

**EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE UN RECUBRIMIENTO
BASADO EN NANOESTRUCTURAS DE CARBONO EN MATRICES POLIMÉRICAS**

CAROLINA BERNAL REYES

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
MEDELLIN
2015**

**EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE UN RECUBRIMIENTO
BASADO EN NANOESTRUCTURAS DE CARBONO EN MATRICES POLIMÉRICAS**

CAROLINA BERNAL REYES

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Química

Director: PhD Freddy Rafael Pérez

Co-Director: I.Q. Andrés Felipe Betancur

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

MEDELLIN

2015

Marzo 30 del 2015

Yo, Carolina Bernal Reyes

“Declaro que este trabajo de grado no ha sido presentado para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

CAROLINA BERNAL REYES.

A la memoria de Carlos Alberto Bernal Forero

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Por darme la oportunidad de llegar a éste punto.
Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy hoy.
Por su amor, dedicación y palabras de aliento para que al igual que ustedes
nunca bajara los brazos así mi meta se viera complicada
y poder lograr mis objetivos.

A mi Co-Director:

Por su continua y permanente dedicación y trabajo
al desarrollo de éste trabajo de investigación,
así como sus enseñanzas, observaciones y sugerencias
siempre oportunas e inteligentes.

A mi Director:

Por brindarme la oportunidad de recurrir a
su capacidad y experiencia científica,
por su dedicación y apoyo para el desarrollo
de éste trabajo de investigación.

**A todos aquellos que de una u otra manera se preocuparon por sacar éste trabajo
adelante:**

Por brindar su apoyo, sugerencias y ánimos
para cumplir mis objetivos.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	12
INTRODUCCIÓN.....	13
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1. EMPLEO DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS	17
1.2. MÉTODOS DE CONTROL DE CORROSIÓN	20
1.2.1. Protección por recubrimientos metálicos.....	20
1.2.2. Protección por recubrimientos no metálicos	20
1.2.3. Protección por empleo de pasivadores.....	22
1.2.4. Protección por empleo de metales autoprotectores.....	22
1.3. EMPLEO DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.....	26
1.4. RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS	27
1.5. RECUBRIMIENTOS EMPLEANDO MATERIAL NANOESTRUCTURADO BASE CARBONO (MNBC).....	28
1.5.1. Material nanoestructurado base carbono (MNBC).....	28
1.5.2. Recubrimientos basados en MNBC.....	30
2. MATERIALES Y MÉTODOS	33
2.1. INSTRUMENTACIÓN	33
2.2. MATERIALES.....	33
2.3. METODOLOGÍA	34
2.3.1. Síntesis del material nanoestructurado base carbón (MNBC).....	34
2.3.2. Síntesis de la matriz polimérica, Polianilina (PANI).....	36
2.3.3. Desarrollo del material compuesto nanoreforzado	37
2.3.4. Pruebas de corrosión	39
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS	42
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO POLIMÉRICO NANOREFORZADO.....	53
3.3. RESULTADOS PRUEBA MOJABILIDAD	55
3.4. RESULTADOS PRUEBA DE CORROSIÓN.....	59
3.5. CARACTERIZACIÓN PRODUCTOS DE CORROSIÓN	64
4. CONCLUSIONES.....	69
5. RECOMENDACIONES	71
BIBLIOGRAFÍA	72
ANEXOS	76
ANEXO 1: FICHA TÉCNICA DE LA RESINA EPÓXICA KER – 828	76

