Grafito), un componente clave para comenzar la separación y oxidación de las láminas de grafeno presentes en el grafito. La velocidad de formación depende del potencial electroquímico y del medio circundante, tomando un tiempo de 3 a 5 minutos (38). Dimiev y colaboradores (38), establecen que el GIC se formó durante una etapa del proceso similar

a la etapa 2 mostrada en la Figura 35, donde la reacción del ácido sulfúrico con un agente oxidante (HNO_3) es fundamental para la formación del componente de intercalación (HSO_4^- -Grafito), y la posterior transformación del óxido de grafito prístino (PGO), ilustrado en las Etapas 1-3 de la Figura 35. Se podría afirmar entonces que el HNO_3 actúa de forma análoga al KMnO_4 en el método Hummers. Esta reacción necesita un agente oxidante porque el bisulfato de grafito tiene una formación de entalpía positiva (ΔH^+). Por lo tanto, es necesario agregar más energía en el proceso de síntesis con el fin de romper más eficientemente las fuerzas de Van Der Waals que están uniando la lámina de grafeno que componen el grafito. La energía necesaria puede proporcionarse agregando otros agentes oxidantes o aumentando la temperatura hasta unos 100°C en el proceso, ya que al adicionar otros agentes oxidantes lo que mejoraría es la inserción de grupos funcionales dentro de cada lamina del grafito y favorecida por el aumento de la temperatura que ayuda a expandir la distancia entre dichas capas gráficas (117).

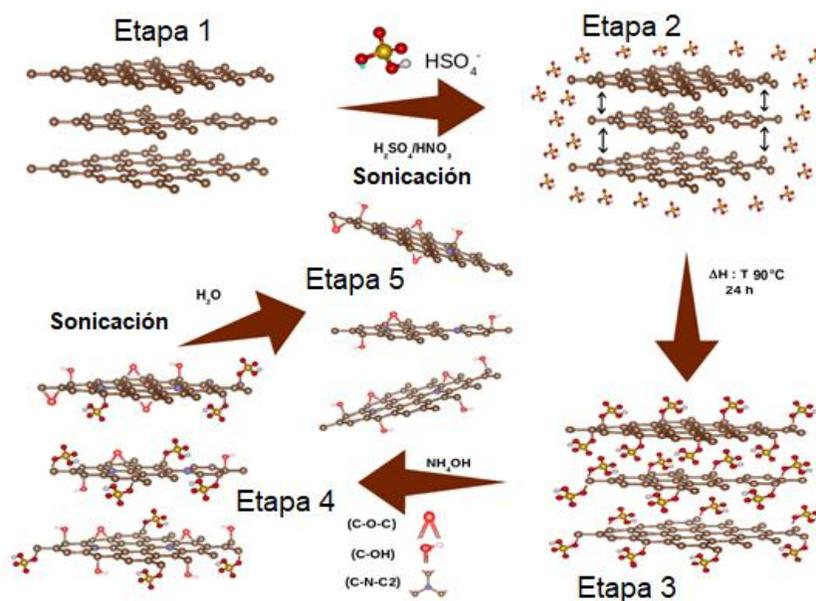


Figura 35. Representación esquemática de las etapas del mecanismo de reacción propuesto durante la exfoliación química de grafito. 1) grafito, 2) inicio de oxidación de grafito, formación de GIC 3) Transición de bisulfato de grafito a POG, 4) la formación de sales y grupos funcionales comienza el desprendimiento de la lámina y la funcionalización del nitrógeno gráfítico (véase resultados de XPS). La etapa 5 corresponde a la disociación de las láminas.

Aunque hay una etapa de reducción utilizada para minimizar los grupos funcionales (grupos hidroxilo y epoxi) durante el proceso de oxidación, la relación de los agentes oxidantes limita la formación de dichos grupos debido a que la disociación de los agentes oxidantes favorece el desprendimiento de las láminas mas no la oxidación de las mismas. Durante este proceso, el hidróxido de amonio genera una reacción exotérmica que produce sales de sulfatos y rompe enlaces formados entre cada capa de grafito y los grupos funcionales anclados a ellas, y además neutraliza la reacción limitando el número de grupos en la superficie. Esta reacción aumenta la temperatura alrededor de 70°C mientras reacciona con los compuestos GIC y contribuye con la cantidad de energía necesaria para separar (NH₄OH y aumento en la temperatura), reducir (NH₄OH) y funcionalizar (ácidos o agentes oxidantes) las láminas de grafeno del grafito. Después de estos cuatro pasos, el agua culmina la separación de las capas y elimina algunos compuestos restantes (Etapas 4 y 5 de la Figura 35.). El proceso de reducción altera algunas propiedades, como la conductividad (50). Por lo tanto, el óxido de grafeno reducido (rOG) tiene más aplicaciones que el OG, debido a que las propiedades físico químicas se aproximan más a las del grafeno. Algunos compuestos utilizados para reducción de OG son borano de amoníaco (99), hidracina (40), borohidruro de sodio (127), entre otros (49). Con cada uno se busca aumentar la relación atómica C/O con el fin de aproximar las propiedades del rOG a las de una lámina de grafeno prístino, debido a su amplia gama de aplicaciones, pero esto no siempre es necesario ya que los grupos funcionales pueden direccionar la aplicación del OG hacia otras áreas. Según diferentes autores, esta relación varía entre 7 y 10 (40,42,99,100).

Como se dijo antes, los resultados de EDX mostraron una relación atómica promedio de C/O de 4.27. Esto sugiere que algunos grupos funcionales están siendo eliminados por acción de los nitrógenos liberados durante la reacción exotérmica con NH₄OH, pero se necesitarían más estudios para verificar si estos Nitrógenos provienen de la disociación del NH₄OH o del HNO₃ presentes en la reacción. Inicialmente se piensa que provienen del HNO₃, ya que un indicio de esto es cuando hay altas concentraciones de ácido sulfúrico en presencia de ácido nítrico (3:1), que se ioniza como se muestra en la reacción:



Dentro de esta reacción, los productos ingresan entre las láminas de grafito, separándolas y forman los GIC descritos en la etapa 3 del mecanismo de síntesis expuesto (Figura 35). Pero cuando se agrega NH_4OH , esta reacción forma principalmente sulfato de amonio (NH_3SO_4) y los iones nitronio (NO_2^+) que reaccionan fácilmente con las nubes electrónicas presentes en las láminas de grafito (128), pero son compuestos inestables y transitorios, ya que el oxígeno y el nitrógeno son muy electronegativos ocasionando que reaccionen fácilmente con el agua protonada (H_3O^+) y los H^+ presentes, formando agua y grupos funcionales basados en oxígeno y nitrógeno (5,38% wt) según el análisis XPS. Se hace necesario realizar más estudios experimentales y teóricos para aclarar los detalles de los mecanismos que participan en estos procesos.

4.2. Evaluación de las Nanoestructuras de carbono sintetizadas en la matriz híbrida

En el presente capítulo se reporta la evaluación de dos nanoestructuras dentro de una matriz híbrida desarrollada a partir de un componente orgánico (resina epóxica DGEBA) y otro inorgánico (alcóxido TEOS). Los aditivos empleados para mejorar las propiedades anticorrosivas fueron el óxido de grafito (OG) y el óxido de grafito (OGF). Además, se realizaron las mismas pruebas con el OG/OGF funcionalizados con grupos amino (AOG/AOGF) con el fin de tener una mayor integración química entre cada componente orgánico/inorgánico de la matriz híbrida. El desempeño de los recubrimientos desarrollados frente a la corrosión fue en aceros en contacto con una solución salina y una ácida por separado, implementando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés).

4.2.1. Síntesis del Material Híbrido para el Recubrimiento Anticorrosivo

Para la evaluación de la concentración ideal para el recubrimiento, se emplearon dos propiedades, la adherencia y dureza. El equipo para medir la adherencia por arranque se conoce como un Elcometer 106 Medidor (Ver Figura 36). En este equipo se utiliza un pin o una “placa circunferencial” de prueba que se fija sobre el revestimiento utilizando un adhesivo especial (Araldite) para el equipo. Elcometer 106 sigue la norma ASTM B117 y

consiste en tener una configuración de muelles que aplica una fuerza de elevación a la placa al aumentar la tensión. Cuando se desprende el revestimiento de la superficie, un indicador de la escala muestra el valor numérico de adherencia expresada en términos de fuerza por unidad de superficie requerida (N/mm^2) para separar la “placa”. Se precisa hacer una inspección de la cara de la placa para determinar el modo de fallo.

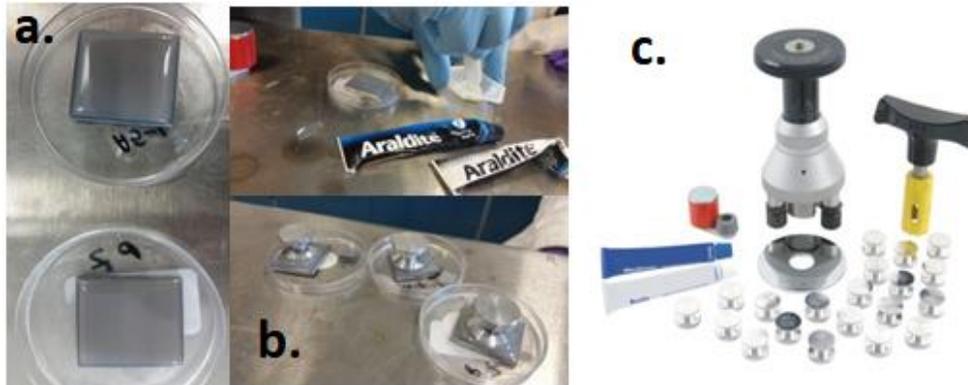


Figura 36. En la presente figura se ilustra las etapas del proceso de cálculo de la adherencia empleado la norma (ASTM B117). En la imagen **a** se observa dos placas de acero cuadradas, sobre una de sus caras se adicionó el recubrimiento a evaluar y se deja secar. Posteriormente en la imagen **b** se muestra un adhesivo llamado *Araldite* que es agregado sobre el recubrimiento para adherir un pin de acero sobre el recubrimiento, esto se deja secar para que el pin quede bien pegado a la superficie del recubrimiento. En la imagen **c** se observa el dispositivo en el cual se inserta el pin pegado sobre la superficie del recubrimiento, con este equipo se aplica una fuerza hacia arriba con el fin de despegar el recubrimiento de la placa de acero, y es ahí donde se calcula la adherencia que tiene el recubrimiento sobre la placa de acero.

La prueba de dureza y modulo elástico se realizó con un nanoindentador. La nanoindentación es una prueba comúnmente empleada para conocer algunas propiedades mecánicas como la dureza y el módulo de elasticidad de un material. Para la prueba de dureza se contó con un equipo de nanoindentación Hysitron. Durante la nanoindentación, una fuerza es aplicada por el transductor y el resultado del desplazamiento es observado para producir una fuerza tradicional frente a la curva de desplazamiento (ver Figura 37). Hysitron mide la fuerza y el desplazamiento de la sonda de nanoindentación con una única patente de tres placas de diseño transductor capacitivo. Este diseño proporciona un transductor de ruido de fondo.

Hysitron está equipado con una fuerza máxima de hasta $10\mu\text{N}$ y un nivel de ruido inferior a 30 nN .



Figura 37. Prueba de nanoindentación. La prueba consiste en 3 etapas, las cuales consisten en a) preparar la muestra, b) aplicación de una carga sobre la muestra, c) retiro de la carga y formación de huella y por último se repite el procedimiento de manera aleatoria y varias veces para asegurar valores estadísticamente válidos. Imagen tomada y modificada de <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/nanoindentacion1.html>.

Las concentraciones de resina epoxi (DGEBA) y alcoxisilano (TEOS) se variaron del 10% al 90% (peso / peso). Los valores óptimos de estas concentraciones obtenidas, en las que se obtuvieron la adhesión más alta (4.9 MPa) y la microdureza más alta (0.272 GPa), se muestran en la Tabla 5. La concentración ideal se estableció cuando la microdureza y la adhesión comienzan a disminuir. Esas concentraciones fueron 70% en peso y 30% en peso de DGEBA y TEOS, respectivamente. Se observó que los valores de la concentración de fase inorgánica superior al 40% en peso modifican significativamente el color, la estructura y las propiedades superficiales del material híbrido. Además, a medida que aumenta la concentración de la fase inorgánica (TEOS) va perdiendo su capacidad de adherencia hasta llegar al 55%wt. Si se aumenta la concentración de TEOS por encima de 55%wt el recubrimiento pierde completamente su capacidad adherente y se comienza a encapsular el material orgánico con el inorgánico formando un polvo blanco con características diferentes a las deseadas en un recubrimiento. Esto es indicativo de que, a partir de estas concentraciones, las fases comienzan a cambiar completamente las propiedades y podrían usarse en otras aplicaciones.

Tabla 5. Pruebas de adherencia y dureza a diferentes concentraciones de la resina y el alcóxido.

DGEBA	TEOS	Micro-Dureza	Adhesión
%wt	%wt	GPa	MPa
65	35	0.217	3.5
70	30	0.272	4.9
75	25	0.223	5

Cada estructura de carbono GO, AGO, OGF y AOGF, se adicionó a la matriz con la concentración seleccionada (70%wt resina/30%wt alcóxido), se utilizó 0.01%wt de la respectiva nanoestructura de carbono en el material híbrido. Finalmente, se adicionó el agente curante KCA-4303 amina cicloalifática modificada para acelerar los procesos de polimerización del DGEBA utilizada.

4.2.2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La Figura 38a muestra los espectros infrarrojos de las diferentes nanoestructuras de carbono y la Figura 38b muestra el espectro de diferentes recubrimientos obtenidos. En los espectros de la Figura 38a, se identificaron diferentes grupos funcionales. Los modos vibratorios cercanos a 3788 cm^{-1} y 1489 cm^{-1} podrían asignarse a enlaces N-H y C-N (65), provenientes de la funcionalización con nitrógeno. Los grupos carboxilo (-COOH) están relacionados con enlaces C=O y C-O alrededor de 1750 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} , respectivamente. Además, el modo alrededor de 1350 cm^{-1} y 3390 cm^{-1} podría ser una contribución de grupos hidroxilo (32,104). Se observó otro modo de vibración alrededor de 1204 cm^{-1} , que podría atribuirse al grupo epóxido (C-O-C) (109,110). El enlace aromático (C=C), cuya energía asociada está alrededor de 1581 cm^{-1} , es indicativo de la hibridación sp^2 , lo que sugiere la presencia de una reducción del OG (32,37,111) cuando se lleva a cabo la funcionalización con N. La desoxigenación, debido al proceso de funcionalización con nitrógeno del OG y OGF, disminuye la intensidad de todos los grupos funcionales, principalmente de los grupos hidroxilo y epoxi (112).

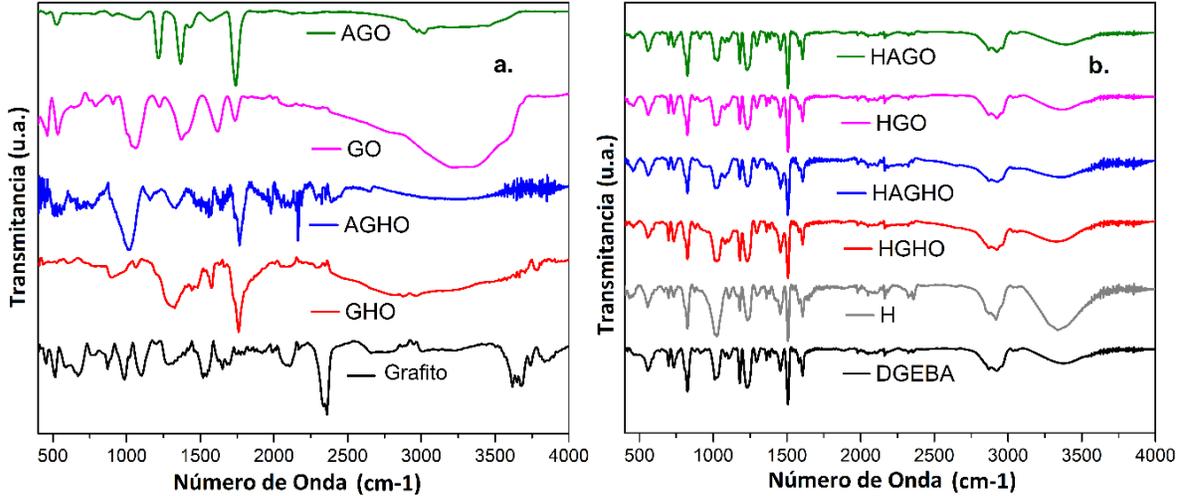


Figura 38. Espectros FTIR de a) estructuras de carbono y b) Recubrimientos.

La Figura 38b muestra los espectros de los diferentes recubrimientos evaluados. Alrededor de 833 cm^{-1} , 1042.5 cm^{-1} y 1231 cm^{-1} , presentan modos vibracionales atribuidos a los grupos epoxi que se redujeron durante la reacción de polimerización (129). Además, se observa un rango entre 1000 cm^{-1} a 1150 cm^{-1} que está asociado a los cambios generados por los enlaces Si-O-Si (130). Estos modos vibracionales indican la interacción de ambas fases (DGEBA-TEOS) durante la formación del material híbrido (25). Las bandas de absorción características para DGEBA alrededor de 3389 cm^{-1} corresponden a la vibración de los grupos hidroxilo. Además, las bandas de 3034 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} y 733 cm^{-1} se atribuyen a un estiramiento de anillos aromáticos. Los modos con 1602 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1504 y 826 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del anillo de benceno donde se encuentra presente los grupos epoxi del DGEBA. Cuando es adicionado el agente curante aparece una banda a 3060 cm^{-1} que está asociada a las vibraciones N-H. Las bandas asociadas con los grupos epoxi disminuyen su intensidad en los espectros de los materiales H y HOG, lo que da cuenta de una reacción de polimerización entre las fases (131).

4.2.3. Espectroscopía Raman

Se llevaron a cabo análisis de espectroscopía Raman a los recubrimientos y cada una de las nanoestructuras de carbono (ver Figura 39). Los cambios en los grupos funcionales principalmente lo epoxi, pueden observarse entre los modos cercanos a los 1304 cm^{-1} y

891 cm^{-1} de la Figura 39a, y que son asociados a las reacciones de polimerización que se presenta en el nanocompuesto (129). La formación de enlaces entre el híbrido y las nanoestructuras puede verse reflejada por las tensiones asimétricas del grupo CH_2 alrededor de 831cm^{-1} y en 1026 cm^{-1} provenientes del anillo de benceno donde se encuentran presentes los grupos epoxi (132). Dentro de los espectros de la Figura 39a, los grupos Si-O-Si formados durante la reacción de formación del material híbrido pueden detectarse alrededor de 816 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} . Además, con la adición de la fase inorgánica dentro del recubrimiento desaparecen varios modos vibracionales como en 597 cm^{-1} asociado a modos de tensión simétricos de los enlaces C-H fuera del plano del anillo aromático y vibración del anillo epóxico (C-O-C), los cuales desaparecen por el efecto de la polimerización, entrecruzamiento y formación de enlaces con la fase inorgánica (-Si-). En contraste, se observa que se resalta un modo vibracional en 1032 cm^{-1} el cual está asociado a las sustituciones del doble enlace del anillo aromático (C=), por la formación de nuevos enlaces de ese carbono con oxígenos de las nanoestructura y del alcóxido adicionado (133,134). El modo vibracional en 3001 cm^{-1} , está asignado a la vibración C-H del anillo epoxi que disminuye a medida que se produce la reacción de entrecruzamiento del material híbrido (135). Esto es debido a que estos anillos (C-O-C) interactúan directamente con los compuestos O-Si-O y los grupos funcionales de las nanoestructuras de carbono sintetizadas.

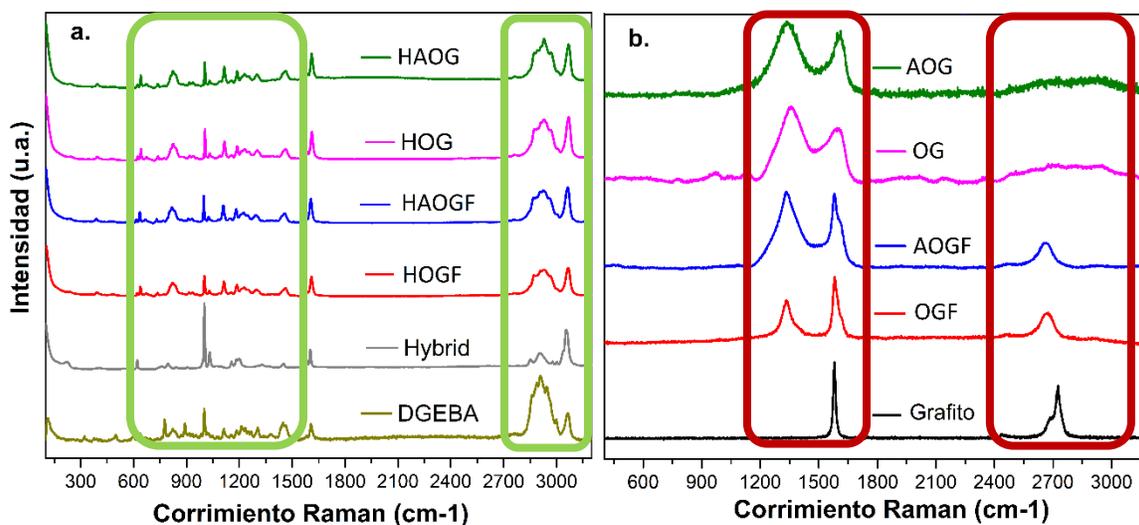


Figura 39. Espectros Raman de a) Recubrimientos y b) estructuras de carbono.