ANEXO 2: FICHA TÉCNICA DEL CATALIZADOR KCA – 4303	77
ANEXO 3: IMAGENES DESARROLLO DEL TRABAJO	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Solución utilizada para simular experimentalmente las aguas lluvias de diferentes tipos de atmósferas. (Castañeda, 2009).	25
Tabla 2. Parámetros de temperatura y tiempo para llevar a cabo la síntesis del MNBC en el CVD.	35
Tabla 3. Peso inicial de láminas de acero al carbón antes de ser introducidas a prueba de corrosión	40
Tabla 4. Promedio de pesos iniciales y desviación estándar para cada prueba	40
Tabla 5. Análisis ANOVA para la mojabilidad. Estadística descriptiva	58
Tabla 6. Análisis ANOVA para la mojabilidad. ANOVA de una vía	58
Tabla 7. Análisis ANOVA para la mojabilidad. Estadística de ajuste	59
Tabla 8. Peso final después de la prueba de corrosión.....	59
Tabla 9. Pérdida de peso en prueba de corrosión	59
Tabla 10. Promedio y desviación estándar de pesos finales y pérdida de peso para cada prueba	60
Tabla 11. Velocidades de corrosión para las diferentes pruebas	61
Tabla 12. Promedio y desviación estándar de velocidad de corrosión para cada prueba.	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación gráfica de un proceso de corrosión. (a) Elementos necesarios para que tenga lugar una reacción de corrosión (González Guzmán, 2009)(b) Esquema de la corrosión de un metal, Zn, que se oxida a Zn^{2+} mientras que sus electrones reaccionan con el H^+ del medio produciendo H_2 (Cortés & Ortiz, 2004).	18
Figura 2. Sección transversal de un fragmento metálico con diversas capas de recubrimiento (Orozco).....	19
Figura 3. Parte inferior de un paso elevado de Acero para intemperie corroído. (Damgaard et al., 2010)	23
Figura 4. Superficies de Acero “viejo” y “nuevo” antes de desoxidar. (Damgaard et al., 2010).	23
Figura 5. Resultados del cambio de masa empleando diferentes recubrimientos. (Damgaard et al., 2010).	24
Figura 6. Efectos de la concentración de soluciones de Cobre en sobre la velocidad de corrosión. (Morcillo et. al, 2014).....	25
Figura 7. Modelos moleculares de las diferentes nanoestructuras de carbono con hibridación sp^2 . (a) Fullerenos; (b) Fullerenos gigantes anidados; (c) CNT; (d) nanoconos ;(e) nanotoroides; (f) superficie de grafeno; (g) cristal de grafito 3D; (h) superficie Haeckelite; (i) nanocintas de grafeno (j) racimo de grafeno; (k) CNT helicoidal; (l) cadenas cortas de carbono; (m) cristales Shwarzite 3D; (n) nanoespumas de carbono; (o) red 3D de CNT y (p) redes 2D de nanocintas. (Terrones, M. et al, 2010).	29
Figura 8. Espectros Raman de diferentes estructuras de carbono (Nakamizo, Kammerek, & Walker Jr., 1974)	30
Figura 9. Resultados espectros Raman para productos de síntesis del MNBC	43
Figura 10. Microscopía óptica de granos de BC sobre lámina de cobre	44
Figura 11. Microscopía óptica de intersticios de BC sobre lámina de cobre 1.....	44
Figura 12. Microscopía óptica de BC sobre lámina de cobre 2	45
Figura 13. Microscopía óptica de superficie de lámina de cobre con BC	45
Figura 14. Resultados espectro Raman para BC sin la lámina de cobre.....	46
Figura 15. SEM con resultados del BC a una escala de medida de 20 μm	47
Figura 16 SEM con resultados del BC a una escala de medida de 10 μm	47
Figura 17. SEM con resultados del BC a una escala de medida de 5 μm	47
Figura 18. SEM con resultados del BC a una escala de medida de 2 μm	48
Figura 19. Espectro composición MNBC funcionalizado 1.....	49
Figura 20. Espectro composición MNBC funcionalizado 2.....	49
Figura 21. Espectro composición MNBC funcionalizado 3.....	49

Figura 22. Espectro composición MNBC funcionalizado 4.....	49
Figura 23. SEM MNBC funcionalizado con H₂SO₄ a una escala de 200μm	50
Figura 24. SEM MNBC funcionalizado con H₂SO₄ a una escala de 100μm con mediciones de nanoestructuras	51
Figura 25. SEM MNBC funcionalizado con H₂SO₄ a una escala de 20μm	51
Figura 26. SEM MNBC funcionalizado con H₂SO₄ a una escala de 10μm	51
Figura 27. SEM MNBC funcionalizado a 5μm	51
Figura 28. SEM MNBC funcionalizado con H₂SO₄ a una escala de 4μm	52
Figura 29. SEM MNBC funcionalizado con H₂SO₄ a una escala de 2μm	52
Figura 30. SEM MNBC funcionalizado con H₂SO₄ a una escala de 1μm	52
Figura 31. SEM con dispersión de MNBC sobre PANI a una escala de 5 μm	53
Figura 32. SEM con dispersión de MNBC sobre PANI a una escala de 2 μm	54
Figura 33. Prueba de mojabilidad. Gota de agua sobre lámina recubierta 1	55
Figura 34. Prueba de mojabilidad. Gota de agua sobre lámina recubierta 2	55
Figura 35. Prueba de mojabilidad. Gota de agua sobre lámina recubierta 3	56
Figura 36. Diagrama de caja ensayos prueba de mojabilidad	56
Figura 37. Densidad de distribución de datos pruebas de mojabilidad	58
Figura 38. Pérdida de peso por día de inmersión para cada prueba.....	62
Figura 39. Productos de corrosión sin protección. A. Región negra, B. Región amarilla y C. Región roja.	64
Figura 40. Espectros Raman de las láminas sin protección.....	65
Figura 41. Productos de corrosión con protección. A. Región negra, B. Región amarilla y C. Región roja.	66
Figura 42. Espectro Raman de láminas con protección a 514 nm . A. Espectro en región roja. B. Espectro en región amarilla	66
Figura 43. Espectros Raman de láminas con protección a 633 nm . A. Espectro en región negra. B. Espectro en región amarilla.....	67
Figura 44. Espectroscopia Raman de láminas con protección a 830 nm A. Espectro en región amarilla. B. Mapeo de zona en región negra.....	67
Figura 45. Blackcarbon después de remoción	78
Figura 46. Material compuesto polimérico nanoreforzado.....	78
Figura 47. Montaje equipo de corrosión para pruebas.....	79
Figura 48. Productos pruebas de corrosión	79