La Figura 39b, se muestra la diferencia entre los espectros de cada nanoestructura adicionada al material híbrido. Los espectros Raman de las nanoestructuras de carbono muestran modos de vibración característicos en los alótropos del carbono. Donde se evidencian dos bandas fundamentales la G y la D. La banda D alrededor de 1335 cm^{-1} es un modo de vibración de primer orden y corresponde al grado de desorden inducido en la estructura, es decir, puede indicar el grado de cristalinidad del material. Por ello mientras más intensa y ancha esta banda se pierde cristalinidad y aumenta la cantidad de material amorfo, también la banda D es un indicativo de rompimiento de la simetría (136–138), algo que incluso se evidencia en la Figura 39b, donde se observa un ensanchamiento y pérdida de intensidad de los diferentes modos vibracionales de cada nanoestructura (76). El modo vibracional más prominente en estas nanoestructuras es la banda G alrededor de 1590 cm^{-1} . Por ello, el espectro del grafito tiene una banda G intensa y angosta, lo cual es evidencia de una alta cristalinidad de la estructura y en la medida que es sometida a procesos de oxidación o exfoliación, se presenta con corrimiento Raman hacia los 1600 cm^{-1} , pérdida de intensidad y ensanchamiento. Es importante resaltar que la banda 2D conocida como G' es aproximadamente el doble de la frecuencia de la banda D ($\omega_{2D} \sim 2\omega_D$), es una banda de segundo orden que en grafenos sin ningún tipo de desorden o defectos aparece de manera intensa y definida alrededor de 2700 cm^{-1} pero en grafito es la segunda banda más prominente observada o modo "turbostratic" y nombrado como 2D, pero siempre en muestras de grafito se presenta alrededor de 2700 cm^{-1} con un hombro en 2720 cm^{-1} asociado a los modos $2D_1$ y $2D_2$, respectivamente (137). Cuando el óxido de grafeno se está formando a partir del grafito esta banda se va corriendo de 2720 cm^{-1} hasta llegar a valores cercanos a los 2660 cm^{-1} , como se observa en la Figura 39b. Por todo lo anterior podríamos considerar que la intensidad, ancho y corrimiento de estas tres principales bandas, nos pueden ayudar a delimitar el grado de exfoliación que tiene el material y por el mismo motivo catalogarlo según su espectro, en consecuencia, se nombra como óxido de grafito aquellas estructuras que aún conservan las características espectrales del grafito y óxido de grafeno, a aquellas que se acercan aún más al grafeno.

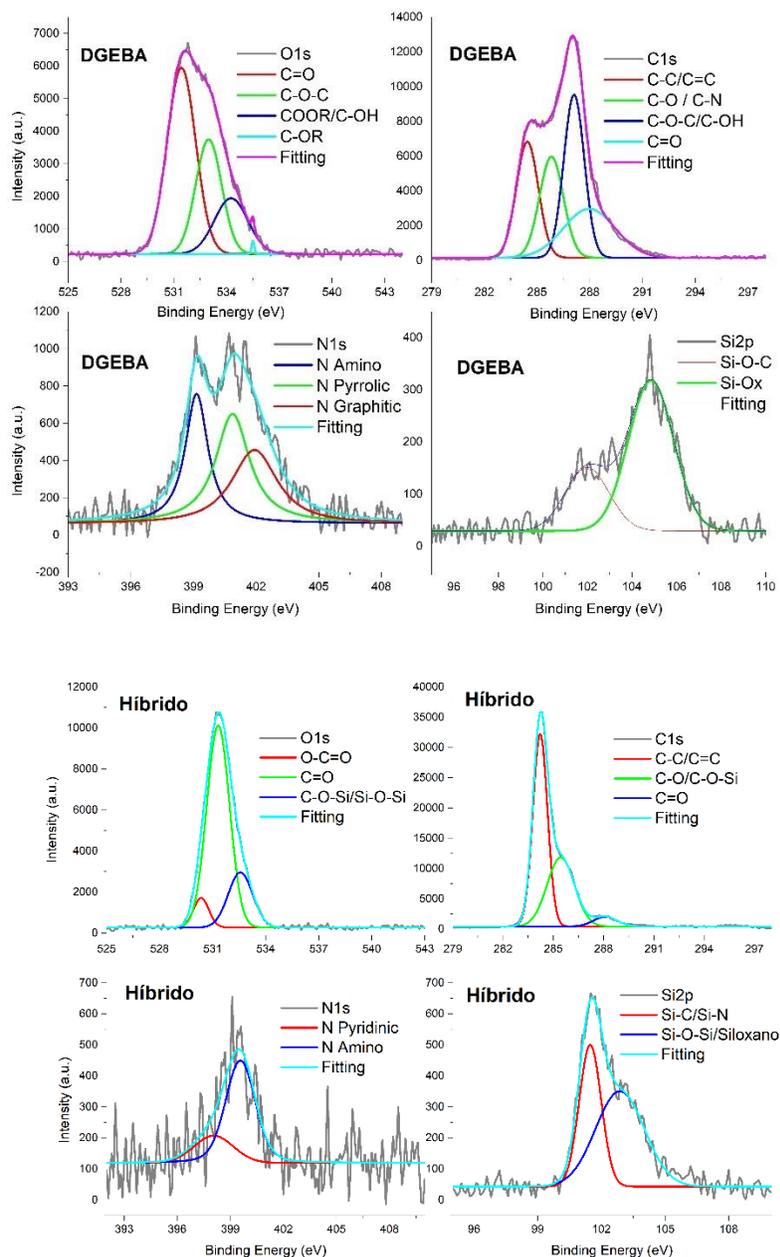
4.2.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

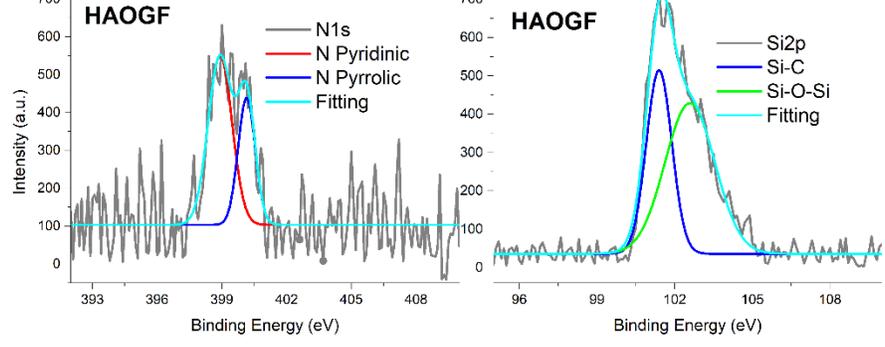
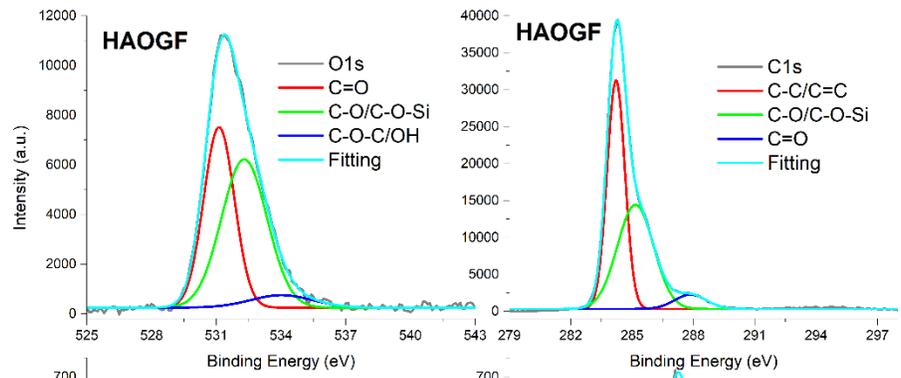
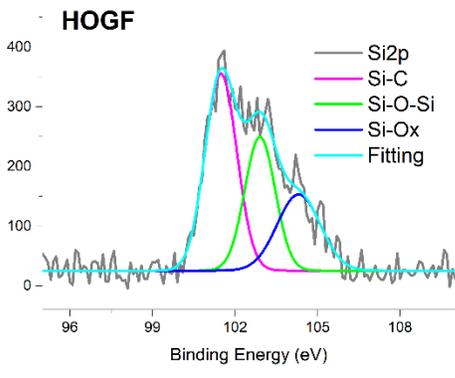
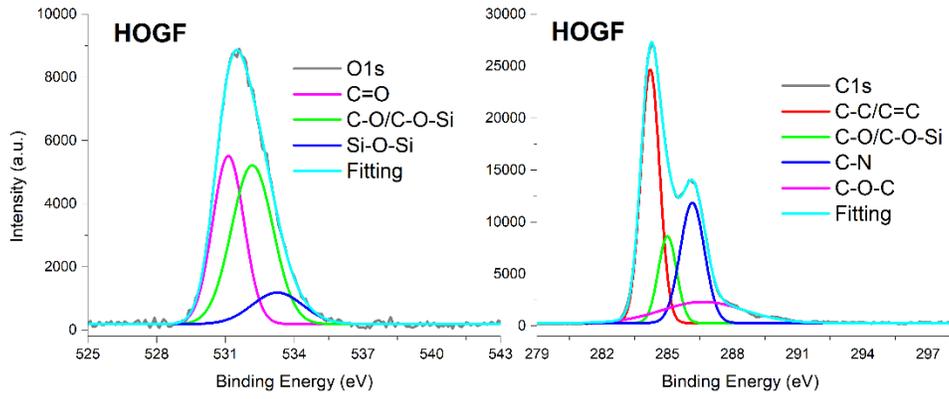
Se realizaron medidas XPS a cada recubrimiento con el fin de poder identificar los posibles enlaces e interacciones formados entre cada material. Para cada espectro XPS de los recubrimientos DEGEBA, Híbrido (H), HOGF, HAOGF, HOG y HAOG, se efectuaron ajustes Gaussianos usando el paquete computacional comercial Origin 9.0 para su posterior análisis. El paquete emplea un procedimiento iterativo que minimiza el valor chi-cuadrado reducido para obtener los valores de parámetro óptimos. El chi-cuadrado reducido se obtiene dividiendo la suma residual de cuadrados por los grados de libertad. Aunque esta es la cantidad que se minimiza en el proceso de iteración, no suele ser una buena medida para determinar la bondad del ajuste. Por ejemplo, si los datos se multiplican por un factor de escala, el chi-cuadrado reducido también se escalará. Una mejor medida sería el valor de r-cuadrado, que también se conoce como coeficiente de difusión. Cuanto más cerca esté el ajuste de los puntos experimentales, más cerca estará r-cuadrado del valor 1. Pero un valor mayor de r-cuadrado no significa necesariamente un mejor ajuste porque el desfase en los grados de libertad también puede afectar el valor. Por lo tanto, si se introducen más parámetros o grados de libertad, el valor de r-cuadrado aumentará, pero este valor no me dirá certeramente cuan bueno es el ajuste y para tener esa certeza, es que se calcula el valor de r-cuadrado ajustado (r-sqr aj.) con los grados de libertad y esto podría ser una mejor medida de la bondad del ajuste, y mientras más cercano a 1 nos indica un buen ajuste. Estos valores son reportados en la tabla 6, donde se observan los valores del r-cuadrado ajustado (r-sqr aj.). Los únicos datos con ajustes bajos son aquellos relacionados con el nitrógeno y es debido a que la varianza de estos datos es grande gracias a la dificultad del equipo en medir dicho elemento y la baja concentración del mismo.

Tabla 6. Valores del r-cuadrado ajustado de cada deconvolución realizada.

Espectro Deconvolucionado	Chi cuadrado ajustado para cada deconvolución realizadas a los Recubrimientos					
	DGEBA (r-sqr aj.)	Híbrido (r-sqr aj.)	HOG (r-sqr aj.)	HAOG (r-sqr aj.)	HOGF (r-sqr aj.)	HAOGF (r-sqr aj.)
O1s	0.9977	0.9990	0.9985	0.9987	0.9987	0.9985
C1s	0.9983	0.9994	0.9993	0.9990	0.9997	0.9996
N1s	0.9481	0.6298	N/A	0.9115	N/A	0.7157
Si2p	0.9530	0.9790	0.9887	0.9672	0.9619	0.9783

Se analizaron los átomos principales que intervienen en las reacciones químicas presentes en el proceso de síntesis como son la polimerización, sustitución y reticulación, generadas por los grupos amino, hidroxilo, epoxi y silenos presentes en las nanoestructuras. Estos átomos fueron carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y silicio (Si). En la Figura 40 se observa la deconvolución de cada uno de los espectros y en las tablas 7 y 8 se observan los resultados obtenidos con cada deconvolución, tanto los valores de energía de enlace como el área bajo la curva calculada.





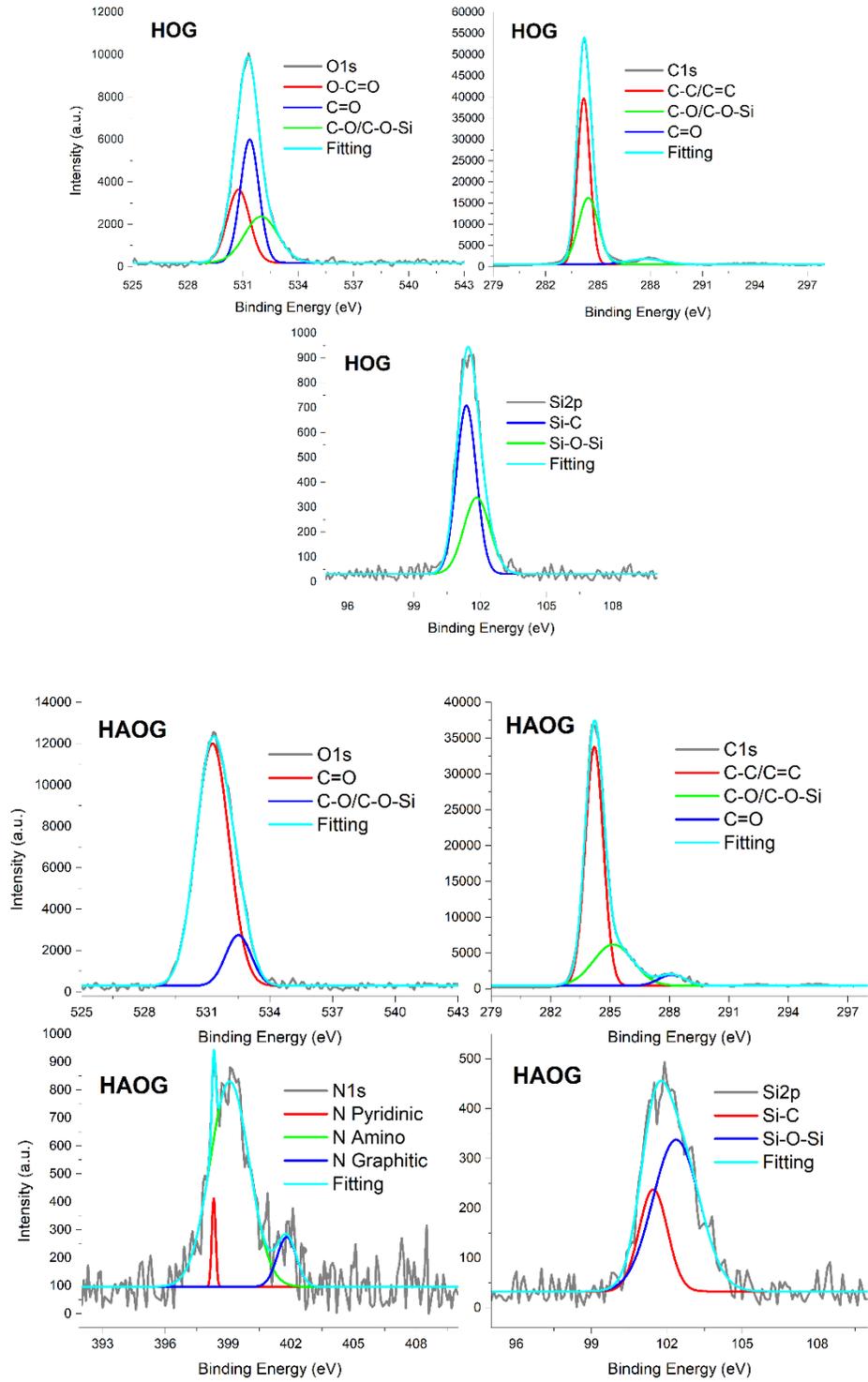


Figura 40. Análisis XPS de los diferentes recubrimientos DEGEBA, Híbrido (H), HOGF, HAOGF, HOG y HAOG, respectivamente.

Dentro del análisis de los espectros de la resina (DGEBA) se halló un bajo contenido de óxido de silicio (SiO_2), reportando una energía de enlace alrededor de 104.9eV (139). Estas trazas se observan en los espectros del recubrimiento HOGF alrededor de 104.3 eV, lo que podría indicar que el HOGF posee una menor interacción y dispersión del OGF en el híbrido (Figura 40), debido a que el OGF posee una estructura más densa debido al aumento en el número de láminas de grafeno presente en su estructura en comparación con el OG, AOG y AOGF, por lo tanto, la homogenización a nivel molecular es menor que las demás estructuras, influyendo en las reacciones que se puedan presentar con la matriz híbrida. Esto se ve reflejado en la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos, siendo el HOGF menor que los demás recubrimientos con los demás reforzantes.

La adición del alcóxido a la resina es fundamental ya que forma nuevos enlaces como son aquellos provenientes de los siloxanos formados (ver tablas 7 y 8), entre los átomos de silicio, oxígeno y carbono presentes en la estructura. Esta nueva red es la que potencializa las propiedades resistivas de cada recubrimiento (140) incluyendo las químicas y térmicas (141). Estos componentes orgánico e inorgánico hacen que se formen silanos, polisiloxanos, silsesquioxanos, sílice y otros rellenos que fortalecen la estructura de cada componente incluyendo el reforzante (142). Estos silanos se observan en los espectros del $\text{Si}2p$, y muestran enlaces con energías entre 101.4 eV y 102.9 eV (ver tabla 7 y 8).

A lo anterior se le suma las propiedades de cada reforzante, ya que no solo adiciona una barrera física, sino una barrera química, debido a la formación de enlaces covalentes e interacciones químicas entre sí (65). Durante el análisis de espectro $\text{O}1s$, se observan los cambios que la resina tiene al adicionar un reforzante con la formación de enlaces C-O-Si y Si-O-Si alrededor de 532 eV, característicos en cada recubrimiento y debido a la adición del alcóxido (TEOS) en la resina (142). También se observa la desaparición de los enlaces relacionados con los grupos epoxi C-O-C/C-OH/COOR con una energía alrededor de 533 eV y 534.3 eV, por la interacción entre los grupos funcionales de la resina, alcóxido y nanoestructura (87).

Tabla 7. Energía de enlace y el área bajo la curva obtenidas de las deconvoluciones realizadas a la XPS de los recubrimientos DGEBA, Híbrido y HOG.

Espectro	Energía de Enlace y área bajo la curva								
	DGEBA (eV)	Enlaces	Área	H (eV)	Enlaces	Área	HOG (eV)	Enlaces	Área
O1s	531.4	C=O	11661.3	530.3	O-C=O	1574.0	530.8	O-C=O	5221.2
	533.0	C-O-C	6501.8	531.3	C=O	15952.9	531.4	C=O	7386.4
	534.3	COOR/C-OH	4059.8	532.6	C-O-Si/Si-O-Si	4637.0	532.0	C-O/C-O-Si	4972.7
	535.5	C-OR	80.7						
C1s	284.4	C-C/C=C	10478.6	284.2	C-C/C=C	34787.9	284.2	C-C/C=C	35247.3
	285.8	C-O/C-N	9910.5	285.4	C-O/C-O-Si	23371.1	284.4	C-O/C-O-Si	22469.1
	287.1	C-O-C/C-OH	13710.8	288.1	C=O	2868.6	287.7	C-O-C/C=O	3288.2
	288.0	C=O	1036.3						
N1s	399.1	N Amino	1345.0	398.1	N Piridinico	242.9			
	400.9	N Pirrolico	1723.1	399.6	N Amino	763.6			
	401.9	N Grafítico	1401.2						
Si2p	102.0	Si-O-C	298.7	101.5	Si-C/Si-N	595.3	101.4	Si-C/Si-N	767.1
	104.9	Si-Ox	734.7	102.9	Si-O-Si/Siloxano	884.7	101.8	Si-O-Si	451.0

Tabla 8. Energía de enlace y el área bajo la curva obtenidas de las deconvoluciones realizadas a la XPS de los recubrimientos HAOG, HOGF y HAOGF.

Espectro	Energía de Enlace y área bajo la curva								
	HAOG (eV)	Enlaces	Área	HOGF (eV)	Enlaces	Área	HAOGF (eV)	Enlaces	Área
O1s	531.3	C=O	23315.4	531.1	C=O	9164.6	531.1	C=O	12943.4
	532.5	C-O/C-O-Si	3746.9	532.2	C-O/C-O-Si	11363.4	532.3	C-O/C-O-Si	15764.8
				533.3	Si-O-Si	2750.2	534.0	C-O-C/OH	1788.3
C1s	284.2	C-C/C=C	37929.0	284.2	C-C/C=C	26466.3	284.2	C-C/C=C	33833.5
	285.2	C-O/C-O-Si	14448.7	285.0	C-O/C-O-Si	8856.8	285.2	C-O/C-O-Si	31115.7
	288.1	C=O/O-C=N	2618.4	286.1	C-N	16212.5	287.9	C=O/O-C=N	3780.8
				286.6	C-O-C	9699.2			
N1s	398.3	N Piridinico	73.4				398.9	N Piridinico	620.3
	399.1	N Amino	17301.5				400.1	N Pirrolico	335.2
	401.8	N Grafítico	206.6						
Si2p	101.5	Si-C/Si-N	290.1	101.5	Si-C/Si-N	479.6	101.4	Si-C/Si-N	591.3
	102.4	Si-O-Si/Siloxano	710.9	102.9	Si-O-Si/Siloxano	310.2	102.6	Si-O-Si/Siloxano	948.6
				104.3	Si-Ox	250.6			

Para los espectros C1s se presentan evidentemente una energía de enlace alrededor de 284.2 eV asignada a los enlaces C-C y C=C, provenientes de los enlaces de los anillos aromáticos de la resina y de cada nanoestructura adicionada (76,131). Pero se nota también la pérdida de los grupos epoxi y la formación de enlaces con los silanos alrededor de 285.2 eV que nos confirma la interacción química del alcóxido con las demás estructuras de carbono (AOG) (141).

Los espectros N1s muestran 4 tipos de enlaces formados por el nitrógeno, el N Piridinico, N Amino, N Pirrolico y el N Grafítico, con energía de enlaces alrededor de 398.1 eV, 399.1 eV, 400.9 eV y 401.8 eV, respectivamente. Los enlaces del N Piridinico pueden ser atribuidos al proceso de funcionalización de cada nanoestructura con nitrógeno. Según Zhang y colaboradores (90) estos enlaces predominan durante la funcionalización con nitrógeno del OG y el OGF, por lo tanto aunque en el híbrido hay una traza, estos enlaces predominan en HAOG y HAOGF, y tienen una mayor afinidad con la matriz híbrida debido a las reacciones que estos enlaces ejercen sobre los grupos de la resina. Esta funcionalización permite mayor dispersión, estabilización y capacidad protectora contra la corrosión de cada recubrimiento (87).

Un punto importante en el análisis de los enlaces encontrados es que la estructuras HAOGF en comparación con HAOG hay diferencias en la formación de N grafíticos y N amino ya que estos enlaces se favorecen cuando hay láminas individuales de grafenos y no cluster de ellas como se expresan en el OGF. Al funcionalizar la formación de estos nitrógenos se favorecen en la vacancias y electrones libres de una lámina individual de óxido de grafeno, pero en el óxido de grafito con apilamiento AB de estas láminas de grafeno no favorecen la formación de estos grupos funcionales sino en los bordes, los cuales se asocian a los N Piridinico y N Pirrolico.

4.2.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizaron mediciones de XRD para los recubrimientos híbridos, y las nanoestructuras de carbono. En la Figura 41a se observa para el grafito, el plano cristalográfico (002) propio de esta estructura en $26.5^\circ 2\theta$ y un segundo plano (004) menos intenso en $54.65^\circ 2\theta$ (118).

Estos planos son característicos del grafito y dan muestra de la alta cristalinidad y simetría. Cuando este material es sometido a procesos oxidativos para la obtención de sus alótropos esta cristalinidad se pierde, tal y como se observa en los difractogramas de las estructuras del OG, AOG, OGF y AOGF.

Aunque el OGF conserva en su mayoría los planos característicos del grafito en $26.6^\circ 2\theta$, la intensidad del pico disminuye, y se inicia un ensanchamiento notorio del plano. Esto es reflejo de la presencia de amorfización de la estructura, disminución de tamaño del material oxidado (OG), pérdida de cristalinidad del grafito y aparición de otras posibles estructuras como el óxido de grafeno reducido (rOG) (48,143). Si se funcionaliza el OGF con grupos amino (AOGF), estos cambios aumentan tendiendo a formar un solo pico ancho y poco intenso en un ángulo alrededor de $24.8^\circ 2\theta$. Este comportamiento de la estructura funcionalizada con grupos amino se visualiza en el trabajo realizado por Zang y colaboradores (90).

El óxido de grafeno (OG) presenta dos máximos de difracción fundamentales dentro de su estructura cristalina y son en $2\theta=10.93^\circ$ y $2\theta=44^\circ$, de los planos de reflexión (001) y (100), respectivamente (49,101,104,121). El primer plano corresponde y proporciona los elementos necesarios para decir que la estructura cristalina del grafito que se exfolió se perdió por completo y cada lámina está separada entre sí. Y para el último plano cristalográfico (100) del OG cerca de $2\theta=44^\circ$, corresponde a una estructura turbostrática propia de los desórdenes estructurales que se forman después de la síntesis y que aparecen en la mayoría de las estructuras alótropas del carbono, principalmente aquellas con bajo grado de cristalinidad como el OG (119). Pero cabe notar que aún preserva rastros de estructuras grafiticas ya que conserva el plano (002) en $26.55^\circ 2\theta$ (76). El patrón de difracción para la estructura del OG refleja una reducción de partículas a escala nanométrica y la separación entre planos cristalográficos, debido a que muestra una forma ancha y poco definida de los máximos de difracción, lo cual es el resultado de la inserción de los grupos funcionales (122).

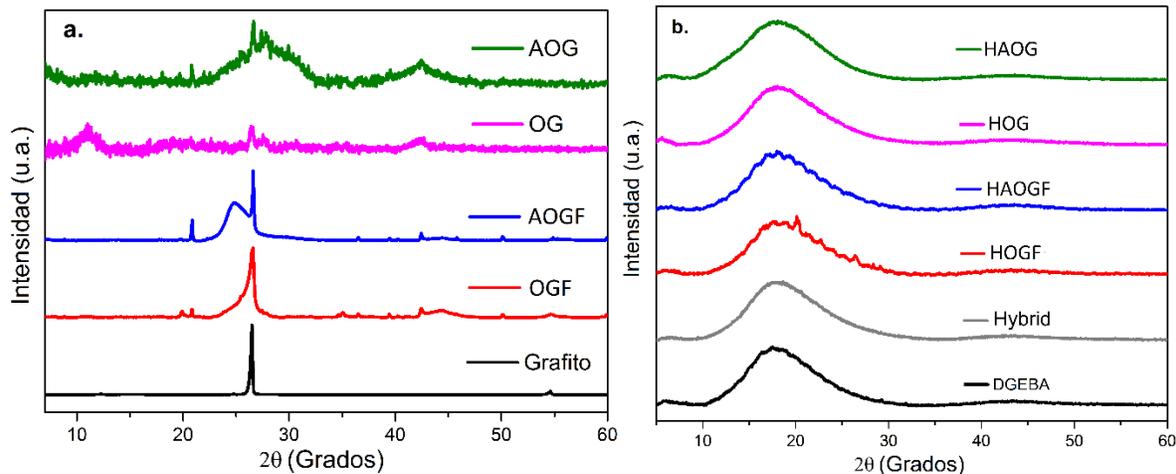


Figura 41. Espectros DRX (normalizados) de los a) estructuras de carbono y b) Recubrimientos.

La resina (DGEBA) predomina en los datos XRD tomados de todos los recubrimientos. Esta resina posee dos picos de difracción en $2\theta = 18^\circ$ y $2\theta = 43^\circ$. Estos picos son anchos y poco intensos precisamente porque la resina es un polímero amorfo, carente de una estructura cristalina definida (144). El único material diferenciable dentro de los recubrimientos híbridos sintetizados es el GHO, precisamente porque este material aún conserva dentro de su estructura planos cristalinos propios del grafito, los cuales son bien definidos y no son fácilmente superpuestos por la estructura de la resina. Pero las demás estructuras no son diferenciables en los recubrimientos por varias razones, en primer lugar la buena homogenización de la estructura en el recubrimiento, la baja concentración y el carácter amorfo de cada nanoestructura, los cuales no tienen planos cristalográficos con altas intensidades (145). Este comportamiento también se puede notar en los resultados obtenidos por Ramezanzadeh et al. (65) y Abdullah et al. (146), en los cuales la matriz híbrida opaca la señal de la nanoestructura adicionada (147).

4.2.6. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Análisis de Corrosión

Se usaron probetas de acero 1018 con dimensiones de $5\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0.5\text{cm}$, y se recubrió un área de $2\text{cm} \times 2.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$, mediante la técnica de Dip-Coating. Se usó la espectroscopía de impedancia electroquímica para medir las propiedades dieléctricas y con esto evaluar la

degradación de los recubrimientos en una solución de NaCl al 3,5% y en una solución de H_2SO_4 0.5M. En la Figura 42 se observan las láminas de acero con los diferentes recubrimientos sintetizados.

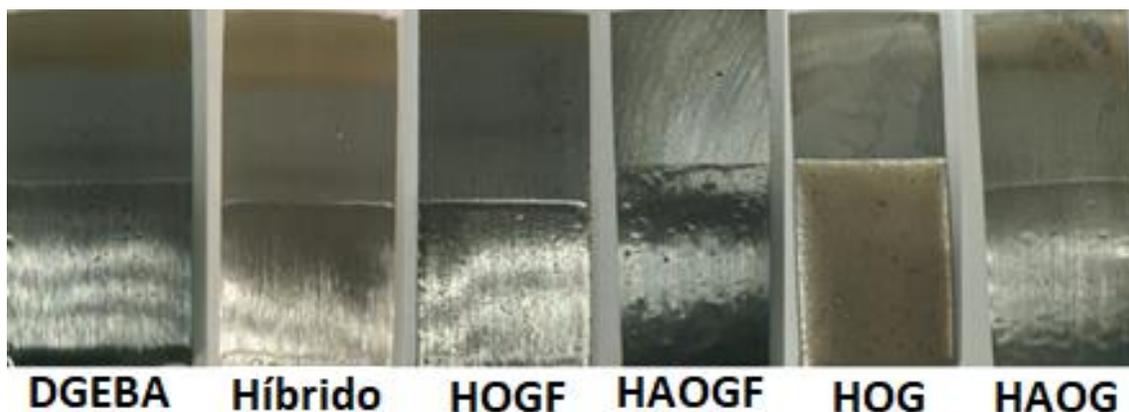
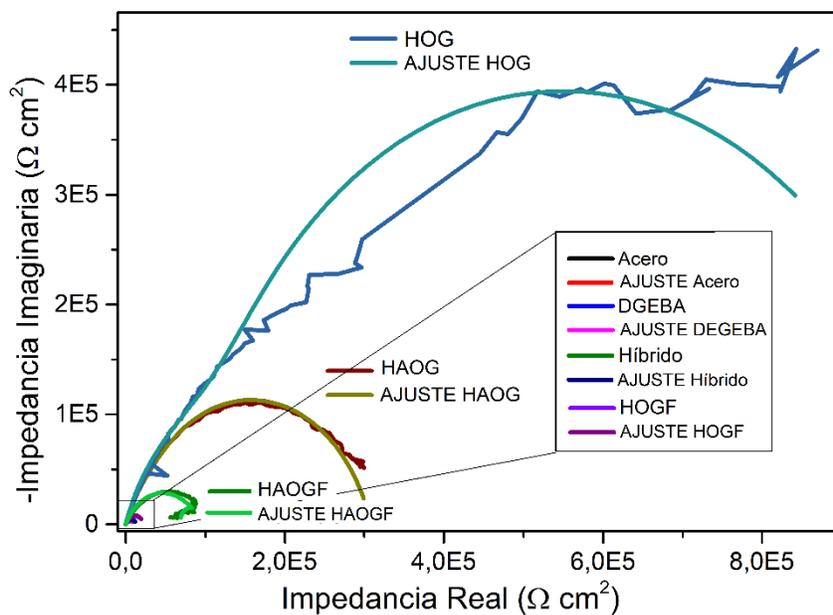
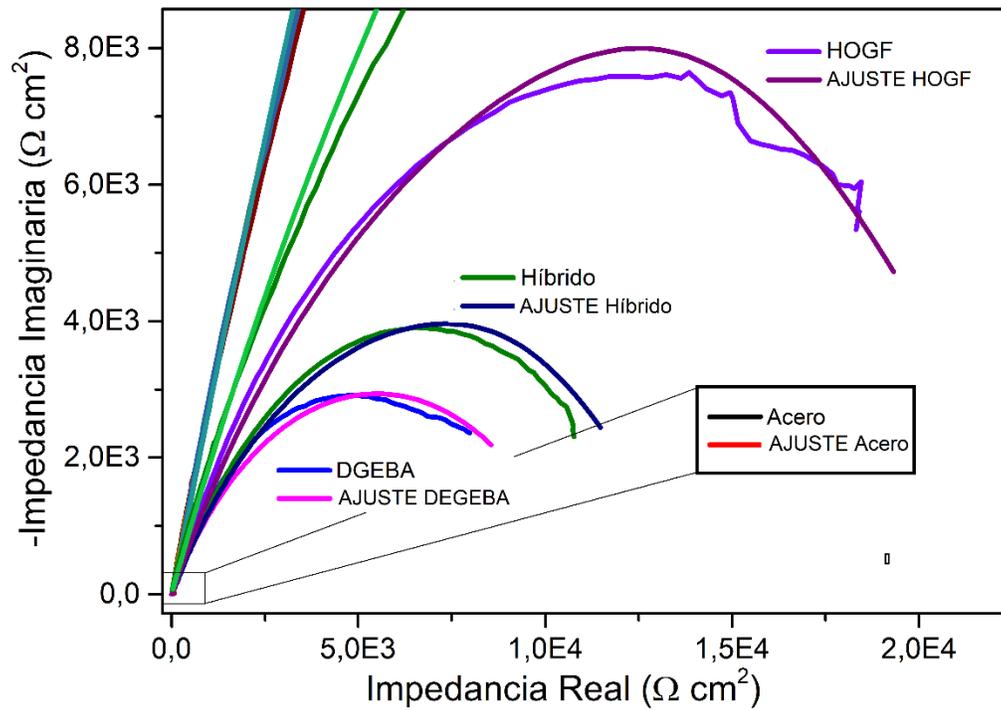
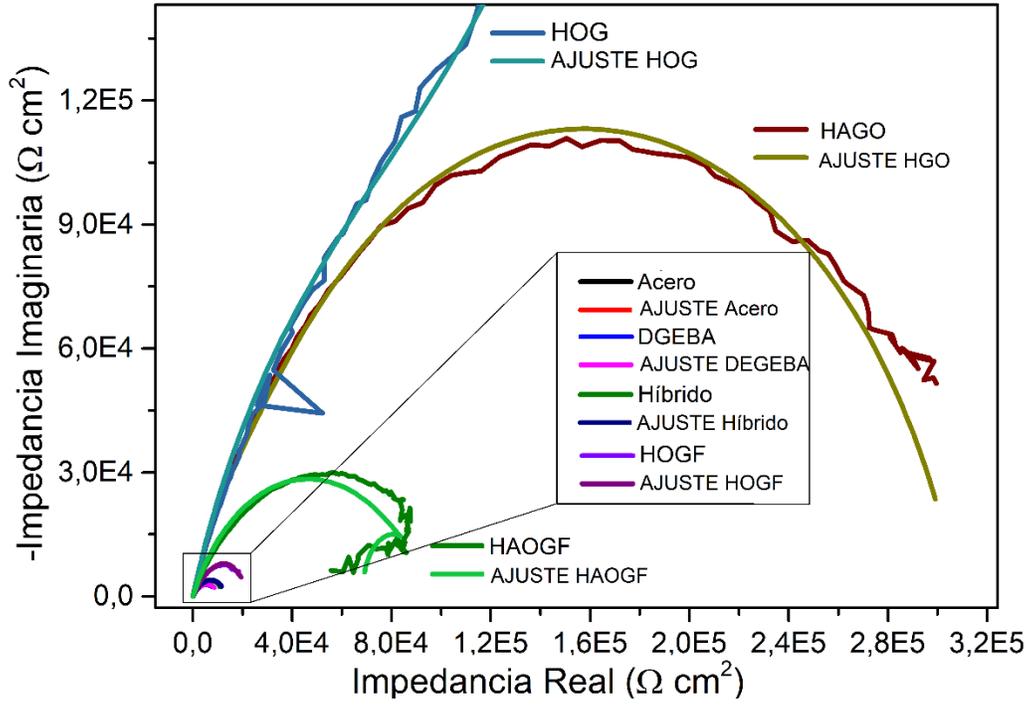


Figura 42. Láminas de acero 1018 recubiertas con los diferentes anticorrosivos desarrollados.

Cada lámina fue sometida a pruebas electroquímicas para determinar la resistencia a la transferencia de carga de cada recubrimiento en dos medios electrolíticos diferentes ($NaCl$ y H_2SO_4). En las Figura 43 y 44 se el comportamiento resistivo de cada recubrimiento incluyendo la lámina de acero desnuda durante ambas pruebas.





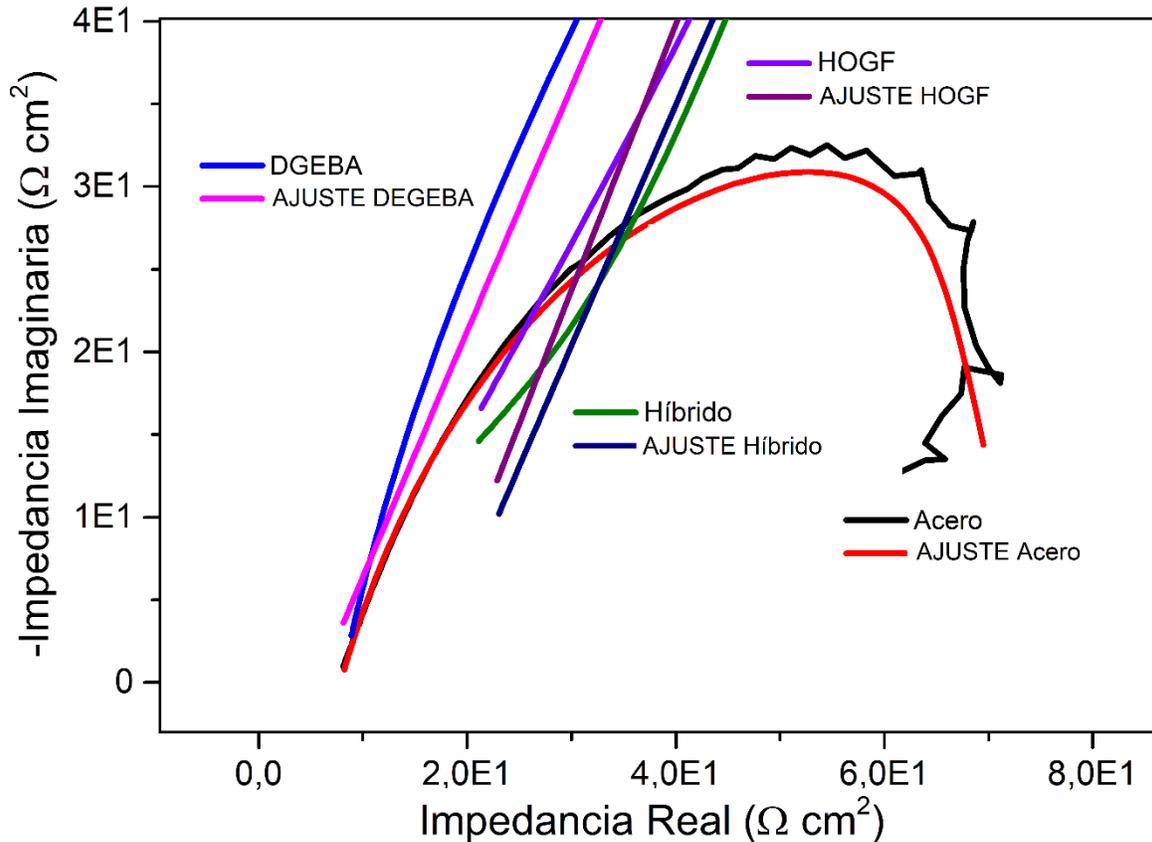


Figura 43. Diagramas de Nyquist de los diferentes recubrimientos sintetizados sometidos a un medio corrosivo, NaCl al 3.5%.

En la Figura 43 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos en las pruebas de EIS de cada recubrimiento en una solución de NaCl al 3.5%wt. En los resultados se observan semicírculos (impedancia) con diámetro diferentes, esto está relacionado con la capacidad anticorrosiva. A mayor diámetro del semicírculo o impedancia mayor capacidad anticorrosiva tiene el material. El material con el máximo valor del diámetro de la impedancia es el material más resistivo frente a la transferencia de carga entre el metal y el medio electrolítico. A medida que el recubrimiento es más resistivo los datos pierden la tendencia de formar un semicírculo, es decir, el recubrimiento se convierte en una fuerte barrera para las especies iónicas corrosivas. El carácter resistivo de los recubrimientos encontrados en ordenar de menor a mayor fue: DGEBA<H<HOGF<HAOGF<HAOG<HOG.

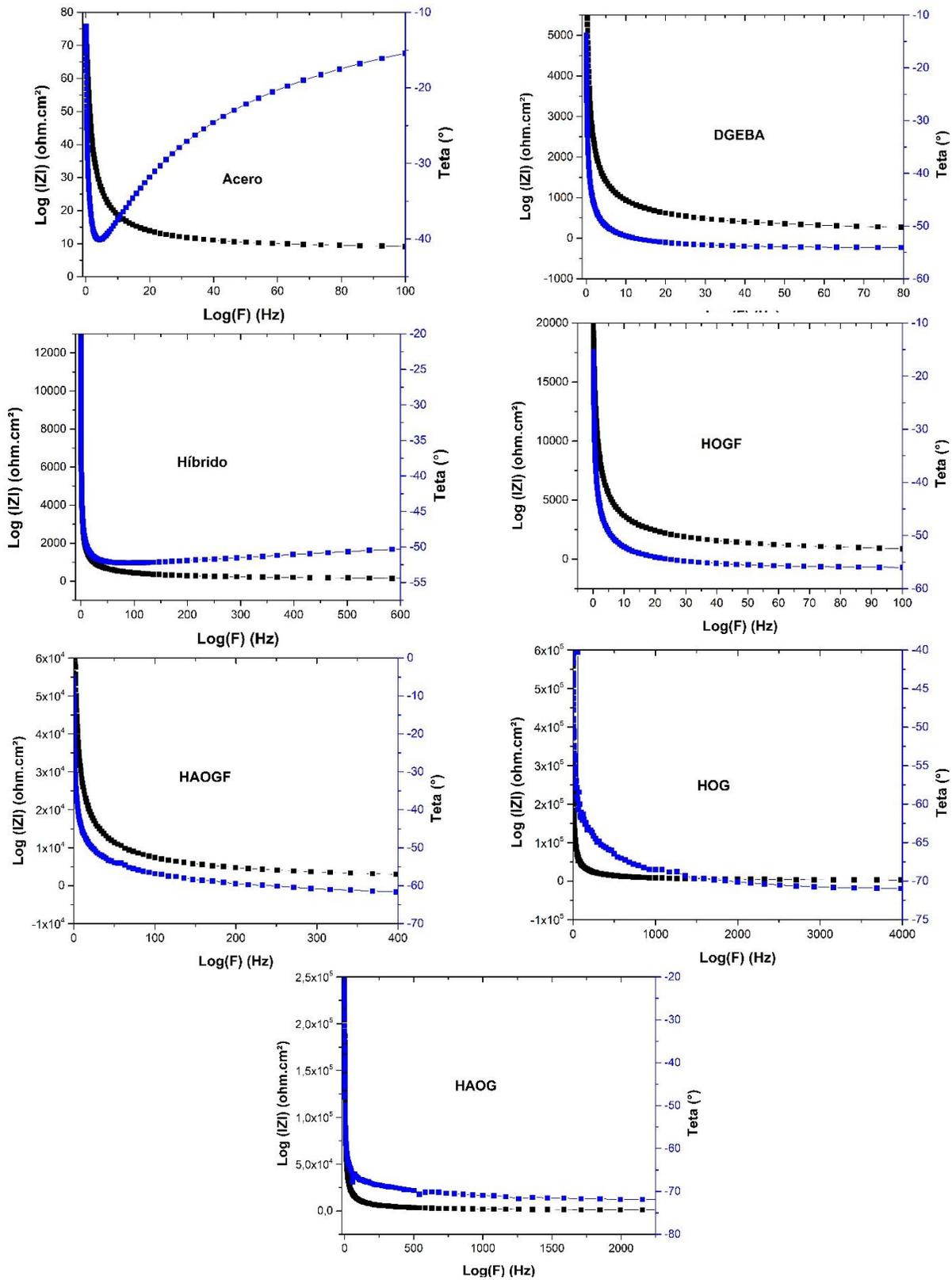


Figura 44. Diagramas de Bode para los resultados del medio electrolítico NaCl al 3.5%.