RESUMEN

La metalurgia tiene una importante participación en el desarrollo de la industria, especialmente en lo referente al uso del acero, es por esto que es necesario el empleo de recubrimientos anticorrosivos para la protección de estos. Los anticorrosivos empleados en el presente son base solvente provenientes del petróleo, agotando las pocas reservas que quedan en el mundo. (Owe, Inderwildi & King, 2010).

En éste proyecto se desarrolló un material compuesto polimérico al cual se le mejoraran las propiedades mecánicas mediante la adición de nanoestructuras de carbono para probar sus propiedades anticorrosivas. Se llevó a cabo a partir de la síntesis nanoestructuras de carbono (MNBC) en una matriz polimérica, polianilina, mediante una polimerización in situ del monómero del PANI en presencia del MNBC. El desarrollo de la matriz se realizó en 2 etapas, primero una funcionalización y luego la polimerización siguiendo los parámetros establecidos por Kuila et al. y Yuan et al. y se evidenció el poder anticorrosivo del material nanoreforzado mediante medida de la pérdida de peso después de un período de 240 horas de inmersión en una solución de $NaCl$.

Los resultados del proyecto, mostraron que la presencia de nanoestructuras de carbono en matrices poliméricas incrementan las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento protector. Al agregar la resina y junto a ella un material compuesto polimérico nanoreforzado se reduce la pérdida de peso de la lámina. La pérdida de peso para la prueba con el material compuesto polimérico nanoreforzado evidencia que la presencia de la matriz polimérica y el MNBC produce una capa anticorrosiva sobre el material reduciendo la concentración de iones Fe^{+2} en la solución marina empleada y así la pérdida de peso de la lámina de acero empleada para la prueba

Palabras clave: metalurgia, recubrimientos anticorrosivos, nanoestructuras, material compuesto polimérico nanoreforzado, carbón, recubrimientos a base solvente.

INTRODUCCIÓN

Los materiales como el acero y cobre son ampliamente utilizados debido a sus propiedades mecánicas y bajo costo (Amin & Ibrahim, 2011), tienen una importante participación en el desarrollo industrial, construcción 47%, productos metálicos 18%, automotriz 15%, maquinaria mecánica 15%, electrodomésticos 2%, equipamiento eléctrico 2% y otros transportes 1%, entre otros (Asociación Latinoamericana del Acero, 2013).

El acero y el hierro, son indicadores de la actividad industrial anual en los diferentes sectores, a nivel mundial, para suplir la demanda se producen 851 millones de toneladas de acero, el empleo per cápita a nivel mundial es de 217 *kg* (Steel Association, 2014). En Latinoamérica el promedio global estimado de consumo de metales se encuentra en 3.1%, se producen 64.9 millones de toneladas de acero (Reuters América Latina, 2014), dónde el 2% de esta producción le pertenece a Colombia y 47.463 miles de toneladas de Hierro, dónde el 1% de la producción se realiza en Colombia. (Asociación Latinoamericana del Acero, 2013).

El acero y el hierro, son materiales principales para la construcción, debido a su larga duración, bajos costos, dureza, ductilidad y posibilidad de ser reciclado para nuevas adaptaciones, el metal es 100% reciclable, lo que potencializa su implementación. Aun así, el metal es sensible a cambios climáticos o alteraciones en diferentes condiciones laborales, contacto con agua, ácidos, bases o altas temperaturas, produciendo una alta corrosividad reduciendo su funcionalidad al alterar sus propiedades principales. (Steel Association, 2014).