En los diagramas de Bode se confirma la influencia de las estructuras de carbono adicionadas sobre cada recubrimiento ya que la impedancia |Z| aumenta considerablemente en los recubrimientos con estructuras de carbono a comparación de aquellos recubrimientos que no poseen.

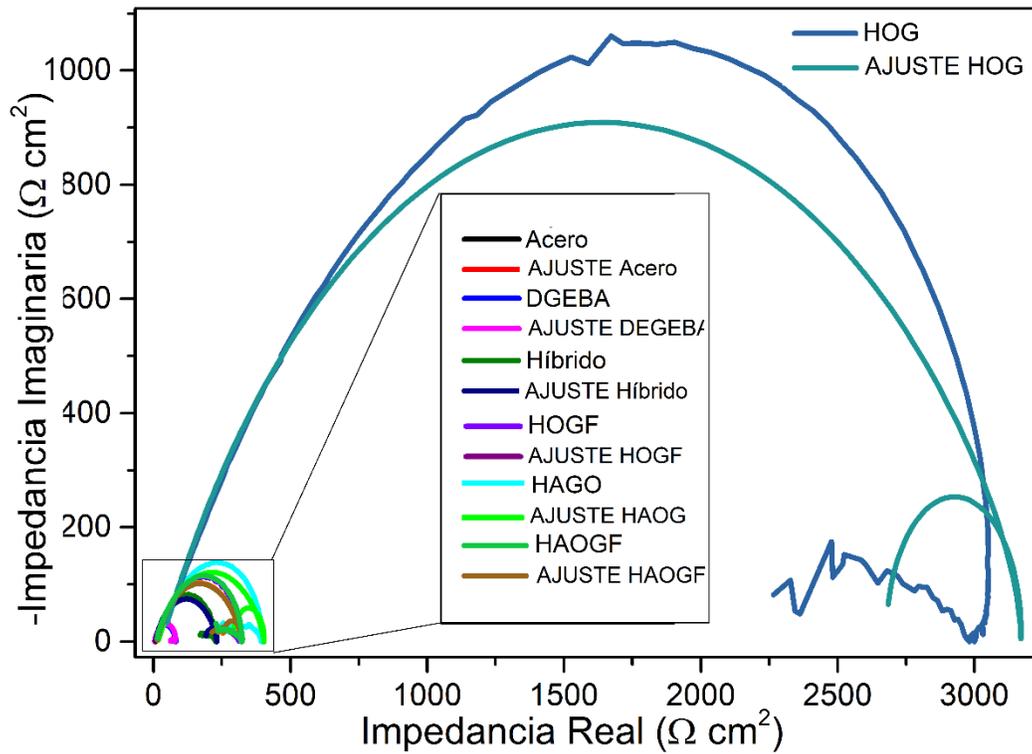
Un comportamiento similar al anterior se ilustra en los datos tomados a los mismos recubrimientos, pero en un medio ácido (H_2SO_4) (ver Figura 45). En ambas figuras se observa formación de bucles al final de cada semicírculo, este comportamiento es para algunos autores indicativo de un proceso de adsorción superficial del recubrimiento (231), es decir, el recubrimiento retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos en el electrolito, ocasionando una pasivación del material al entrar en contacto con las soluciones corrosivas. Además, el orden en la resistividad de cada recubrimiento es la misma que en medio salino, algo que es ideal ya que confirma el comportamiento de cada nanoestructura en la matriz híbrida. Los diagramas de Bode (Ver Figura 46) corroboran lo dicho y expuesto en los resultados de Nyquist, es decir, el valor de la impedancia |Z| es mayor a medida que se inserta una nanoestructura de carbono.

Tabla 9. Resultados de los análisis de EIS del diagrama de Nyquist en solución de NaCl al 3.5% y su respectivo cálculo de velocidades de corrosión.

Espécimen	R_s (Ω/cm)	R_{tc} (Ω/cm^2)	C (mF/cm ²)	R_1 (Ω/cm^2)	Error (%)	χ^2	R_p (Ω/cm^2)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V.C. (mm/y)
Acero	7.85	94.24	1.70E-02	-27.75	4.1	2.29E-03	71.185	2.47E+02	2.9E+00
DGEBA	5.71	10,996	2.38E-04	1.29	2.19	5.60E-03	8216.3	2.14E+00	2.5E-02
Híbrido	16.08	14,906	7.62E-04	-1,161.00	1.7	2.76E-03	9951.9	1.77E+00	2.1E-02
HOGF	15.31	29,359	5.59E-05	-6,255.00	2.1	3.33E-03	18454	9.54E-01	1.1E-02
HAOGF	16.7	92,538	1.48E-04	-23,908.00	1.2	1.52E-02	87799	2.00E-01	2.3E-03
HOG	36.96	350,230	9.44E-08	694,880.00	2.84	8.69E-03	1.34E+06	1.31E-02	1.5E-04
HAOG	5.02	185,100	2.50E-07	123,430.00	1.1	1.81E-03	319810	5.50E-02	6.4E-04

En las Tabla 9 y 10 se presentan los parámetros calculados luego de realizar una curva de ajuste a los resultados de EIS para cada dato experimental, donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión (V.C.), R_s es la resistencia de la solución (NaCl o H_2SO_4). Para cada modelo se implementó

el parámetro de distribución eléctrica que hace referencia al elemento de fase constante Z_{CPE} , y se define por $Z_{CPE} = (Y_p)^{-1} (j\omega)^{-n}$, donde Y_p es la admitancia, $j^2 = (-1)$, ω es la frecuencia angular (rad/s) y n es un número adimensional cuyo valor está entre -1 y 1 se le conoce como el poder de Z_{CPE} (148,149). El valor de Y_p es del orden de la capacitancia de doble capa (10-100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) típica de un proceso de transferencia de carga (150). Con el fin de determinar el carácter protector de los diferentes recubrimientos, se calculó la resistencia a la polarización R_p a partir de los datos del EIS, y haciendo uso de la aproximación presentada en el capítulo 3 (aproximación de Stern-Geary) se calculó la corriente de corrosión (i_{corr}) y se estimó la velocidad de corrosión $V.C.$



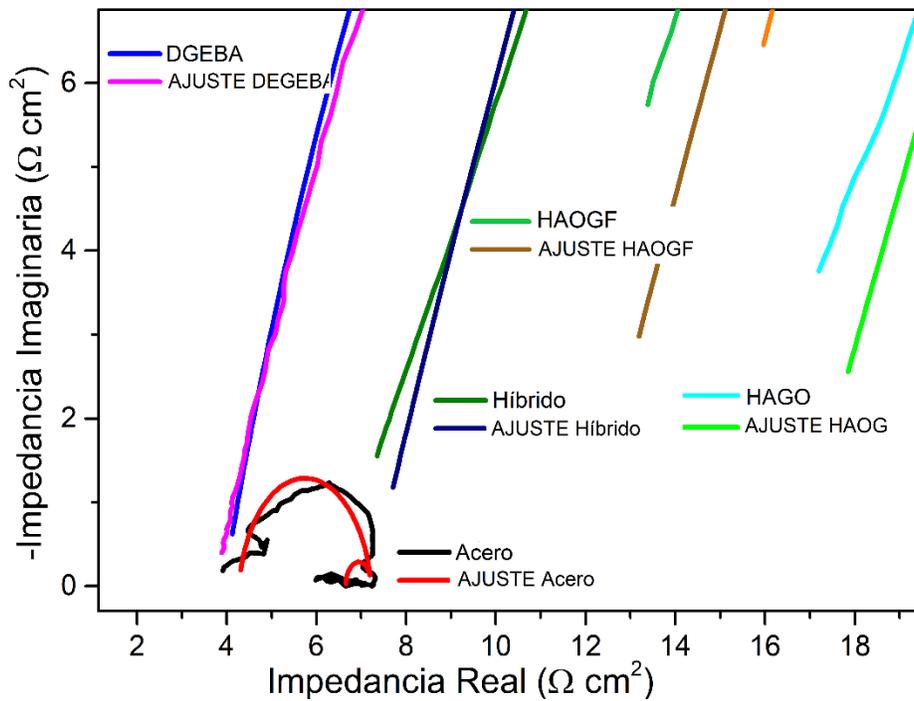
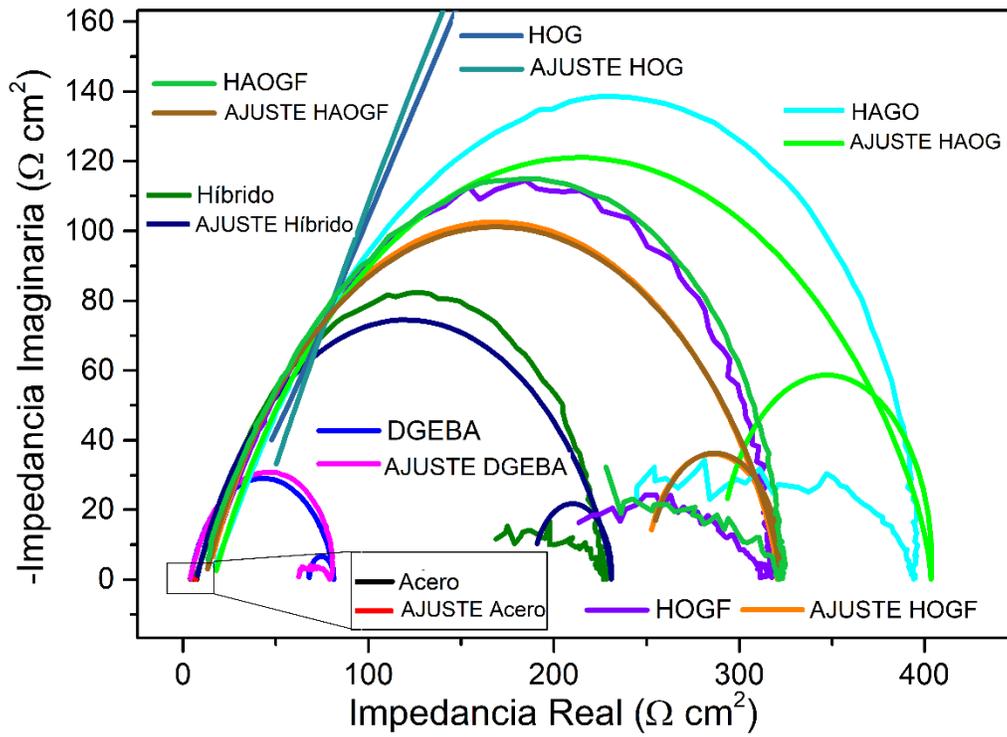


Figura 45. Diagramas de Nyquist de los diferentes recubrimientos sintetizados inmersos en una solución corrosiva, H_2SO_4 al 0.5 M.

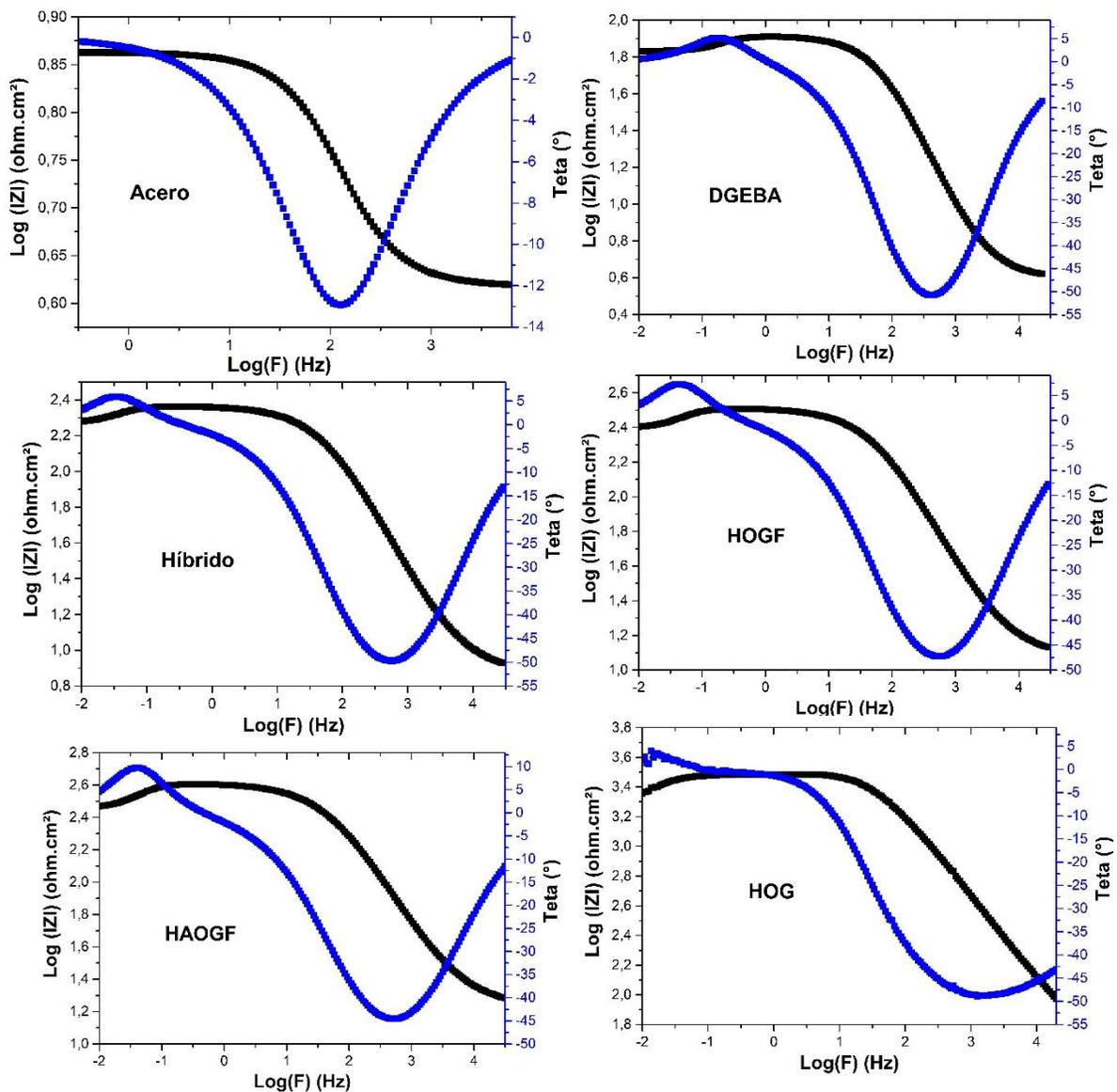


Figura 46. Diagramas de Bode para las medidas de EIS de las muestras inmersas en una solución de H_2SO_4 al 0.5 M.

Tabla 10. Resultados de la simulación con circuitos equivalentes del diagrama de Nyquist en solución de H_2SO_4 .

Espécimen	R_s (Ω -cm)	R_{tc} (Ω/cm^2)	C (mF/cm ²)	R_1 (Ω/cm^2)	Error (%)	χ^2	R_p (Ω -cm ²)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V.C. (mm/y)
Acero	4.27	2.94	1.51E+00	-0.5603	7.72	1.94E-02	7.3146	3.11E+03	3.6E+01
DGEBA	3.88	79	-5.05E-02	-14.62	2.75	4.95E-03	80.791	2.82E+02	3.3E+00
Híbrido	7.19	227	-8.70E-02	-45.26	4	5.86E-03	228.89	9.95E+01	1.2E+00
HOGF	13.02	312	-4.30E-02	-74.67	3.22	6.55E-03	320.72	7.10E+01	8.2E-01
HAOGF	10.79	322	-5.30E-02	-73.4	4.06	7.96E-03	396.24	5.75E+01	6.7E-01
HOG	29.25	3,233	1.50E-03	-395.5	8.14	1.34E-02	3050.7	7.47E+00	8.7E-02
HAOG	16.53	394	-2.60E-02	-121.6	3.18	1.00E-02	637.15	3.57E+01	4.1E-01

Al comparar los datos de cada experimento tanto en medio salino como en un medio ácido, se observa que las impedancias medidas en medios básico son más grandes, esto se explicaría porque los iones Cl⁻ son menos agresivos que los iones SO₄⁻ (cabe aclarar que para este tipo de procesos corrosivos los iones SO₄⁻ son más fuertes (151)), por lo tanto, son menos agresivos sobre los recubrimientos, lo que se refleja en velocidades de corrosión más grandes que medio ácido.

Los resultados muestran que evidentemente que la presencia de las nanoestructuras de carbono en la matriz híbrida aumenta el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos. Su acción disminuye entre dos y cuatro órdenes de magnitud las velocidades de corrosión para medio salino y entre uno y dos órdenes de magnitud para el medio ácido, en relación con el recubrimiento híbrido sin nano reforzamiento. Se ha estimado que hay un porcentaje de reducción en las velocidades de corrosión de un 55% para HOGF, un 91% para HAOGF, un 97% para HAOG y de un 99% con HOG en medio básico. Para el medio ácido el porcentaje es de un 75% para HOGF, un 80% para HAOGF, un 87% para AHOG y de un 97% con HGO. Esto es en comparación con los valores de las velocidades de corrosión con respecto a la velocidad de la resina sola (DGEBA). En la Figura 47 se ilustra cómo disminuyó las velocidades de corrosión (en mm/y) con la adición y funcionalización de las estructuras de carbono dentro de la matriz híbrida.

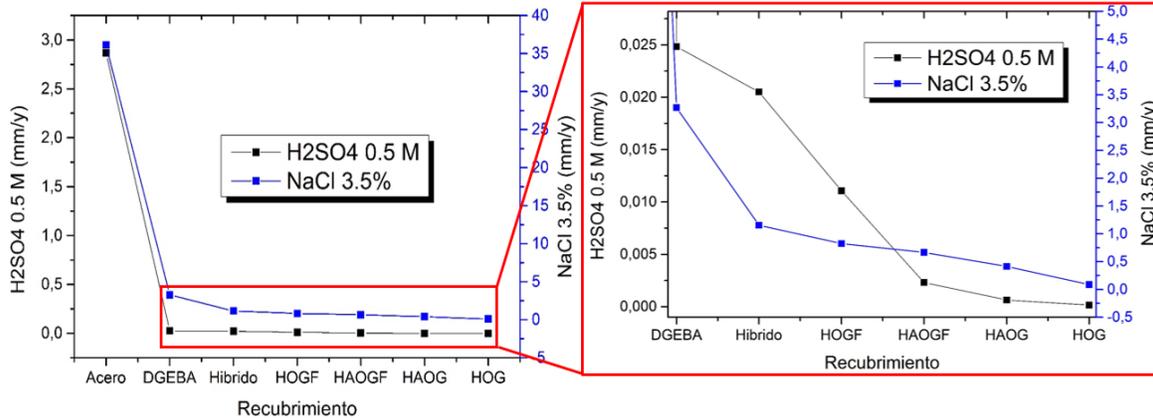


Figura 47. Velocidades de corrosión (mm/y) de cada recubrimiento, según cada medio corrosivo empleado.

Durante las pruebas de corrosión a las que fueron sometidos los aceros con recubrimientos, se presentan diferentes interacciones fisicoquímicas que ayudan a entender cómo cambian las propiedades químicas como efecto de la adición de las estructuras de carbono, mostrando un evidente aumento en la capacidad anticorrosiva. Esto proporcionaría una aproximación fenomenológica sobre las interacciones fisicoquímicas de este proceso.

Dada la complejidad de los procesos involucrados, con la información disponible a partir de los análisis realizados, no sería directo inferir con total certeza una explicación categórica para los mecanismos de protección contra la corrosión que se dieron. Sin embargo, de estos análisis y apoyados en la literatura revisada, se considera válido sugerir lo siguiente: Inicialmente, los silanos incorporados ayudan a la disminución de la permeabilidad frente al oxígeno, agua e iones, evitando la formación de poros y por lo tanto disminuyendo la difusión de agentes corrosivos (152). También actúan como agentes de acople, precisamente porque los grupos ethoxy (R-O-R) o methoxy (R-O-CH₃) reaccionan fácilmente por medio de una hidrólisis y posterior condensación de cada molécula inorgánica entre sí (Si-OH → Si-O-Si), y entre los demás compuestos presentes (Si-OH → Si-DGEBA/Si-GO) (65,147). Pero los acoples entre cada componente del híbrido se ve influenciada por la interacción entre los grupos R-O-Si de la parte inorgánica con los grupos epoxi de la resina R-O-Si-DGEBA, y aquellos presentes en el OG y OGF como los epoxi, carboxilo, carbonilo y amino, reaccionando entre sí, promoviendo una fuerte adhesión interfacial entre la superficie metálica y cada componente del recubrimiento con enlaces

covalentes, debido a la interacción entre las partes (fase orgánica, inorgánica y nanoestructura de carbono) (54). Estos enlaces químicos son de carácter primario (enlaces covalentes) y secundario (Van Der Waals y puentes de hidrógeno) (Ver Figura 48). Los primarios son los más fuertes y proporcionan una mayor estabilidad estructural y química al recubrimiento (87,153).

La evidencia de la formación de enlaces covalentes, se muestra en los resultados XPS mostrados en de las tablas 7 y 8, donde se evidencia un aumento considerable de enlaces entre C-N (amino, pirrólico y pirridínico) y enlaces entre Si-N en los recubrimientos reforzados con las estructuras de carbono nitrogenadas. y además, la formación de enlaces C-O-Si que pueden ser atribuidas a la formación de enlaces entre las fases orgánica e inorgánica.

Los resultados muestran que la incorporación de un grupos de funcionales nitrogenados, aumenta el número de enlaces covalentes que pueden formarse dentro del material, debido a que estos grupos son agentes nucleofílicos fuertes que reaccionan con los grupos epoxi de la resina (C-O-C) a través de una reacción de apertura de anillo y con los grupos hidroxilo formados en el silano (Si-OH) a partir de un intercambio nucleofílico (154). Los nitrógenos reaccionan y aumentan la probabilidad de formar más enlaces covalentes y se comprueba con el aumento de los enlaces entre C-N encontrados con los análisis de las medidas de XPS. En la Figura 46 se presenta un esquema con el que se pretende ilustrar lo anterior.

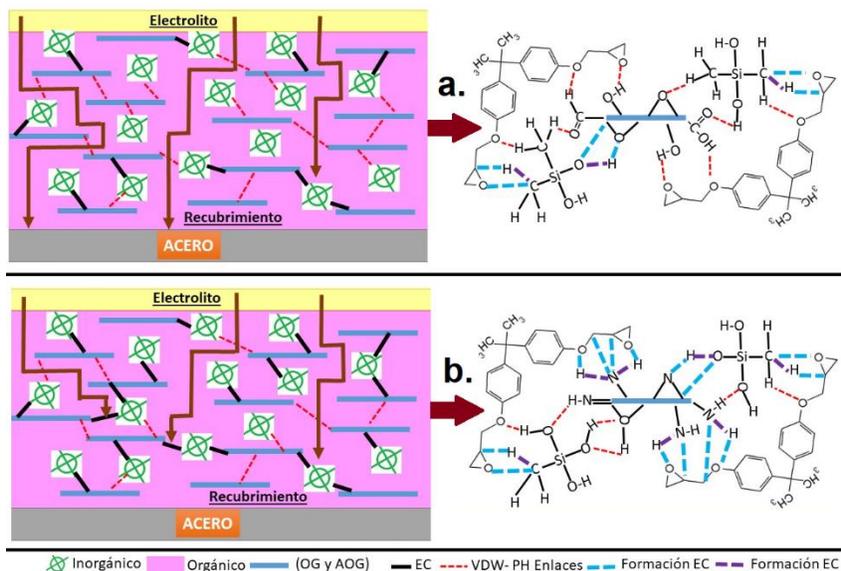


Figura 48. Representación esquemática de las posibles interacciones químicas entre orgánico, inorgánico y la nanoestructura con a) OG y b) AOG aplicados sobre la superficie del acero. Donde EC: enlaces covalentes, VDW: Van Der Waals y PH: Puentes de hidrógeno. En la parte inferior de las gráficas se esquematiza a que corresponde cada una de las líneas coloreadas y punteadas. A la derecha de cada símbolo se encuentra su equivalente explicación química.

El aumento en la resistencia química producto de la funcionalización de las estructuras de carbono (OGH→AOGF) se observa en los resultados de la EIS. Estos recubrimientos que poseen estructuras con grupos nitrogenados (HAOGF), muestran mayor protección a la corrosión, por encima de aquellas sin funcionalizar. Esta diferencia con y sin grupos nitrogenados se ilustra en la Figura 49, donde se muestra que la estructura con grupos nitrogenados, tiene mayor dispersión, sitios activos y probabilidad de formar enlaces primarios (covalentes). Estos enlaces primarios proporcionan mayor estabilidad química al recubrimiento y ayudan a restringir con mayor capacidad el paso de iones que aceleran los procesos de corrosión (65,87). Aunque para el HAOG no superó la capacidad anticorrosiva del HOG se concluye que, si mejora las propiedades anticorrosivas y estructurales del recubrimiento ya que, aunque el HOG posee una mayor capacidad anticorrosiva, su alta concentración de grupos oxigenados (OG) contribuyó a la aceleración en la gelación del recubrimiento, debido a que la resina posee características hidrófobas y el OG es hidrofílico. Además, estos grupos oxigenados fomentan la hidrólisis del sistema inorgánico lo que no favorece la homogenización o inclusión de dicha fase en la resina, perdiendo la impermeabilidad de los iones corrosivos con un mayor tiempo de contacto. Esto se ve por el color blancuzco que genera este tipo de reacciones y que se observa en la Figura 42. Esto genera capas más gruesas de recubrimiento implementando las mismas condiciones del recubrimiento por inmersión (Dip Coating) que se ve reflejado en un valor mayor a la transferencia de carga. De lo cual se puede decir que, la funcionalización con grupos nitrogenados mejora ostensiblemente la capacidad anticorrosiva del material, integración entre las fases, fluencia del recubrimiento, punto de gelación y capacidad anticorrosiva comparada con los demás materiales.

La resistencia a la corrosión es menor para los recubrimientos HOGF y HAOGF en comparación con aquellos con HOG y HAOG. Este comportamiento se atribuye a la disminución en el número de láminas presentes en el OGF y AOGF adicionado (ver Figura 49). Es decir, si aumenta el número de láminas ocasiona una disminución en la dispersión del OGF y el AOGF en el recubrimiento, debido a la aglomeración entre las estructuras.

Además, al tener mayor apilamiento y menor área superficial, la funcionalización se presenta en los bordes y superficies de las estructuras de carbono, lo que disminuye el área efectiva y por tanto hay menor probabilidad de enlace.

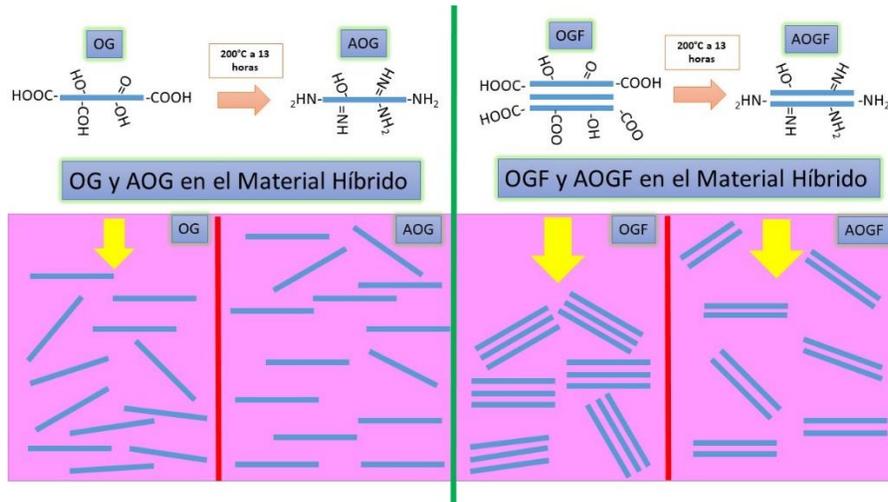


Figura 49. Representación esquemática de la estructura sugerida para cada material luego de la funcionalización y su comportamiento de la dispersión de cada nanoestructura sin y con grupos nitrogenados en el material híbrido. a) es la dispersión del OG y AOG en el híbrido y b) es la dispersión del OGF y AOGF en el híbrido.

En conclusión, las propiedades anticorrosivas del HAOGF y AOG son mayores que las de sus respectivos precursores sin funcionalizar (HOGF y OG) debido a que su capacidad de dispersión aumenta gracias a los grupos funcionales que insertan, pero el HAOGF al poseer estructuras de carbono con mayor número láminas de grafeno, genera una mayor densidad, lo que ocasiona precipitación y aglomeración dentro de la matriz por efecto de gravedad. Esto crea espacios en el recubrimiento que no poseen la misma dispersión ni el mismo carácter protector que las demás estructuras. Por tal motivo el OG y AOG poseen un mejor comportamiento anticorrosivo dentro de la matriz híbrida desarrollada (65,131).

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

Se logró desarrollar un nuevo proceso de síntesis, con el fin de obtener de manera óptima estructuras de carbono como el óxido de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. El proceso de oxidación desarrollado es menos peligroso debido a que se eliminaron agentes oxidantes tradicionales empleados en el método de Hummers, como el nitrato de sodio (NaNO_3). Se evaluó la capacidad del NH_4OH para eliminar los grupos funcionales y funcionalizar la estructura del material. Se obtuvo una reducción del material que alcanzó una relación atómica de C/O de 4.27 similar a la obtenida en procesos de reducción del OG con hidracina. Además, se obtuvieron trazas de enlaces N-C, principalmente a partir del nitrógeno grafitico formado durante el proceso. El material obtenido tiene un espesor de 3 nm que corresponde aproximadamente de cuatro a diez capas de grafeno según los resultados de AFM y de la literatura que estiman en promedio que una sola lámina de OG se encuentra con un espesor entre 0.6 nm y 1 nm. En resumen, el método propuesto contribuye a (1) reducir los productos de desecho tóxicos y peligrosos; (2) reducir el tiempo de oxidación; (3) eliminar grupos funcionales de GO; (4) simplificar el proceso de exfoliación y finalmente (5) reducir el costo del proceso mediante el uso de reactivos comunes y económicos.

Se desarrollaron diferentes tipos de recubrimientos basados en diferentes estructuras de carbono suspendidas en una matriz híbrida. Se encontró que funcionalizar las

nanoestructuras de carbono con grupos nitrogenados mejoró su interacción con la matriz híbrida, debido a la formación de enlaces covalentes. El deterioro del recubrimiento como resultado de la difusión del electrolito en la matriz del revestimiento disminuyó significativamente. La funcionalización de las estructuras carbonosas aumentó la resistencia iónica del recubrimiento híbrido, al impedir la difusión de iones OH^- , Cl^- y HSO_4^- evitando reacciones del metal con dichos iones. Se desarrolló un recubrimiento con alta capacidad anticorrosiva, con una mejora con respecto a sus componentes base (DGEBA) desde un 50% hasta más de un 90%, además se desarrolló un proceso de síntesis y concentración entre cada uno de los componentes implicados de los recubrimientos, que lo proyectan como un material útil para la aplicación en procesos industriales.

En relación con posibles perspectivas de esta investigación doctoral, se podría mencionar varios caminos para posteriores investigaciones. Dentro de los procesos de síntesis desarrollados, se deja un margen interesante para avanzar en la evaluación y la obtención directa del rOG con relaciones atómicas de C/O mayores a 5, ya que, aunque se pudo determinar un punto de partida importante relacionado con la concentración de los agentes oxidantes, se deja la posibilidad de mejorar el proceso y optimizar cada uno de los parámetros con el fin de reducir costos y mejorar la calidad del producto. Un punto a mejorar es el tiempo de oxidación, concentración de agentes oxidantes y relación agente oxidante grafito.

Partiendo de los resultados obtenidos con los recubrimientos se evidencia que aún se puede mejorar, no solo el efecto anticorrosivo empleando las nanoestructuras funcionalizadas con aminas, sino también los parámetros de cada uno de los compuestos de los recubrimientos. Es decir, se puede realizar un proceso de optimización empleando TGA y otras técnicas para evaluar las propiedades del híbrido, ya que un punto trascendente en la síntesis de estos materiales es la mejora en la temperatura de transición vítrea, algo que fomentaría aún más la aplicación de estos materiales en la industria. Y así mejorar las concentraciones de la fase orgánica e inorgánica que se están trabajando hasta el momento.

Otro punto a evaluar sería la interacción de los recubrimientos con otros ambientes corrosivos, por ejemplo, corrosión atmosférica en ambientes costeros, corrosión atmosférica en ambientes industriales, corrosión a la intemperie con altas dosis de radiación

ultravioleta, entre otros. Con el fin de encontrar con mayor certeza las debilidades estructurales del material.

En términos de nanoestructura, se evidenció claramente que la funcionalización ayuda a estabilizar el material, pero los resultados obtenidos se pueden mejorar, ya que no se pudo encontrar una forma óptima para la introducción del OG a la matriz híbrida, lo que posibilita implementar y desarrollar mejores técnicas de inserción de este material que mejoren los resultados de las velocidades de corrosión obtenidas.

Se comprobó su influencia contra la corrosión de las nanoestructuras como aditivos, pero sería interesante no solo evaluar con una funcionalización con aminas sino con otros grupos funcionales y comparar cual sería el más eficiente mejor en términos económicos e industriales.

REFERENCIAS

1. Kutz M. Handbook of environmental degradation of materials. William An. William Andrew I, editor. New York: William Andrew Publishing; 2005. 611 p.
2. Castañeda E. ESTUDIO SOBRE LA INFLUENCIA DEL CROMO EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS PATINABLES [Internet]. Universidad Nacional de Colombia; 2009. Available from: <http://www.bdigital.unal.edu.co/2228/1/43592580.20091.pdf>
3. Tamura H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel. Corros Sci [Internet]. 2008 Jul [cited 2014 Nov 30];50(7):1872–83. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X0800156X>
4. Association WS. Top steel producing companies 2013 [Internet]. [cited 2014 Nov 30]. Available from: <http://www.worldsteel.org/statistics/top-producers.html>
5. Amin M a., Ibrahim MM. Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative. Corros Sci [Internet]. 2011 Mar [cited 2014 Oct 23];53(3):873–85. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X10005445>
6. Melchers RE. Effect on marine immersion corrosion of carbon content of low alloy steels. Corros Sci [Internet]. 2003 Nov [cited 2014 Oct 23];45(11):2609–25. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X03000684>
7. Sreevatsa S. Carbon Nanotube Electronic Structures As Anti-Corrosion Coatings [Internet]. New Jersey Institute of Technology; 2009. Available from:

<http://archives.njit.edu/vol01/etd/2000s/2009/njit-etd2009-078/njit-etd2009-078.pdf>

8. Voevodin NN, Kurdziel JW, Mantz R. Corrosion protection for aerospace aluminum alloys by Modified Self-assembled Nanophase Particle (MSNAP) sol-gel. *Surf Coatings Technol* [Internet]. 2006 Oct [cited 2014 Oct 23];201(3–4):1080–4. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206000818>
9. Kousalya AS, Kumar A, Paul R, Zemlyanov D, Fisher TS. Graphene: An effective oxidation barrier coating for liquid and two-phase cooling systems. *Corros Sci* [Internet]. 2013 Apr [cited 2014 Oct 23];69:5–10. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X12006245>
10. Krishnamoorthy K, Jeyasubramanian K, Premanathan M, Subbiah G, Shin HS, Kim SJ. Graphene oxide nanopaint. *Carbon N Y* [Internet]. 2014;72:328–37. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622314001407>
11. Kirkland NT, Schiller T, Medhekar N, Birbilis N. Exploring graphene as a corrosion protection barrier. *Corros Sci* [Internet]. 2012 Mar [cited 2014 Jul 28];56:1–4. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X11006421>
12. Terrones M, Botello-Méndez AR, Campos-Delgado J, López-Urías F, Vega-Cantú YI, Rodríguez-Macías FJ, et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* [Internet]. 2010 Aug [cited 2014 Jul 18];5(4):351–72. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013210000848>
13. Li F, Jiang X, Zhao J, Zhang S. Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy* [Internet]. 2015;16:488–515. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285515003079>
14. Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*. 2008;8(1):323–7.
15. Yin Z, Wu S, Zhou X, Huang X, Zhang Q, Boey F, et al. Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells. *Small*. 2010;6(2):307–12.
16. Xu J, Wang K, Zu S-Z, Han B-H, Wei Z. Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage. *ACS Nano* [Internet]. 2010;4(9):5019–26. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1006539>
17. Yoo EJ, Kim J, Hosono E, Zhou HS, Kudo T, Honma I. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett*. 2008;8(8):2277–82.
18. Pyun J. Graphene oxide as catalyst: Application of carbon materials beyond nanotechnology. *Angew Chemie - Int Ed*. 2011;50(1):46–8.

19. Yang Z, Yao Z, Li G, Fang G, Nie H, Liu Z, et al. Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for. *ACS Nano*. 2012;6(1):205–11.
20. Wang Y, Li Z, Wang J, Li J, Lin Y. Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends Biotechnol* [Internet]. 2011;29(5):205–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.01.008>
21. Y. Su, V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim RRN. Impermeable Barrier Films and Protective Coatings Based on Reduced Graphene Oxide. *arXiv Prepr arXiv ...* [Internet]. 2014 [cited 2014 Oct 30];1–10. Available from: <http://arxiv.org/abs/1405.2360>
22. Pinto AM, Cabral J, Tanaka DAP. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly (lactic acid) films and Fern ao. 2012;(February).
23. Merhari L. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology [Internet]. Merhari L, editor. Limoges: Springer, Boston, MA; 2009. 840 p. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-30428-1>
24. Fink JK, William A. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. A Concise Guide to Industrial Polymers [Internet]. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. 2013. Available from: [https://books.google.com.mx/books?id=T2C3diHrnFgC&printsec=frontcover&dq=Johannes+Karl+Fink.+Reactive+Polymers+Fundamentals+and+Applications.+A+Concise+Guide+to+Industrial+Polymers-William+Andrew+\(2013\)&hl=es-419&sa=X&ei=2a5HVe-6FYLAsAXZz4D4AQ&ved=0CBsQ6A](https://books.google.com.mx/books?id=T2C3diHrnFgC&printsec=frontcover&dq=Johannes+Karl+Fink.+Reactive+Polymers+Fundamentals+and+Applications.+A+Concise+Guide+to+Industrial+Polymers-William+Andrew+(2013)&hl=es-419&sa=X&ei=2a5HVe-6FYLAsAXZz4D4AQ&ved=0CBsQ6A)
25. Xue Y, Liu Y, Lu F, Qu J, Chen H, Dai L. Functionalization of graphene oxide with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) for multifunctional applications. *J Phys Chem Lett*. 2012;3(12):1607–12.
26. Chou TP, Chandrasekaran C, Limmer SJ, Seraji S, Wu Y. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. 2001;290.
27. Boukhvalov DW, Katsnelson MI. Modeling of graphite oxide. *J Am Chem Soc*. 2008;130(32):10697–701.
28. Priya Johari VBS. Modulating Optical Properties of Graphene Oxide: Role of Prominent. 2011;(9):7640–7.
29. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2010;39(1):228–40. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20023850>
30. Brodie B. On the atomic weight of graphite. *Philos Trans R Soc ...* [Internet]. 1859 [cited 2014 Dec 1];(January):249–59. Available from: <http://www.jstor.org/stable/108699>

31. Alba A. Electric field effect in atomically thin carbon films. 1999;1906(1):666–70.
32. Gao W. Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications. Gao W, editor. Los Alamos: Springer; 2015. 154 p.
33. Ji S, Min BK, Kim SK, Myung S, Kang M, Shin H-S, et al. Work function engineering of graphene oxide via covalent functionalization for organic field-effect transistors. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2017;419:252–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.028>
34. Hou C-C, Brahma S, Weng S-C, Chang C-C, Huang J-L. Facile, low temperature synthesis of SnO₂/reduced graphene oxide nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2017;413. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.007>
35. Zhang L, Liang J, Huang Y, Ma Y, Wang Y, Chen Y. Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon N Y* [Internet]. 2009 Nov [cited 2014 Dec 13];47(14):3365–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309004667>
36. Hu X, Yu Y, Wang Y, Zhou J, Song L. Separating nano graphene oxide from the residual strong-acid filtrate of the modified Hummers method with alkaline solution. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2015;329:83–6. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214028360>
37. Marcano DC, Kosynkin D V., Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010;4(8):4806–14.
38. Dimiev AM, Tour JM. Mechanism of Graphene Oxide formation. *ACS Nano*. 2014;8(3):3060–8.
39. Pei S, Cheng HM. The reduction of graphene oxide. *Carbon N Y* [Internet]. 2012;50(9):3210–28. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
40. Park S, An J, Potts JR, Velamakanni A, Murali S, Ruoff RS. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N Y* [Internet]. 2011;49(9):3019–23. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.071>
41. Qiu L, Zhang H, Wang W, Chen Y, Wang R. Effects of hydrazine hydrate treatment on the performance of reduced graphene oxide film as counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2014;319:339–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.133>
42. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N Y*. 2007;45(7):1558–65.
43. Choudhary G, H li, S D, C K. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR HYDRAZINES. Atlanta: US Department of Health and Human Services Public Health Service Agency

for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); 1997. p. 224.