La corrosión es un proceso de degradación acelerada y continua que desgasta, deteriora e incluso puede afectar la integridad física de un objeto o estructura (Davis, 2000), depende directamente del medio que le rodea con implicaciones a nivel industrial y económico, esto se debe a que la degradación de materiales provoca interrupciones

fabriles, pérdidas de producción, contaminación, reducción en la eficiencia de procesos, recurriendo a mantenimientos y sobrediseños costosos, creando un efecto adverso a nivel industrial y económico. (Cortés & Ortiz, 2004).

En la actualidad los costos relacionados con la corrosión en países industrializados varían entre el 1.0 y 5.0% del producto interno bruto (PIB), las pérdidas dependen directamente del desarrollo tecnológico del país (Castañeda, 2009), solamente hablando del acero de cada 10 toneladas fabricadas por año se pierden 2.5 debido a la corrosión (Cortés & Ortiz, 2004), actualmente en Colombia los costos representan aproximadamente el 4% del PIB equivalentes a 26 mil millones de pesos (Diario del Sur, 2013). Es por esta razón que la ciencia desarrolla nuevos recubrimientos, inhibidores y optimización de sistemas de monitoreo para minimizar las implicaciones industriales y económicas causadas por la corrosión. (Cortés & Ortiz, 2004).

Se han realizado diversas investigaciones para prevenir el fenómeno corrosivo en las superficies metálicas, un ejemplo de ello son los aceros autoprotectores y recubrimientos orgánicos e inorgánicos como uretano, látex, resinas epoxi, silicona alquídica y en la actualidad el empleo de la nanotecnología empleando materiales nanoestructurados base carbono (MNBC) (Jaramillo, Calderón & Castaño, 2012). En el 2009 S. Sreevatsa realizó diferentes pruebas de resistencia contra la corrosión de diversos tipos de recubrimientos a base de nanotubos, obteniendo mayor poder anticorrosivo en el recubrimiento (Sreevatsa, 2009). La funcionalización de polímeros utilizando nano-partículas se ha realizado para obtener propiedades deseadas como el incremento de la conductividad térmica y eléctrica, fortalecimiento en las propiedades de adhesión y cohesión de las matrices poliméricas (Chen et al., 2005), estos estudios fueron realizados por Aglan et al. y Chen et al. en diferentes metales con matrices poliméricas empleando nano-tubos de carbono. (Aglan et al., 2007).

Debido a los diferentes índices los recubrimientos deben tener un mayor grado de protección de la superficie que los formulados actualmente. Es por esto que se plantea de un recubrimiento basado en una matriz polimérica y nanoestructuras de carbono suspendidas, las cuales son sintetizadas a partir de un proceso de deposición química en

fase vapor¹, CVD (por sus siglas en inglés “*Chemical Vapor Deposition*”). Estas nanoestructuras de carbono poseen propiedades como alta movilidad, conductividad electrónica y térmica, gran área superficial, impermeabilidad, dureza, flexibilidad entre otras propiedades mecánicas (Zurutuza, 2012), que fortalecen el recubrimiento al reducir la degradación por efecto de la corrosión y acciones mecánicas en las superficies metálicas sometidas a diferentes condiciones. (Sreevatsa, 2009).

El objetivo del desarrollo de un material compuesto polimérico nanoreforzado es reducir el porcentaje relacionado con las pérdidas del PIB a causa del fenómeno corrosivo. Además, se ha evidenciado la posibilidad de aplicar este desarrollo en otros ámbitos industriales como la construcción de dispositivos electrónicos, espaciales, ópticos, entre otros. (Zurutuza, 2012).

Para llevar a cabo el proyecto, se realizó una síntesis de MNBC en un reactor de CVD, dicho MNBC tendrá una mezcla de blackcarbon (BC) y nanotubos de carbono (CNTs) en la misma relación, ésta mezcla se debe a que al combinar las propiedades físicoquímicas presentes en cada una de las nanoestructuras incrementa la resistencia o el poder anticorrosivo del material compuesto formulado, debido a las propiedades físicas del carbono (Zurutuza, 2012). En cuanto al polímero en el cual se dispersara el MNBC, se realizó una polimerización de polianilina (PANI), al mezclarlo con el MNBC incrementa el poder anticorrosivo ya que el PANI tiene varias propiedades conductivas que evitan ciertas reacciones durante el proceso de reacción, y finalmente una polimerización in situ para desarrollar el material compuesto polimérico nanoreforzado (Castañeda Ospina, 2009). Éste compuesto finalmente fue dispersado en una resina epóxica para crear una emulsión humectable y así poder evaluar las propiedades anticorrosivas de dicho material, la combinación de MNBC y PANI previene ciertas reacciones durante el proceso de corrosión del material recubierto, al adicionar la resina a dicha combinación se crea una dispersión homogénea de la mezcla además de una protección más debido a que la resina es un compuesto que forma películas para fijar la mezcla y promover una buena adherencia sobre el sustrato metálico y promueve la formación de una barrera flexible, durable e impermeable a los agentes corrosivos del medio ambiente (Amin & Ibrahim, 2011).

¹ Crecimiento cristalino a partir de depósito químico empleando material en fase vapor

Para probar el material compuesto formulado, se realizó una prueba de corrosión empleando la simulación de un ambiente de inmersión marina, se realizó un total de 4 pruebas del material sobre láminas de acero al carbón: sin recubrimiento alguno (Blanco), recubiertas con resina, recubiertas con resina y PANI y finalmente recubiertas con resina y el material compuesto formulado. La propiedad que evaluará las propiedades anticorrosivas del material formulado, es la pérdida de peso, por ende, las láminas serán pesadas antes y después de realizar la prueba de corrosión. Los productos de cada síntesis y de corrosión fueron caracterizados y analizados.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. EMPLEO DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

A lo largo de los años, se han desarrollado métodos preventivos para el deterioro espontáneo e indeseable de metales a causa de la agresividad química del medio que les rodea. Estos métodos han sido desarrollados con el fin de suplir ciertas necesidades industriales como: el aumento en la vida útil de las estructuras sometidas a ambientes con alto grado de corrosividad, preservar las fuentes y reservas naturales y la disminución de costos en los procesos. (Shipley & Feijó, 1999).

La corrosión es un fenómeno que presenta una naturaleza electroquímica cumpliendo con las características fundamentales de una pila o una batería, éste fenómeno es la transformación de las estructuras metálicas en otras estructuras químicas, en la mayoría de los casos debido a la interacción de una tercera estructura como puede ser el agua. Existen dos tipos de corrosión directa y electroquímica. En el primer caso, el metal interactúa con el medio a través de una reacción química directa, desarrollándose el proceso en toda la superficie del material y de una manera similar (González Guzmán, 2009).

En el segundo caso, la formación de una celda de corrosión se requiere la presencia de un material que ceda electrones (ánodo) y experimente la reacción de oxidación, en contacto con otro material que los acepte (cátodo) y presente una reacción de reducción y de una atmósfera conductora de iones (electrolito). El fenómeno, puede ilustrarse mediante la inmersión de un material metálico (M) en una solución ácida (HA), en éste caso los átomos metálicos M ceden electrones convirtiéndose en cationes M^{++} , mientras que los iones H^+ aceptan los electrones formando moléculas de H_2 , un ejemplo de éste fenómeno se esquematiza en la Figura 1 a continuación.

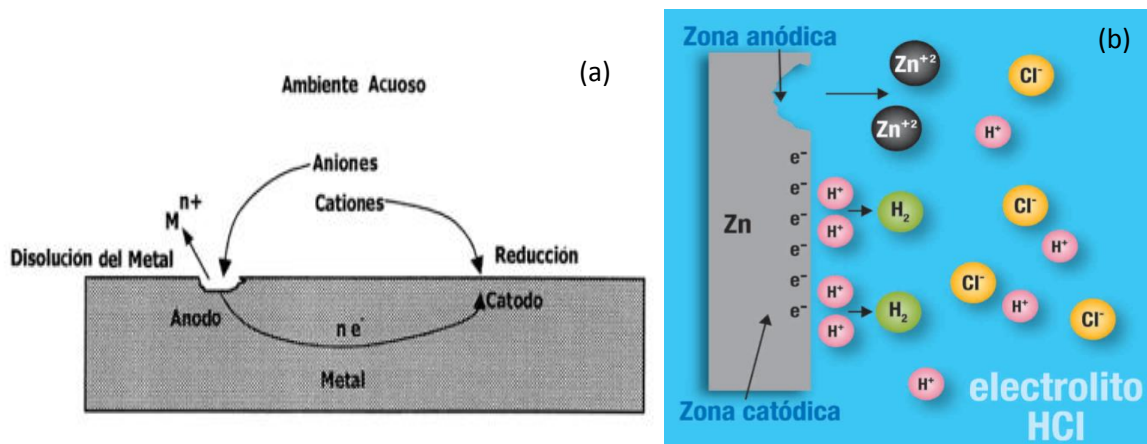
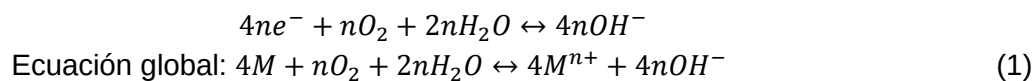


Figura 1. Representación gráfica de un proceso de corrosión. (a) Elementos necesarios para que tenga lugar una reacción de corrosión (**González Guzmán, 2009**) (b) Esquema de la corrosión de un metal, Zn, que se oxida a Zn^{2+} mientras que sus electrones reaccionan con el H^+ del medio produciendo H_2 (**Cortés & Ortíz, 2004**).