44. Botas C, Álvarez P, Blanco C, Gutiérrez MD, Ares P, Zamani R, et al. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Adv.* 2012;2(25):9643.
45. Chen J, Yao B, Li C, Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon N Y [Internet]*. 2013 Nov [cited 2014 Jul 19];64(1):225–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622313006891>
46. William S. Hummers J, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc.* 1958;80(1937):1339.
47. Sorokina NE, Khaskov M a., Avdeev V V., Nikol'skaya I V. Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO₄. *Russ J Gen Chem.* 2005;75(2):162–8.
48. Dubin S, Gilje S, Wang K, Tung VC, Cha K, Hall AS, et al. A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents. *ACS Nano.* 2010;4(7):3845–52.
49. Kwon J, Lee B. Bisphenol A Adsorption Using Reduced Graphene Oxide Prepared by Physical and Chemical Reduction Methods. *Chem Eng Res Des [Internet]*. 2015; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876215003597>
50. Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater [Internet]*. 2010 Sep 15 [cited 2014 Jul 14];22(35):3906–24. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20706983>
51. Ponyrko S, Kobera L, Brus J, Matějka L. Epoxy-silica hybrids by nonaqueous sol-gel process. *Polym (United Kingdom).* 2013;54(23):6271–82.
52. Ibeh CC. Handbook of Thermoset Plastics. *Handb Thermoset Plast [Internet]*. 1999;23–71. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514213500059>
53. Bakhshandeh E, Jannesari A, Ranjbar Z, Sobhani S, Saeb MR. Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy–silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data. *Prog Org Coatings [Internet]*. 2014 Jul [cited 2014 Nov 14];77(7):1169–83. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944014001222>
54. Figueira RB, Silva CJR, Pereira E V. Organic – inorganic hybrid sol – gel coatings for metal corrosion protection : a review of recent progress. 2014;
55. Kelly RG, Scully JR, Shoemith DW, Buchheit RG. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering [Internet]*. Vol. 18, World Wide Web Internet And Web Information Systems. 2003. 426 p. Available from: <http://books.google.com/books?id=HQqXJuJXeVMC>

56. Kimura M, Kihira H. Nanoscopic Mechanism of Protective-Rusts Formation on Weathering Steel Surfaces. Film [Internet]. 2004;(91):86–90. Available from: <http://www.nssmc.com/en/tech/report/nsc/pdf/n9117.pdf>
57. Desimoni J, Cabrera AF, Stewart SJ, Mercader RC, Saragovi C, Ramos CP, et al. Eleventh Latin American conference on the applications of the Mössbauer effect, LACAME 2008, La Plata, Argentina, 9–14 November 2008. *Hyperfine Interact.* 2010;195(1–3):1–2.
58. Blustein G, Romagnoli R, Jaén J a., Di Sarli a. R, del Amo B. Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* [Internet]. 2006 Nov [cited 2014 Oct 28];290(1–3):7–18. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775706003426>
59. Song N, Liu H, Yuan Y, Li X, Fang J. Fabrication and Corrosion Resistance of SiC-coated Multi-walled Carbon Nanotubes. *J Mater Sci Technol* [Internet]. 2013 Dec [cited 2014 Nov 30];29(12):1146–50. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030213002338>
60. Richard Prabakar SJ, Hwang Y-H, Bae EG, Lee DK, Pyo M. Graphene oxide as a corrosion inhibitor for the aluminum current collector in lithium ion batteries. *Carbon N Y* [Internet]. 2013 Feb [cited 2014 Oct 23];52:128–36. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622312007506>
61. Hashempour M, Vincenzo A, Zhao F, Bestetti M. Effects of CVD direct growth of carbon nanotubes and nanofibers on microstructure and electrochemical corrosion behavior of 316 stainless steel. *Mater Charact* [Internet]. 2014 Jun [cited 2014 Nov 27];92:64–76. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580314000783>
62. Nayak PK, Hsu C-J, Wang S-C, Sung JC, Huang J-L. Graphene coated Ni films: A protective coating. *Thin Solid Films* [Internet]. 2013 Feb [cited 2014 Oct 27];529:312–6. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609012003537>
63. Chen S, Brown L, Levendorf M, Cai W, Ju S, Edgeworth J, et al. Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu / Ni Alloy. 2011;(2):1321–7.
64. Singh Raman RK, Chakraborty Banerjee P, Lobo DE, Gullapalli H, Sumandasa M, Kumar A, et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating. *Carbon N Y* [Internet]. 2012 Sep [cited 2014 Dec 2];50(11):4040–5. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622312003636>
65. Ramezanzadeh B, Niroumandrad S, Ahmadi A, Mahdavian M, Mohamadzadeh Moghadam MH. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide. *Corros Sci.* 2016;103:283–304.
66. Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 1st ed. Sons JW&, editor. John Wiley & Sons; 2004. 208 p.

67. Krishnamoorthy K, Mohan R, Kim SJ. Graphene oxide as a photocatalytic material. *Appl Phys Lett*. 2011;98(24):2013–6.
68. Guerrero-Contreras J, Caballero-Briones F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2015;153:209–20. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058415000061>
69. Ewen S, Dent G. *Modern Raman spectroscopy. A practical approach* [Internet]. Vol. 36, *Journal of Raman Spectroscopy*. Chichester, West Sussex: John Wiley and Sons Ltd; 2005. 835–835 p. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1320>
70. Bokobza L, Bruneel J-L, Couzi M. Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black. *Chem Phys Lett* [Internet]. 2013 Dec [cited 2014 Sep 12];590:153–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261413013511>
71. Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 2015;7(11):4598–810.
72. King AAK, Davies BR, Noorbehesht N, Newman P, Church TL, Harris AT, et al. A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives. *Sci Rep* [Internet]. 2016;6:1–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep19491>
73. Shao G, Lu Y, Wu F, Yang C, Zeng F, Wu Q. Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation. *J Mater Sci*. 2012;47(10):4400–9.
74. Syama S, Cherian RS, Poulouse AC, Maekawa T, Sakthikumar D, Mohanan P V. Synthesis and characterization of pegylated reduced graphene oxide : Determination of toxicity using bone marrow arrow mesenchymal stem cells. *J Appl Chem Sci Int*. 2015;(October):1–11.
75. Wagner JM. *X-Ray photoelectron Spectroscopy*. Wagner JM, editor. New York: Nova Science Publishers; 2011. 290 p.
76. Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B, Zemek J, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J Electron Spectros Relat Phenomena* [Internet]. 2014;195:145–54. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
77. Levy RA. *Microelectronic Materials and Processes*. 1989. 1000 p.
78. Martinez Orellana A. *Microanálisis Por Dispersión De Energías De Rayos-X (Xeds). Conceptos básicos*. Serv Microsc Electrónica SCAI Univ Málaga. 2010;1–11.
79. Loryuenyong V, Totepvimarn K, Eimburanaprat P, Boonchompoo W, Buasri A. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Adv Mater Sci Eng*. 2013;2013.

80. Dubey SP, Nguyen TTM, Kwon Y-N, Lee C. Synthesis and characterization of metal-doped reduced graphene oxide composites, and their application in removal of Escherichia coli, arsenic and 4-nitrophenol. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2015;29:4–10. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X15001343>
81. Eaton P, West P. *Atomic Force Microscopy*. OXFORD. New York: Oxford University Press; 2010. 257 p.
82. Betancur AF, Ornelas-Soto N, Garay-Tapia AM, Pérez FR, Salazar Á, García AG. A general strategy for direct synthesis of reduced graphene oxide by chemical exfoliation of graphite. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2018;218:51–61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.07.019>
83. Guinebretière R. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. 2010. 384 p.
84. Ángel Manzuelas E. *CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE HETEROESTRUCTURAS DE SEMICONDUCTORES III-V: APLICACIÓN AL DISEÑO DE SUPERREDES TENSADAS PARA EPITAXIAS DE Ga As – Si*. Madrid; 2002.
85. He BB. *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. WILEY. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2009. 443 p.
86. Vázquez Gutiérrez JL. *EMPLEO DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES. APLICACIÓN A UNA ALEACIÓN BIOMÉDICA DE Co-Cr-Mo*. Universidad Politécnica de Valencia; 2007.
87. Ramezanzadeh B, Ahmadi A, Mahdavian M. 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. *Corros Sci* [Internet]. 2016;109:182–205. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.004>
88. Rao CNR, Sood a. K, Subrahmanyam KS, Govindaraj a. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew Chemie - Int Ed*. 2009;48(42):7752–77.
89. Zhang C, Lv W, Xie X, Tang D, Liu C, Yang Q-H. Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production. *Carbon N Y* [Internet]. 2013 Oct [cited 2015 Jan 8];62(22):11–24. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622313004545>
90. Zhang C, Hao R, Liao H, Hou Y. Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction. *Nano Energy* [Internet]. 2013;2(1):88–97. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.021>

91. Pourhashem S, Vaezi MR, Rashidi A, Bagherzadeh MR. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. *Corros Sci* [Internet]. 2016; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>
92. Aperador W, Delgado A, Vera E. Monitoreo mediante EIS del acero embebido en un concreto de escoria activada alcalinamente expuesto a carbonatación EIS monitoring of embedded steel in alkali activated concrete exposed to carbonation. 2011;26(Shi 1996):81–94.
93. CUSTODIO OM. ANALISIS DEL DETERIORO POR CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA EN UN ACERO DE BAJO CARBONO. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO; 2006.
94. STERN M, GEARY AL. Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *J Electrochem Soc*. 1957;104(1):56–63.
95. Arenas MF, Reddy RG. Corrosion of steel in ionic liquids. *J Min Metall Sect B Metall* [Internet]. 2003;39(1–2):81–91. Available from: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1450-53390302081A>
96. Albéniz JAGJ, Feliu S. Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte. 10(c):10–7.
97. Instrumentation PR. Linear Polarization Resistance and Corrosion Rate [Internet]. Vol. 10086, <https://www.pineresearch.com/shop/documentation-index/>. 2016 [cited 2019 Feb 17]. p. 1–14. Available from: <https://www.pineresearch.com/shop/documentation-index/>
98. Rozhkov AV, Giavaras G, Bliokh YP, Freilikher V, Nori F. Electronic properties of mesoscopic graphene structures: Charge confinement and control of spin and charge transport. *Phys Rep* [Internet]. 2011 Jun [cited 2014 Oct 27];503(2–3):77–114. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370157311000469>
99. Zhuo Q, Zhang Y, Du Q, Yan C. Facile reduction of graphene oxide at room temperature by ammonia borane via salting out effect. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2015;457:243–7. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979715300485>
100. Fan Z, Kai W, Yan J, Wei T, Zhi L, Feng J, et al. Facile Synthesis of Graphene Nanosheets via Fe Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. 2011;5(1):191–8.
101. Drewniak S, Muzyka R, Stolarczyk A, Pustelny T, Kotyczka-Morańska M, Setkiewicz M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors* [Internet]. 2016;16(1):103. Available from: <http://www.mdpi.com/1424-8220/16/1/103>
102. Ren PG, Yan DX, Ji X, Chen T, Li ZM. Temperature dependence of grapheme oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology*. 2011;22(5).

103. Zhou X, Zheng J, Wu H, Yang H, Zhang J, Guo S. Reducing graphene oxide via hydroxylamine: A simple and efficient route to graphene. *J Phys Chem C*. 2011;115(24):11957–61.
104. Muthoosamy K, Geetha Bai R, Abubakar IB, Sudheer SM, Lim HN, Loh HS, et al. Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy. *Int J Nanomedicine*. 2015;10:1505–19.
105. Wahlqvist M, Shchukarev A. XPS spectra and electronic structure of Group IA sulfates. *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 2007;156–158:310–4.
106. Susi T, Pichler T, Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *Beilstein J Nanotechnol*. 2015;6(1):177–92.
107. Luo W, Doh WH, Law YT, Aweke F, Ksiazek-sobieszek A, Sobieszek A, et al. Single-Layer Graphene as an Effective Mediator of the Metal – Support Interaction. 2014;
108. Ma J, Ping D, Dong X. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review. *Membranes (Basel)*. 2017;7(3).
109. Wu N, She X, Yang D, Wu X, Su F, Chen Y. Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite. 2007;(207890):282–3. Available from: <http://books.google.com/?id=IByCsIty2oUC&pg=PT287>
110. Kumar N, Das S, Bernhard C, Varma GD. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. *Supercond Sci Technol* [Internet]. 2013;26(9):095008. Available from: <http://stacks.iop.org/0953-2048/26/i=9/a=095008?key=crossref.67f7b43c79eed12f6459e2f4bf063021>
111. Huang Z, Wang S, Wang J, Yu Y, Wen J, Li R. Exfoliation-restacking synthesis of coal-layered double hydroxide nanosheets/reduced graphene oxide composite for high performance supercapacitors. *Electrochim Acta* [Internet]. 2015 Jan [cited 2014 Dec 16];152:117–25. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468614022932>
112. Kaniyoor A, Jafri RI, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor. 2009;382–6.
113. Shin Y-R, Jung S-M, Jeon I-Y, Baek J-B. The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid/sulfuric acid mixture. *Carbon N Y* [Internet]. 2013;52:493–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622312008147>
114. Marshall MW, Popa-Nita S, Shapter JG. Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process. *Carbon N Y* [Internet]. 2006;44(7):1137–41. Available from:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622305006883>

115. Feng H, Cheng R, Zhao X, Duan X, Li J. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nat Commun* [Internet]. 2013;4:1539. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23443567>
116. Muzyka R, Kwoka M, Smędowski Ł, Dí N, Gryglewicz G. Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. 2017;32(1):1–5.
117. Dimiev AM, Bachilo SM, Saito R, Tour JM. Reversible formation of ammonium persulfate/sulfuric acid graphite intercalation compounds and their peculiar Raman spectra. *ACS Nano*. 2012;6(9):7842–9.
118. He W, Zhu L, Chen H, Nan H, Li W, Liu H, et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide as a corrosion inhibitor for sintered NdFeB. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2013 Aug [cited 2014 Oct 23];279:416–23. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213008490>
119. Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, Zhou Y, Luo Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon N Y*. 2007;45(8):1686–95.
120. Kovtyukhova NI, Wang Y, Berkdemir A, Cruz-Silva R, Terrones M, Crespi VH, et al. Non-oxidative intercalation and exfoliation of graphite by Brønsted acids. *Nat Chem* [Internet]. 2014;6(11):957–63. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25343599>
121. Yuan NY, Ma FF, Fan Y, Liu YB, Ding JN. High conductive ethylene vinyl acetate composites filled with reduced graphene oxide and polyaniline. *Compos Part A Appl Sci Manuf* [Internet]. 2012 Dec [cited 2014 Oct 23];43(12):2183–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X12001753>
122. Qiao X, Liao S, You C, Chen R. Phosphorus and Nitrogen Dual Doped and Simultaneously Reduced Graphene Oxide with High Surface Area as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *Catalysts* [Internet]. 2015;5(2):981–91. Available from: <http://www.mdpi.com/2073-4344/5/2/981/>
123. Shalaby A, Nihtianova D, Markov P, Staneva AD. Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulg Chem Commun*. 2015;47(1):291–5.
124. Xu X, Wu T, Xia F, Li Y, Zhang C, Zhang L, et al. Redox reaction between graphene oxide and in powder to prepare In₂O₃/reduced graphene oxide hybrids for supercapacitors. *J Power Sources*. 2014;266(October 2014):282–90.
125. Kumar KS, Pittala S, Sanyadanam S, Paik P. A new single/few-layered graphene oxide with a high dielectric constant of 10⁶: contribution of defects and functional groups. *RSC Adv* [Internet]. 2015;5(19):14768–79. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA10800K>

126. Wu T, Wang X, Qiu H, Gao J, Wang W, Liu Y. Graphene oxide reduced and modified by soft nanoparticles and its catalysis of the Knoevenagel condensation. *J Mater Chem* [Internet]. 2012;22(11):4772. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm15311d>
127. Wei G, Yu J, Gu M, Ai X, Xu X, Tang TB. Dielectric relaxation characteristics of chemically reduced graphite oxide. *Carbon N Y* [Internet]. 2015;95:374–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622315301500>
128. Quadros PA, Oliveira NMC, Baptista CMSG. Benzene nitration: Validation of heterogeneous reaction models. *Chem Eng Sci*. 2004;59(22–23):5449–54.
129. Kevrekidis PG. Multipulses in discrete Hamiltonian nonlinear systems. *Phys Rev E - Stat Physics, Plasmas, Fluids, Relat Interdiscip Top*. 2001;64(2):5.
130. Devaraju S, Vengatesan MR, Selvi M, Song JK, Alagar M. Hyperbranched polysiloxane-based diglycidyl ether of bisphenol a epoxy composite for low k dielectric application. *Polym Compos*. 2013;34(6):904–11.
131. Pourhashem S, Reza M, Rashidi A. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. *Eval Program Plann* [Internet]. 2017;115:78–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>
132. Lyon RE, Chike KE, Angel SM. In Situ Cure Monitoring of Epoxy Resins Using Fiber-optic Raman Spectroscopy. *J Appl Polym Sci*. 1994;53:1805–12.
133. Serra A, Ramis X, Fernández-Francos X. Epoxy Sol-Gel Hybrid Thermosets. *Coatings* [Internet]. 2016;6(1):8. Available from: <http://www.mdpi.com/2079-6412/6/1/8>
134. Vargas-hernández C. Caracterización de los monómeros DGEBA y TMAB , y seguimiento de la reacción de entrecruzamiento por espectroscopia Raman Characterization of DGEBA and TMAB monomers , and monitoring the cross linking reaction by Raman spectroscopy. 2013;21:414–23.
135. Constantin F, Gârea S a., Iovu H. The influence of organic substituents of polyhedral oligomeric silsesquioxane on the properties of epoxy-based hybrid nanomaterials. *Compos Part B Eng* [Internet]. 2013;44(1):558–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.036>
136. Malard LM, Pimenta M a., Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep* [Internet]. 2009;473(5–6):51–87. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
137. Ferrari AC. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun*. 2007;143(1–2):47–57.

138. Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* 2008;8(1):36–41.
139. Yang SY, Liu L, Jia ZX, Fu WW, Jia DM, Luo YF. Study on the structure-properties relationship of natural rubber/SiO₂composites modified by a novel multi-functional rubber agent. *Express Polym Lett.* 2014;8(6):425–35.
140. Khelifa F, Druart M-E, Habibi Y, Bénard F, Leclère P, Olivier M, et al. Sol–gel incorporation of silica nanofillers for tuning the anti-corrosion protection of acrylate-based coatings. *Prog Org Coatings* [Internet]. 2013 May [cited 2014 Oct 23];76(5):900–11. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944013000295>
141. Wan YJ, Tang LC, Gong LX, Yan D, Li YB, Wu L Bin, et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon N Y* [Internet]. 2014;69:467–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.050>
142. Chruściel JJ, Leśniak E. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Prog Polym Sci* [Internet]. 2014;41:67–121. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967001400094X>
143. Khenfouch M, Buttner U, Baïtoul M, Maaza M. Synthesis and Characterization of Mass Produced High Quality Few Layered Graphene Sheets via a Chemical Method. *Graphene* [Internet]. 2014;(3):7–13. Available from: http://file.scirp.org/Html/1-2690025_45013.htm
144. Liu Y, Xue JS, Zheng T, Dahn JR. Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins. *Carbon N Y.* 1996;34(2):193–200.
145. Wang H, Liu Y, Li M, Huang H, Xu HM, Hong RJ, et al. Multifunctional TiO₂nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. *Optoelectron Adv Mater Rapid Commun.* 2010;4(8):1166–9.
146. Abdullah SI, Ansari MNM. Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites. *HBRC J* [Internet]. 2015;11(2):151–6. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S168740481400042X>
147. Ayyavu C, Mohandas M, Kannaiyan D, Alagar M. Thermal, electrical and morphological properties of DGEBA/DDM and TGDDM/DDM epoxies modified by a flexible diepoxide and octaphenylamine-POSS. *J Reinf Plast Compos* [Internet]. 2013;32(May 2013):602–11. Available from: <http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0731684413479838?journalCode=jrpa>
148. Miranda DA, Fajardo S, Jaimes SA, Bastidas JM. Monitoring steel microbiologically induced corrosion using a new electrochemical cell. *Mater Corros.* 2015;66(5):465–71.

149. Manohar AK, Bretschger O, Nealon KH, Mansfeld F. The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*. 2008;72(2):149–54.
150. Miranda DA, Jaimes SA, Bastidas JM. Assessment of carbon steel microbiologically induced corrosion by electrical impedance spectroscopy. *J Solid State Electrochem*. 2014;18(2):389–98.
151. M.M. El-Naggar. Effects of Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ anions on the anodic behavior of carbon steel in deaerated 0.50 M NaHCO₃ solutions. *Appl Surf Sci*. 2005;252(3):6179–94.
152. Asadi N, Naderi R, Saremi M, Arman SY, Fedel M, Deflorian F. Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol – gel coating. 2014;329–38.
153. Dusek K, Plegtil J, Lednickij F. Formation and structure of the epoxy-silica Hybrids. 1998;40:171–81.
154. McCoy JD, Ancipink WB, Clarkson CM, Kropka JM, Celina MC, Giron NH, et al. Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. *Polym (United Kingdom)* [Internet]. 2016;105:243–54. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.028>
155. Hofmann U, Holst R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft (A B Ser)* [Internet]. 1939;72(4):754–71. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/cber.19390720417>
156. Ruess G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie*. 1947;76(3–5):381–417.
157. Dreyer DR. The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide Reduct Recipes, Spectrosc Appl*. 2015;61–95.
158. Sahn V. and Kohn-Sham Density Functional Theory. 2004;
159. Duong DL, Kim G, Jeong H-K, Lee YH. Breaking AB stacking order in graphite oxide: ab initio approach. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2010 Feb 21 [cited 2014 Oct 23];12(7):1595–9. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20126775>
160. Hernández Rosas JJ, Ramírez Gutiérrez RE, Escobedo-Morales a, Chigo Anota E. First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphene, graphane, and graphene oxide. *J Mol Model* [Internet]. 2011 May [cited 2014 Oct 23];17(5):1133–9. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20680365>
161. Rasuli R, Irajizad A. Density functional theory prediction for oxidation and exfoliation of graphite to graphene. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2010 Oct [cited 2014 Oct 23];256(24):7596–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210008147>

162. Loh KP, Bao Q, Eda G, Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat Chem* [Internet]. 2010;2(12):1015–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.907>
163. Li JL, Kudin KN, McAllister MJ, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials. *Phys Rev Lett*. 2006;96(17):5–8.
164. Von G. Ruess. U b e r d a s G r a p h i t o x y h y d r o x y d (G r a p h i t o x y d) . *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1947;9:381–417.
165. Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J Phys Chem B* [Internet]. 1998;102(23):4477–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/jp9731821>
166. Ashutosh Tiwari MS. *Graphene Materials Fundamentals and Emerging Applications*. Tiwari DA, editor. Scrivener Publishing. Canada: John Wiley & Sons, Inc. and Scrivener Publishing LLC; 2015. 424 p.
167. Nasehnia F, Mohammadpour Lima S, Seifi M, Mehran E. First principles study on optical response of graphene oxides: From reduced graphene oxide to the fully oxidized surface. *Comput Mater Sci* [Internet]. 2016;114:112–20. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025615007867>
168. Zhou S, Bongiorno A. Origin of the chemical and kinetic stability of graphene oxide. *Sci Rep* [Internet]. 2013;3:2484. Available from: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3748429&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>
169. Yan JA, Chou MY. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2010;82(12):21–4.
170. VASP. The Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [Internet]. [cited 2014 Oct 31]. Available from: <http://www.vasp.at/>
171. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, of Physics D, Quantum Theory Group Tulane University NOL 70118 J. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* [Internet]. 1996;77(18):3865–8. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10062328%5Cnhttp://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865%5Cnhttp://link.aps.org/abstract/PRL/v77/p3865>
172. Moon HS, Lee JH, Kwon S, Kim IT, Lee SG. Mechanisms of Na adsorption on graphene and graphene oxide: density functional theory approach. *Carbon Lett* [Internet]. 2015;16(2):116–20. Available from: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=HGTSB6&py=2015&vnc=v16n2&sp=116>
173. Qu LH, Zhang JM, Xu KW, Ji V. A first-principles study on uniaxial strain effects of nonplanar oxygen-functionalized armchair graphene nanoribbons. *J Alloys Compd*

APENDICE 1: TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

A. Cálculos de Primeros Principios del Óxido de Grafeno

Dentro del presente trabajo se realizó una exploración sobre las posibles estructuras del OG que más se podrían formar después de su síntesis química. Esto se llevó a cabo teóricamente empleando cálculos de primeros principios, los cuales en esencia dan una aproximación de cómo podría comportarse un sistema periódico como la lámina de grafeno al interactuar con otras moléculas y átomos para formar la estructura de OG.