En un medio neutro, como lo son las atmósferas con oxígeno disuelto, la reacción catódica no origina hidrógeno molecular sino iones hidróxido a partir de la combinación del oxígeno disuelto en el electrolito, el agua y los electrones de metal como se muestra en la Ecuación 1 a continuación con su respectiva ecuación global:



El empleo de recubrimientos anticorrosivos, es el método para el control de la corrosión más empleado por la industria, éste método se basa en crear una barrera entre el metal a proteger con el medio que le rodea; es una mezcla o dispersión relativamente estable de un pigmento en una solución de resinas y aditivos, para los cuales su composición debe ser tal que al ser aplicada una capa delgada sobre un sustrato metálico, sea capaz de formar una película seca uniforme que actúe como una barrera flexible, adherente y protectora contra la corrosión. (Orozco). La Figura 2 evidencia una lámina metálica con diversas capas de recubrimiento:

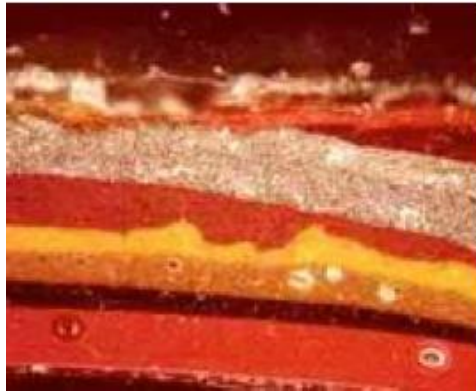


Figura 2. Sección transversal de un fragmento metálico con diversas capas de recubrimiento (Orozco)

En la Figura 2 se observan diferentes capas de recubrimiento sobre un fragmento metálico, el cual se encuentra en la parte inferior y luego varias capas de recubrimiento que se encuentran sobre la lámina de metal, el propósito de emplear varias capas es brindar buena humectación y adhesión, resistir el vapor de agua y el oxígeno, tolerar variaciones en la aplicación, resistir cambios químicos y físicos, secar en un período aceptable y formar una película estable que mantiene sus propiedades características (Orozco). El recubrimiento tiene como propósito la creación de una barrera aislante entre las regiones anódicas y catódicas, inhibiendo el intercambio iónico entre la superficie y el medio, evitando la formación de la cadena electrolítica necesaria para procesos corrosivos. (Ibrahim, 1999).

La selección del recubrimiento depende del medio en el que la superficie metálica está expuesta, el recubrimiento reducirá la pérdida total del metal, pero no previene la corrosión (Ibrahim, 1999). Existen 3 tipos de recubrimientos anticorrosivos, metálicos, orgánicos e inorgánicos, para los cuales se han realizado diferentes estudios y optimizaciones según los requisitos industriales. (Sreevatsa, 2009). Dicha selección, también depende de la forma en la que se manifiesta la corrosión, es decir, la apariencia del material corroído, por ejemplo, la corrosión uniforme es la más común y genera mayores pérdidas de material, aun así, al ser de tipo superficial es la más fácil de controlar y por tanto la que menos accidentes provoca (Cortés & Ortiz, 2004).

1.2. MÉTODOS DE CONTROL DE CORROSIÓN

Para entender las dificultades implícitas y lo efímero que resulta cualquier método de prevención contra la corrosión es necesario en primera estancia conocer el grado de estabilidad del material que se pretende proteger (Cortés & Ortiz , 2004).

Algunos métodos de control de la corrosión son: la protección por recubrimientos metálicos, protección por recubrimientos no metálicos, protección por el empleo de pasivadores y el empleo de materiales autoprotectores; estos últimos emplean la formación de óxidos como goethita, hematita, magnetita, entre otros, que se forman al corroerse la superficie hasta formar una capa estable de herrumbre que frena la continuidad del fenómeno (Orózco Cruz).

1.2.1. Protección por recubrimientos metálicos

La formulación o desarrollo de recubrimientos anticorrosivos inicia a finales del Siglo XVIII, con el desarrollo de recubrimientos metálicos, en 1741 el químico francés, Melouin recubrió láminas de hierro con zinc por un proceso de inmersión. Luego, en 1800 Johann Ritter empleó una batería tipo Volta para galvanizar zinc sobre láminas de Hierro. La técnica de galvanización se continuó optimizando a lo largo de ese siglo hasta que en 1824, Sir Humphry Davy mostró los rudimentos de la protección catódica de láminas de Cobre acopladas con zinc o hierro, finalmente en 1836, Sorrel, en Francia, patentó el término galvanización, el cual describía el proceso de sumergir láminas de metal en Zinc fundido, aun así el proceso no fue comercialmente viable hasta inicios del siglo 20. (Sreevatsa, 2009).

1.2.2. Protección por recubrimientos no metálicos

Los recubrimientos no metálicos empleados en la protección de la corrosión se clasifican principalmente en fosfatación, oxidación superficial, esmaltado, pinturas, cerámicos y vidrios (Cuesta Fernández, 2009).

- Recubrimientos por fosfatación: consiste en la inmersión en solución acuosa de fosfato metálico ácido, obteniendo una protección eficaz mientras se complete con una impregnación de una materia ácida, aun así la protección por fosfatación es poco eficaz y solo se emplea como impregnación previa a una aplicación posterior de pintura o barniz. (Cuesta Fernández, 2009).
- Recubrimientos por oxidación superficial: consiste en la formación de una película superficial de óxido para proteger el metal, se emplea para aleaciones de aluminio y magnesio, en aceros se conoce como aceros autoprotectores. Dicha película formada sobre el metal es bastante protectora cuando se expone al aire libre, aun así estudios la protección depende directamente del grosor de la película, a mayor grosor mayor protección (Cuesta Fernández, 2009), esto también depende de la composición y morfología de la capa formada por los óxidos o herrumbre de aceros sobre la superficie del material después del proceso de corrosión (Betancur, Pérez, Correa, & Barrero, 2012)
- Recubrimiento por esmaltado: consiste en una formación de papilla sobre el metal previamente desengrasado y decapado. Los esmaltes empleados son esencialmente borosilicatos de calcio, potasio y plomo. Éste recubrimiento se emplea para utensilios de cocina y equipos de la industria química. (Cuesta Fernández, 2009).
- Recubrimiento con pinturas: consiste en pintar varias capas el metal a proteger, aun así toda aplicación de pintura de cualquier clase debe preceder de un desengrasado y decapado del metal para desaparecer trazas de óxidos e impurezas. (Cuesta Fernández, 2009).
- Recubrimiento con cerámicas: la aplicación como agente anticorrosivo deriva de las capacidades a la resistencia del calor, ataques de agentes químicos, presentan como inconveniente solo su fragilidad. Los materiales industriales de más utilidad industrial son: gres, ladrillos antiácidos, materiales refractarios, porcelana, vidrio, hormigón y cemento. (Cuesta Fernández, 2009).

1.2.3. Protección por empleo de pasivadores

Los pasivadores son sustancias que producen una película no porosa e insoluble sobre una pieza metálica impidiendo la corrosión. Las sustancias empleadas pueden ser sustancias que generan óxidos los cuales vuelven el metal inerte a los agentes químicos, soluciones metálicas que generen la película protectora o metales, los cuales se pueden pasivar colocándolos como ánodos en cubas electrolíticas. El propósito de la pasivación es modificar el potencial de electrodo, cambiando su posición electroquímica hasta obtener un potencial similar a los metales nobles. (Dominighi, 2001).

Las causas de la pasivación se atribuyen a la formación de películas gaseosas protectoras, generalmente oxígeno e hidrógeno, o bien a la formación de películas sólidas, generalmente óxidos. Los pasivadores más empleados son el minio y el cromato de zinc. (Cuesta Fernández, 2009).

1.2.4. Protección por empleo de metales autoprotectores

Los metales autoprotectores son metales no ferrosos o aceros que reciben tratamientos térmicos o recubrimientos que aportan dureza a las piezas y generan capas antioxidantes, se emplean generalmente en herramientas, brocas y construcciones a gran escala. (Cuesta Fernández, 2009).

En el 2010. Damgaard et al. mostraron los efectos de la corrosión en metales autoprotectores como el Acero para intemperie empleado en estructuras de las carreteras, a los cuales se les ha probado tener un poder anticorrosivo alto debido a la adición de otros elementos al acero como el cobre. La corrosión en estas macroestructuras se presenta como se observa en la Figura 3 y 4.



Figura 3. Parte inferior de un paso elevado de Acero para intemperie corroído. (Damgaard et al., 2010)



Figura 4. Superficies de Acero “viejo” y “nuevo” antes de desoxidar. (Damgaard et al., 2010).