I. Antecedentes de Modelos Estructurales del Óxido de Grafeno (OG)

Se han estudiado y propuesto muchos modelos de OG sin que se tenga una estructura clara del mismo en lo que respecta a nuestro conocimiento. Uno de los primeros modelos fue el de Hofmann (155), el cual, consistió en grupos epoxi repartidos en los planos basales de grafito, con una fórmula molecular C_2O (epoxi); Ruess (156) adicionó a este modelo un grupo hidroxilo y alteró el sistema generando hibridaciones sp^3 (Ver Figura 50). Modelos como el de Lerf y Jacek Klinowski han aportado gran información en la comprensión y entendimiento de la estructura del OG. Estos autores emplearon por primera vez la composición elemental, la reactividad y estudios de difracción de rayos-X; concluyendo que no había unión de hidrógeno entre las láminas a través de los alcoholes y además, y proponiendo que los grupos funcionales epoxi (C-O-C), contribuyen de manera significativa a la estructura del OG (29).

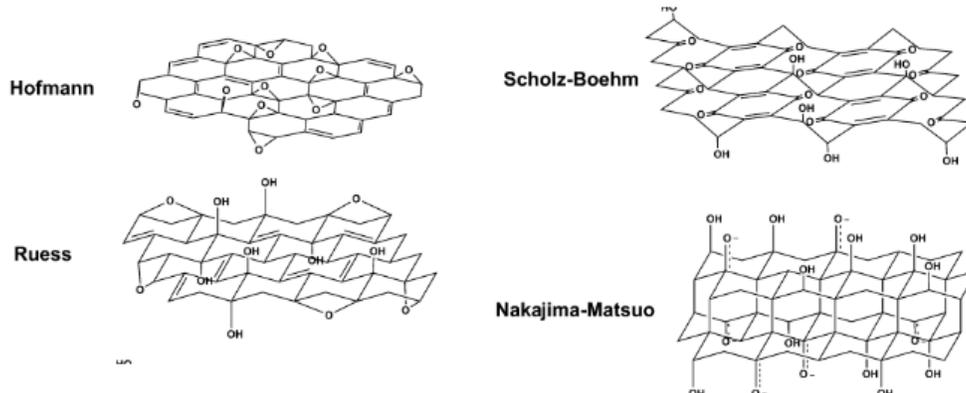


Figura 50. Esquemas simplificados de varios modelos estructurales de OG (157).

Pero aún con estas contribuciones, no se puede establecer una estructura básica del OG debido a que esta es altamente dependiente de las condiciones en las cuales se realizan los procesos de síntesis, y principalmente porque su formación es un proceso aleatorio dentro de la reacción química, no siendo sencillo ejercer un estricto control de todas las variables que intervienen en las reacciones. Partiendo de esta falta de claridad, surge la motivación de realizar exploración sobre algunos comportamientos estructurales del OG, empleando cálculos de primeros principios usando la Teoría del Funcional de la Densidad DFT (por sus siglas en inglés), con el fin dilucidar algunos aspectos teóricos que pudieran contribuir a una mejor comprensión sobre la estructura y propiedades del OG producido mediante la exfoliación química de grafito y posteriores procesos de funcionalización.

II. Teoría del Funcional de la densidad

En principio, la Teoría del Funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un método que describe cuánticamente la interacción de un sistema de muchos electrones a partir de la densidad electrónica y no mediante la función de onda de muchos cuerpos asociada al sistema. Uno de sus fundamentos es encontrar la energía de uno o varios átomos debido al movimiento e interacción entre los núcleos y los electrones, lo cual sería equivalente a resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{Ecuación 16}$$

donde H es el hamiltoniano del sistema, E su energía, y ψ su función de onda.

Para un arreglo de átomos, esta energía es el total de un conjunto de energías que surgen por todas las interacciones atómicas presentes, es decir, interacción entre núcleos y electrones que generan gran cantidad de fuerzas y energías "incalculables" que interaccionan entre sí, estas interacciones son descritas por el hamiltoniano (Ecuación 17).

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{A \neq B}^{NM} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Ecuación 17

La Ecuación 17 es la forma general del hamiltoniano, donde el primer y segundo término expresan los operadores de energía cinética para los electrones y los núcleos, respectivamente. Los demás términos hacen referencia a las energías potenciales generadas por las interacciones entre los electrones, entre los propios electrones y entre los núcleos, respectivamente.

Encontrar las funciones propias del hamiltoniano descrito en la Ecuación 17 es una tarea verdaderamente titánica, tómesese como referencia que una solución analítica completa de la ecuación de Schrödinger únicamente es posible para el átomo de hidrógeno. Es en este punto donde la DFT aparece, incluyendo teoremas fundamentales para reducir considerablemente el hamiltoniano y poder resolver la ecuación de Schrödinger de manera numérica.

Todo el campo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) descansa sobre dos teoremas fundamentales probados matemáticamente por Hohenberg y Kohm, y la derivación de un conjunto de ecuaciones por Kohn y Sham. Además de estos teoremas se tiene en cuenta la aproximación de Born Oppenheimer que simplifica aún más la ecuación de Schrödinger. Estos teoremas son los siguientes:

1. Teorema 1 de Hohenberg y Kohn: Este teorema afirma que: *La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es una funcional única de la densidad de*

electrones. Es decir, que la densidad de electrones determina de manera única todas las propiedades, incluyendo la energía y la función de onda, pero del estado fundamental del sistema.

2. Kohn y Sham calculan los potenciales de Hartree a partir de la densidad de electrones demostrando lo propuesto por Hohenberg y Kohn. Este potencial de Hartree contiene todas las interacciones de Coulomb electrón-electrón, lo cual, en principio podría permitir la posibilidad de resolver la ecuación de Schrödinger, partiendo de la densidad electrónica del sistema. En esta aproximación, el término de interacción entre electrones se aproxima a una integral que involucra la densidad electrónica, esto es,

$$\text{La interacción } e - e \rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \rightarrow V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

3. Born-Oppenheimer: En esta aproximación se tienen en cuenta que la masa de un núcleo es de aproximadamente 1840 veces la masa del electrón, por lo que se asume que la velocidad del núcleo es tan pequeña que este no siente a los electrones y estos se comportan como si fueran una nube electrónica, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estuvieran estáticos. Esta suposición elimina el término del Hamiltoniano que describe la energía cinética de los núcleos y vuelve constante el término de la ecuación 2 que describe su energía potencial, término que luego se integra a la energía total del sistema:

:

$$-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} = 0 \quad \text{y} \quad \sum_{A=1}^M \sum_{A \neq B}^{NM} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \text{constante}$$

Como los núcleos se encuentran fijos el potencial generado por estos en la posición \vec{r}_i de los electrones se puede considerar constante y expresar como un único potencial así:

$$V_n(\vec{r}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \rightarrow \sum_{i=1}^N V_n(\vec{r}_i)$$

Ecuación 18

Lo que vuelve práctica la teoría realmente es el llamado Teorema 2 de Hohenberg y Kohn, el cual se podría enunciar como: *La densidad de electrones que minimiza la energía del funcional global es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación Schrödinger* (158). Lo anterior nos dice que si damos valores a la densidad electrónica $n(\vec{r})$, habrá solo uno que nos haga mínimo el valor de la energía y por lo tanto, a partir de esta densidad electrónica que minimiza la energía, se podría tener la función de onda del sistema, es decir, se tendría una solución indirecta de la ecuación de Schrödinger.

III. Antecedentes de las estructuras de OG empleando DFT

Se han desarrollado diferentes modelos estructurales de OG (159), pero es difícil predecir una estructura clara del material, debido a que la formación de grupos oxigenados en su estructura y defectos dependen de los procesos químicos empleados. Lo que se ha realizado en la literatura es una aproximación de la concentración y favorabilidad de ciertos grupos funcionales que se adhieren a la estructura del OG, con el fin de tener valores aproximados de diferentes propiedades como lo es el valor de la brecha de energía prohibida y su estructura de bandas a diferentes concentraciones de grupos funcionales oxigenados, principalmente (160).

Reza Rasuli y Azam Irajizad (161) muestran los alcances del método DFT y de los códigos empleados (VASP) para calcular dichas propiedades y estructuras del OG. Los autores tomaron una estructura de grafeno, para evaluar cuál es la posición de oxígeno que presenta menor energía de formación cuando interacciona con un átomo de la estructura hexagonal del grafeno durante un proceso de exfoliación química. Además, se cuantificaron las energías de exfoliación para el grafeno y óxido de grafeno (OG), con valores de 143 y 70 mJ/m² respectivamente. También, establecieron en qué posición del anillo de la estructura del grafeno son más estables los enlaces con átomos de oxígeno. Estas posiciones fueron: en medio del anillo, encima de un átomo de carbono y en medio de un enlace C-C, y se concluyó que la posición más estable energéticamente era en medio del

enlace C-C. Un ejemplo de posibles modelos estructurales previamente calculados para diferentes estructuras como el grafeno, grafano¹ y óxido de grafeno han sido reportados.

Para ayudar a entender el comportamiento anticorrosivo del OG es importante evaluar ciertas características electrónicas, como son las bandas de energía del material protector. Diferentes estudios han arrojado valores para dicha estructura. Un ejemplo de valores de la energía prohibida para diferentes estructuras del OG son: 0,42 eV, que evidencia un comportamiento semi metálico, pero varía si el OG es de baja (1,4 eV) o alta oxidación (3,2 eV) (160). Esta variabilidad en brecha de energía prohibida varían según la oxidación, el número de átomos enlazados y posición, y es un fenómeno que influye directamente en los procesos de corrosión electroquímica, debido a que pueden mejorar o no la transferencia electrónica de los materiales (65).

Otro punto importante para evaluar es la concentración de oxígenos presentes en la estructura. Dependiendo de los métodos de síntesis y reducción, la fórmula química del OG puede variar entre $C_8H_2O_3$ a $C_8H_4O_5$, siendo la concentración del oxígeno la que determine la estequiometría final. Algunas de estas variaciones en el OG logran una cobertura de oxígenos sobre la superficie del grafeno entre un 25%at a un 75%at. Al menos la cuarta parte de los enlaces en la capa de grafeno son dobles enlaces, mientras que el resto son enlaces simples formando los grupos funcionales hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo. En general dentro de la estructura del OG están presentes en mayor concentración los grupos hidroxilo o enlaces que conectan dos átomos de carbono con un oxígeno (epoxi), y los demás grupos como el carboxilo y carbonilo se encuentran en concentraciones muy pequeñas (73). Por esta razón el trabajo realizado con DFT se concentra en estudiar únicamente los dos principales grupos, el epoxi e hidroxilo.

B. Aproximaciones teórico computacional de modelos estructurales del OG empleando DFT

¹ El grafano tiene la misma estructura del grafeno, pero los átomos de carbono, están enlazados a los átomos de hidrógeno en ambas caras de los átomos de carbono, convirtiéndolo en un material aislante, debido a que los átomos de hidrógeno impiden que haya electrones libres y por ende que haya conducción eléctrica.

Como bien se ha mencionado, la estructura del OG consiste en una lámina de grafeno con grupos funcionales epoxi, hidroxilo, carboxilo y carbonilo, que forman hibridaciones sp^2 y sp^3 (162,163). Aunque no existe hasta el momento un modelo de la estructura del OG, a través del tiempo algunos autores han propuesto diferentes modelos. Inicialmente siguiendo evidencias experimentales, Hoffmann (155) fue uno de los primeros en proponer un modelo estructural, el cual consiste en grupos epoxi repartidas en los planos basales de grafito, con una fórmula molecular C_2O (epoxi); Ruess (164) por su parte adicionó a este modelo un grupo hidroxilo y alteró el sistema colocando hibridaciones sp^3 . Modelos como el de Lerf y Jacek Klinowski (165) han aportado gran información en la comprensión y entendimiento de la estructura del OG (157,165). En la actualidad modelos como los propuestos por Hamilton (166) del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido aportan información valiosa para la predicción teórica de estructuras de óxido de grafeno cercanas a las inferidas a partir de estudios experimentales. Algunos de estos estudios teóricos implementados a partir de cálculos de primeros principios, han ayudado a vislumbrar el comportamiento estructural del OG. Es el caso del estudio realizado por Nasehnia et al. (167), sobre las propiedades eléctricas y ópticas del OG variando el grado de oxidación. En este estudio se determinó el ancho de la brecha o banda prohibida de energía como función del grado de oxidación del grafeno, siendo esta considerable cuando la concentración de oxígeno es mayor a 8%. También se encontró que para una cobertura del 50% de C/O, es decir, por cada átomo de oxígeno hay dos átomos de carbono, la estructura es anisotrópica y todos sus parámetros ópticos varían con el grado de oxidación. En cuanto a la estabilidad del OG fue estudiada por Zhou y Bongiorno (168), en donde se evaluó la metaestabilidad con respecto a los cambios en la temperatura, es decir, como cambia el grado de oxidación cuando hay cambios de temperatura. En este estudio se encontró que los grupos funcionales (hidroxilo, epoxi y carbonilo) reaccionan entre sí, liberándose y transformándose en láminas de grafeno, agua y oxígeno, a la vez que se generan aglomeraciones entre las láminas que poseen zonas altamente oxidadas. Aunque estos estudios arrojaron modelos estructurales de OG, fueron construidos de manera aleatoria por lo que las posiciones de los grupos funcionales no están claramente establecidas. Yan y Chou (169), estudiaron algunas posiciones básicas, donde los grupos funcionales base oxígeno se acomodan en la lámina de grafeno. En ese trabajo se aprecia mayor estabilidad para cierto grado de oxidación, con cierto número y tipo de grupos funcionales, pero no evalúa un espectro amplio de estructuras en donde las posiciones interatómicas muestren una preferencia. En

la presente tesis doctoral, se realizó una aproximación a los cambios de estabilidad y estructura electrónica (ancho de banda prohibida o GAP), mediante el uso de la DFT. Se empleó solo dos grupos funcionales el epoxi e hidroxilo, y se evaluaron los cambios en la energía de una estructura de óxido de grafeno variando la posición de estos grupos. Al establecer la estructura con menor energía de enlace, él se inició el proceso de construcción del modelo de OG. La configuración que arroja la menor energía de enlace, es la estructura base para la construcción del modelo y dilucidar una posible estructura y propiedades electrónicas específicas que resultan de los proceso de exfoliación química del grafito para obtener óxido de grafeno (38).

I. Parámetros de Cálculo para las Estructuras de OG

Los cálculos se realizaron con el código *Vienna Ab initio Simulation Package*, abreviado VASP (170). Se utilizaron pseudopotenciales Perdew Burke Ernzerhof (PBE) con aproximación de gradiente generalizado para la energía de intercambio y correlación (171). El PBE se ha utilizado para describir con éxito las interacciones entre un adsorbato y varias superficies que contienen hibridaciones sp^2 de carbono (172). La zona de Brillouin fue muestreada con una malla de puntos-k Monkhorst Pack irreducible de 4x4x1. En la dirección Z, una zona de vacío de 20 Å de espesor fue usada para separar las hojas de OG de las imágenes adyacentes. La energía de corte (cut-off, en inglés) para las expansiones en ondas planas de las funciones de onda se fijó en 650eV en todos los átomos y el umbral de convergencia para el cálculo de la energía autoconsistente fue de 10^{-6} eV. Nuestras estructuras modelo se relajaron hasta que las fuerzas sobre los átomos eran menores que 0,001 eV / Å. Todas las estructuras de GO construidas tienen una lámina de grafeno de 32 átomos de carbono, con un parámetro de red de $a = 2.46\text{Å}$. Los grupos funcionales analizados fueron hidroxilo y epoxi, debido a que son los principales grupos que contribuyen al grado de oxidación del óxido de grafeno (73).

II. Construcción de las Estructuras de OG

Se construyeron diferentes estructuras teniendo en cuenta la simetría de los planos cristalográficos, los principales grupos funcionales, posición y distancia entre los oxígenos de cada grupo funcional de la estructura del OG. En las Figuras 51 y 52 se establecen estructuras con grupos funcionales de forma individual y combinada, además se evaluó cada posición por encima del plano de grafeno y en posición opuesta opuestos. Se evaluaron dos grupos funcionales por estructura, es decir, se establecieron 3 conjuntos de estructuras con diferentes tipos de combinaciones:

1. El primer grupo de estructuras hace referencia a la Figura 51a, la cual corresponde a 24 estructuras evaluadas solo con 2 grupos hidroxilo, cada número expresado en dicho esquema equivale al punto donde se colocó uno de los hidroxilos ya que el otro quedó fijo, cada posición tuvo en cuenta la simetría de la estructura con el fin de que no se repitieran posiciones. Cada número no solo es la posición del segundo hidroxilo, sino que equivale a una estructura diferente que en total fueron 24 ($12 \times 2 = 24$) estructuras para este primer conjunto. Las primeras 12 estructuras equivalen a la evaluación de las posiciones de los dos grupos hidroxilo en un mismo plano o cara de la lámina de grafeno y su cambio en la energía de enlace se muestra en la Figura 53 hydroxyl. Las otras 12 estructuras se diferenciaron de las 12 anteriores porque cada grupo funcional se colocó en la misma posición que la anterior, pero en los planos o caras opuestas de la lámina de grafeno, y los resultados de la energía de enlace se observan en la Figura 54 hydroxyl Inv.
2. El segundo conjunto de estructuras (Figura 51b), corresponde a 26 estructuras evaluadas con dos grupos epoxi, al igual que la anterior, cada número expresado en dicho esquema equivale a una posición donde se colocó el epoxi y a su vez corresponde al número de estructuras evaluadas, que en total fueron 26 ($13 \times 2 = 26$) posibles estructuras y posiciones. Las primeras 13 estructuras equivalen a la evaluación de las posiciones de los dos grupos epoxi en un mismo plano o cara de la lámina de grafeno y su cambio en la energía de enlace se muestra en la Figura 53 Epoxy. Las otras 13 estructuras se diferenciaron de las 13 anteriores porque cada grupo funcional se colocó en la misma posición que la anterior, pero en los planos o caras opuestas de la lámina de grafeno, y los resultados de la energía de enlace se observan en la Figura 54 Epoxy Inv.

3. El tercer conjunto de estructuras (Figura 51c), corresponde a 18 ($9 \times 2 = 18$) estructuras posibles, pero evaluando un grupo epoxi fijo (esfera roja) y uno móvil que fue el hidroxilo. Las primeras 9 estructuras equivalen a la evaluación de las posiciones de los grupos epoxi e hidroxilo en un mismo plano o cara de la lámina de grafeno y su cambio en la energía de enlace se muestra en la [Figura 53 Epoxy-Hydroxyl](#). Las otras 9 estructuras se diferenciaron de las 9 anteriores porque cada grupo funcional se colocó en la misma posición que la anterior, pero en los planos o caras opuestas de la lámina de grafeno, y los resultados de la energía de enlace se observan en la [Figura 54 Epoxy- Hydroxyl Inv.](#)

Todas estas estructuras se construyeron con el fin de evaluar el cambio en la energía base del sistema al variar la distancia, tipo de grupo funcional y posición entre los dos grupos funcionales. Luego de los cálculos computacionales, a partir de la ecuación 25 se procede a calcular la energía de cada estructura y construir las tablas de resultados expresadas en las figuras 49 y 50.

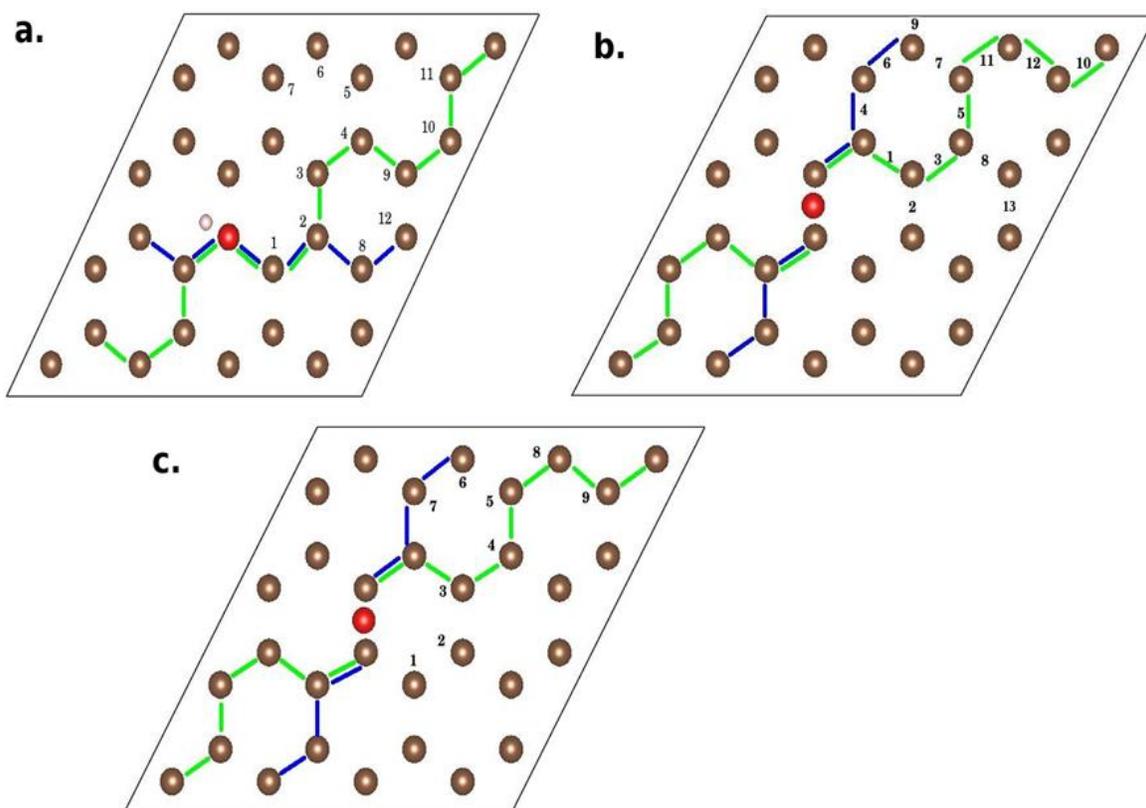


Figura 51. Resumen de las estructuras de óxido de grafeno evaluadas, a) lámina de grafeno con dos grupos hidroxilo. b) lámina de grafeno con dos grupos epoxi y c) con grupos combinados epoxi-hidroxilo. Las esferas blancas corresponden a átomos de hidrógeno, las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno y las esferas cafés corresponden a los átomos de carbono presentes en la lámina de grafeno. Los números equivalen a las posiciones donde se colocaba el segundo grupo funcional.

En la Figura 52 se evaluaron diferentes variaciones estructurales teniendo en cuenta los grupos funcionales (epoxi e hidroxilo) con monovacancias y sustitución atómica de un átomo de oxígeno por uno de carbono. En las siguientes descripciones se aclarará lo realizado en cada grupo de estructuras de la Figura 52:

1. La Figura 52a se evaluaron diferentes posiciones del grupo hidroxilo con una monovacancia, con el fin de evaluar su interacción. Por lo tanto, en la figura 55a se muestran los cambios en la energía de enlace de cada posición.
2. Al igual que la anterior, en la Figura 52b se evaluaron diferentes posiciones del grupo epoxi con una monovacancia. Por lo tanto, en la figura 55b se muestra los cambios en la energía de enlace de cada posición.
3. Para la Figura 52c, se evaluaron diferentes posiciones del grupo hidroxilo con una monovacancia y con un oxígeno (esfera roja) sustitucional, es decir, que reemplazó la posición de un átomo de carbono. Los valores de la energía de enlaces se observan en la Figura 55c.
4. La Figura 52d es igual que la anterior, pero evaluando un grupo epoxi. Los valores de la energía de enlaces se observan en la figura 55d.

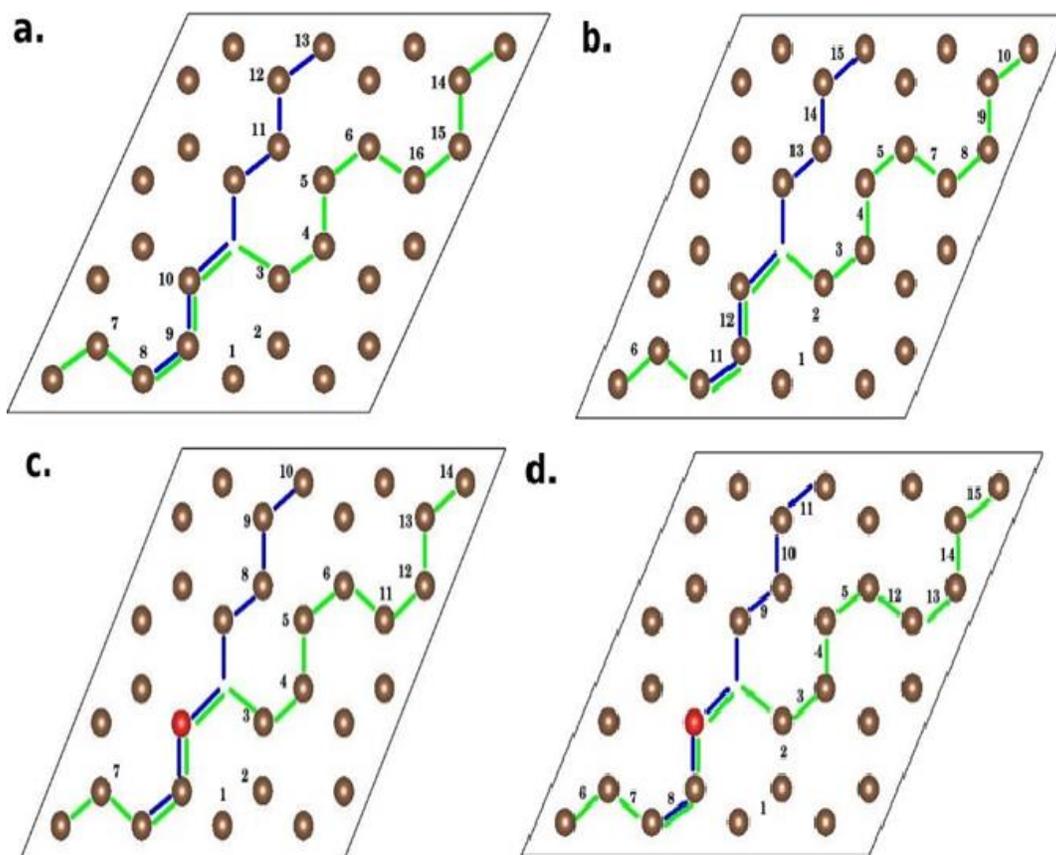


Figura 52. Estructuras de óxido de grafeno con una monovacancia interactuando con a) un grupo hidroxilo y b) un grupo epoxi. Además, estructuras con una monovacancia y un oxígeno sustitucional interactuando con c) un grupo hidroxilo y d) un grupo epoxi. La monovacancia se encuentra ubicada donde la línea azul se separa de la verde, ahí se nota la ausencia de la esfera café que simboliza al átomo de carbono. Las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno y las esferas cafés corresponden a los átomos de carbono presentes en la lámina de grafeno. Los números equivalen a las posiciones donde se colocaba el segundo grupo funcional

III. Cálculos Termodinámicos

Inicialmente se calculó la energía de enlace E_B de cada una de las estructuras propuestas mediante la siguiente ecuación:

$$E_B = E_{System} - E_{Graphene} - N_O E_O - N_H E_H \quad \text{Ecuación 19}$$

donde E_{System} , $E_{Graphene}$, N_O , E_O , N_H y E_H corresponde a la energía del sistema, energía del grafeno (32 átomos), número de átomos de oxígenos, energía del oxígeno aislado, número

de átomos y energía de un átomo de hidrógeno aislado, respectivamente (173). Este valor indica la energía necesaria para mantener la estructura resultante, por lo tanto, ayuda a dar una aproximación de cual estructura tiene mayor estabilidad y probabilidad de formación (168).

IV. Resultados y Análisis de los Cálculos de DFT

En los siguientes resultados se observa el valor de energía de estado base de cada una de las estructuras evaluadas, las cuales fueron graficadas con respecto a la distancia de los átomos de oxígeno de los dos grupos funcionales presentes en cada estructura. La figura 53 refleja los valores de energía de enlace de las estructuras de la figura 51 posicionados en el mismo plano de la hoja de grafeno. Para la figura 54 se expresan los mismos cálculos que la anterior, pero de las estructuras con los átomos posicionados en el lado opuesto de la cara del grafeno.

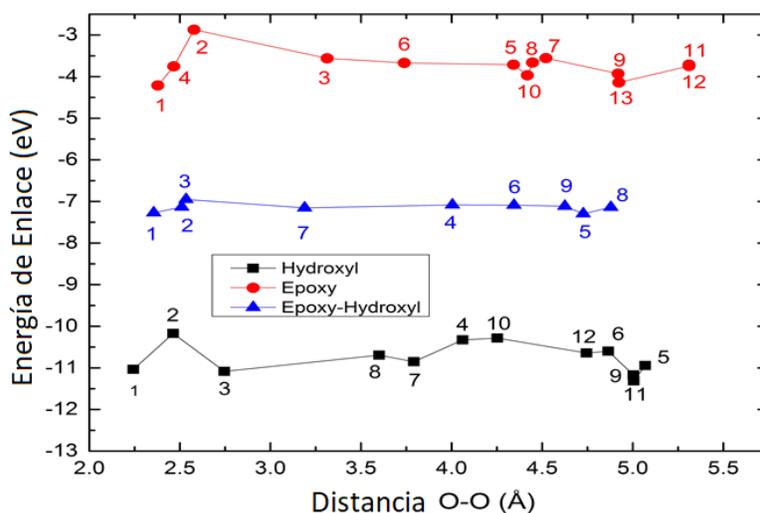


Figura 53. Energías de enlace (E_B) versus la distancia entre los átomos de oxígeno de cada grupo funcional de cada estructura de OG referidas en la Figura 51. (valores de las energías de enlace de las estructuras que tienen los grupos posicionados en el mismo plano).

Según los datos de la Figura 51 y 52, la estructura de OG presenta mayor estabilidad cuando sus grupos funcionales se encuentran en planos opuestos de la lámina de grafeno,

esto es debido a que la formación de nuevas hibridaciones como la sp^3 , desordenan la estructura geoméricamente hacia un plano pero tiende a compensar esta deformación con la inclusión de grupos funcionales en el lado opuesto de la lámina de grafeno, con el fin de conservar en la medida de lo posible su estructura planar (27). Aunque los grupos epoxi posean mayor energía de adsorción que los hidroxilos, tienden a poseer menores energías de enlace gracias a la alta reactividad dada por la electronegatividad del oxígeno. Un resultado característico en las tres gráficas de la figura 51 es que cuando la distancia entre átomos de oxígeno esta alrededor de 3 Å o 5 Å, el valor de la energía enlace disminuye lo que indica que a estas distancias los grupos funcionales son más estables en la estructura del OG. Además, las posiciones con menos de 3 Å de distancia entre los átomos de oxígeno de los grupos funcionales, poseen mayor energía de enlace lo que puede indicar cuál sería la distancia aproximada donde la repulsión por electronegatividad de los grupos funcionales disminuye considerablemente, y así poder definir cuál podría ser la saturación máxima de una lámina de grafeno con grupos funcionales oxigenados. Lo anterior sucede de igual forma con los grupos evaluados en planos opuestos de la lámina de grafeno (Figura 66), pero con la posibilidad de generar una mayor concentración de grupos sobre la misma lámina.

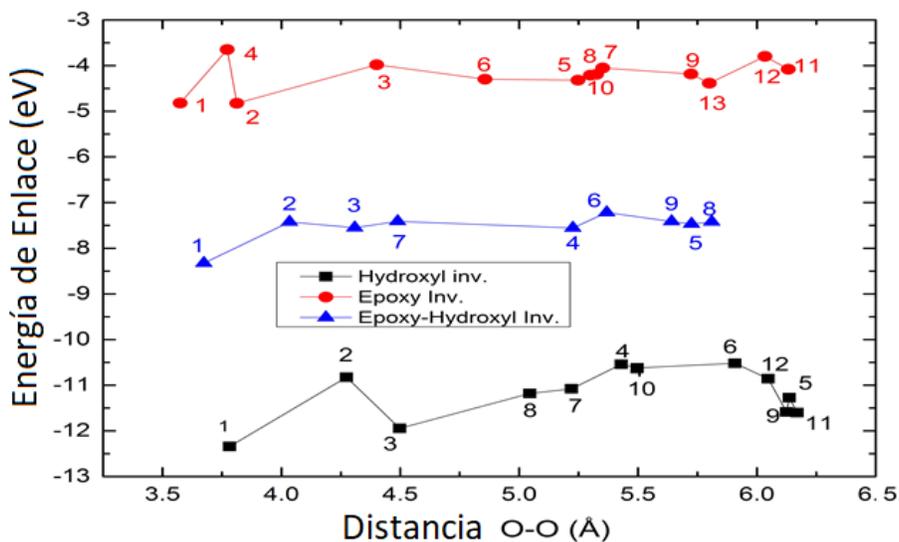


Figura 54. Energías de enlace (E_B) versus la distancia entre los átomos de oxígeno de cada grupo funcional de cada estructura de OG referidas en la Figura 51. (valores de las energías de enlace de las estructuras que tienen los grupos posicionados en planos opuestos de la lámina de grafeno).

La estabilidad del Hidroxilo y la alta adsorptividad del Epoxi juegan un papel importante en la estructura del OG, debido a que dicha combinación localizada distante de los bordes, asegura la formación de dicho material y la estabilidad de su sistema, por ello la energía de las estructuras siempre tendrán un punto de metaestabilidad (168).

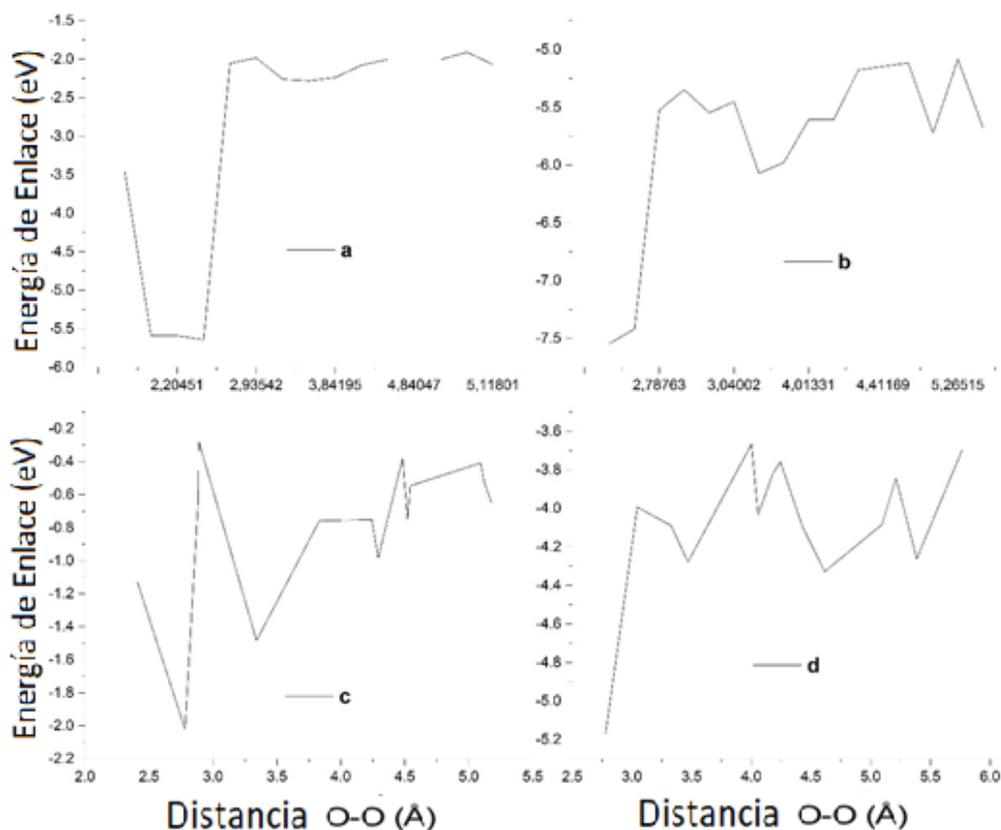


Figura 55. Energías de enlace (E_B) de la estructura de OG con monovacancias y u oxígeno sustitucional según lo expuesto en la Figura 2, respectivamente.

Los cambios energéticos observados en las Figura 55 a y b son resultados de evaluaciones de grupos funcionales hidroxilo y epoxi con monovacancias, que evidencian claramente la preferencia de formación de grupos funcionales alternos como el carboxilo y carbonilo en las cercanías de la vacancia (debido a su baja energía de enlace), comprobando que estos son los principales grupos formados en los bordes y vacancias localizadas en el plano basal cuando se sintetiza el OG (76). Cuando se presentan sustituciones cerca de monovacancias, la probabilidad de formación de los grupos carboxilo y carbonilo disminuye por la acción del oxígeno sustituido y su alta repelencia generada por la electronegatividad

del átomo. Pero cabe anotar que la probabilidad de que los oxígenos sustitucionales se formen es menor que la formación de los demás grupos funcionales. Además, cuando hay monovacancias la tendencia de los átomos circundantes en un proceso de exfoliación, es formar grupos funcionales, principalmente grupos carboxilo (proveniente de los hidroxilos) y los grupos carbonilo (provenientes de los grupos epoxi).

V. Modelo propuesto del Óxido de Grafeno

Después de evaluar los cambios energéticos de cada posición y determinar cuáles son las estructuras con mayor probabilidad de formación, se construyó un modelo de óxido de grafeno y se calcularon las propiedades de su estructura electrónica. La Figura 56 nos muestra el comportamiento de la estructura electrónica (brecha de energía) a medida que aumenta la concentración de grupos funcionales (oxígenos). Esta brecha de energía aumenta hasta 1.843 eV, punto en el cual se estabiliza y la concentración de oxígenos llega a 31.25%. Este valor nos indica el punto máximo de saturación que solamente una sola cara del grafeno pueda ser ocupada por oxígenos (167).

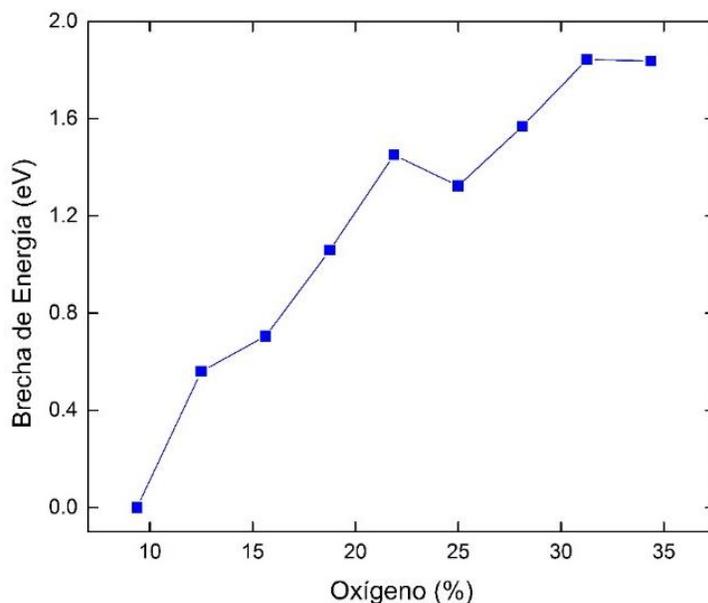


Figura 56. Comportamiento del ancho de banda con respecto al aumento en la concentración de oxígenos.

Cuando esta concentración llega a estos límites, la estructura es metaestable y se aglomera dentro de la solución ocasionando reacciones entre dichos grupos hidroxilo y epoxi para formar agua (H_2O) más oxígeno libre (O_2) (168).

Luego de evaluar los resultados el modelo obtenido para una lámina de óxido de grafeno (OG) saturado en una superficie de los grupos epoxi e hidroxilo se ilustra en la Figura 57. Este modelo alcanzó una brecha de energía de 1.83 eV y una máxima saturación de oxígenos en posiciones preferenciales de 34.375%.

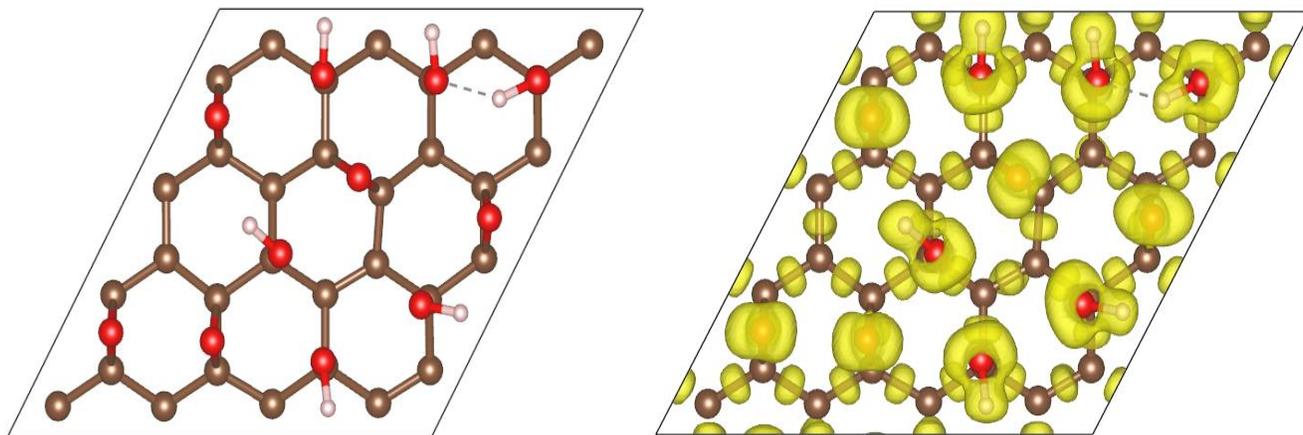


Figura 57. Modelo de óxido de grafeno y su respectiva densidad electrónica.

Conclusión y Perspectivas

A nivel teórico computacional, se realizó una aproximación de un modelo estructural del óxido de grafeno, calculando principalmente las posiciones de mayor preferencia y menor energía de estado base; y su ancho de banda prohibida según varía la concentración de oxígenos en la estructura de OG. Se encontró que los grupos hidroxilos predominan y favorecen su formación durante el proceso de síntesis del OG en comparación con los grupos epoxi, debido a que se encontró para estos grupos funcionales energías de estado base menores que para el epoxi. Esta favorabilidad encontrada, nos mostró que la concentración de los grupos hidroxilo corresponde al 54.5% del total de los grupos funcionales. Además, se encontró que la saturación máxima de oxígenos dentro de la estructura de OG es del 34.375%. La estabilidad del OG está relacionada con la energía del estado base del material, por lo que al calcular la energía de diferentes estructuras de OG se determinó que al tener mayor estabilidad el OG cuando hay un mayor número de

grupos hidroxilo en su estructura. Y la formación de defectos y vacancias favorecen la formación de grupos carboxílico y carbonilo.

Dentro de las aproximaciones teóricas, se pueden realizar futuros estudios donde se pueda relacionar matemáticamente y de manera directa, la brecha de energía que se calcule de una estructura de OG con la concentración o relación C/O. Esto sería útil para determinar su posible aplicación en electrónica u otras áreas y así enfocar un proceso químico a una aplicación determinada.