En el estudio Damgaard et al. midieron la masa de un metal autoprotector corroído y uno sin corroer empleando un medidor de espesor por ultrasonido (UTG), a estos metales se les aplico un recubrimiento de zinc metalizado, cinta de zinc, y una mezcla $Al - Zn - In$ metalizado para incrementar su poder anticorrosivo obteniendo como resultado el cambio de masa en cada ciclo (aplicar completamente o a medias el recubrimiento) como se muestra en la Figura 5. (Damgaard et al., 2010).

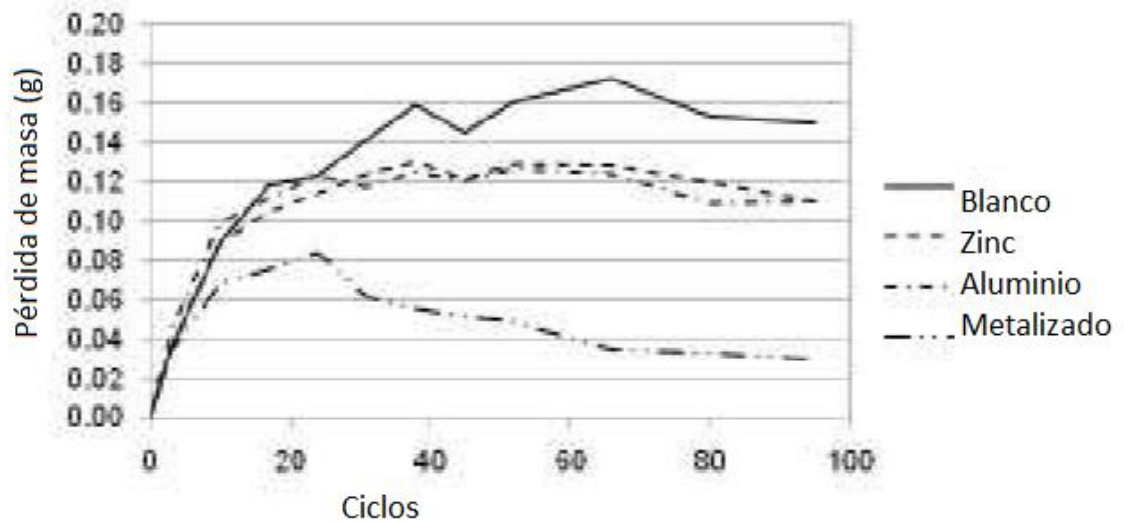


Figura 5. Resultados del cambio de masa empleando diferentes recubrimientos. (Damgaard et al., 2010).

En el 2014, Morcillo et al., realizaron estudios con aceros de intemperie, dónde se observó el efecto sobre la velocidad de corrosión al agregar cobre en la aleación del acero. La importancia del cobre en los aceros de intemperie empieza por su bajo costo y termina con la mejora de la resistencia a la corrosión atmosférica del acero de intemperie. En 1962, Larrabee y Coburn confirmaron experimentalmente que la mínima concentración a la que debe encontrarse el cobre en el acero de intemperie debe ser 0.05 %W y dependiendo del ambiente al que se expone el metal se debe incrementar la concentración. Morcillo et al., experimentaron incrementando la concentración de cobre y obteniendo como resultado que a mayores concentraciones menor la velocidad de corrosión como se observa en la Figura 6. (Morcillo et al., 2014)

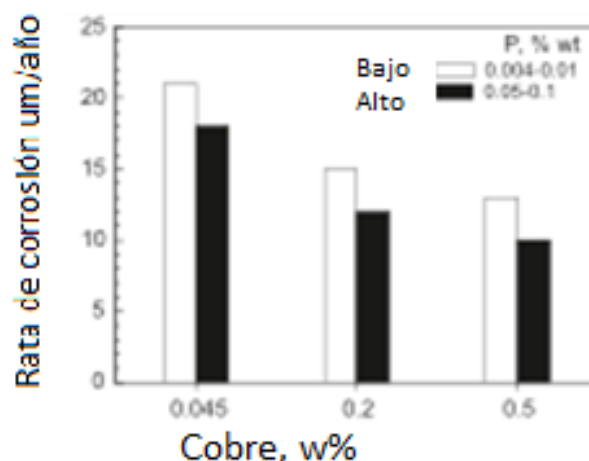


Figura 6. Efectos de la concentración de soluciones de Cobre en sobre la velocidad de corrosión. (Morcillo et. al, 2014)

En la actualidad, se desarrollan estudios de velocidades de corrosión en diferentes superficies metálicas, en el 2009, E. Castañeda estudió el efecto del cromo en la velocidad de corrosión y productos de corrosión de aceros de baja aleación, para el estudio se evaluaron dos casos, el primero 0.5% de cromo y el segundo con 1% de cromo y se compararon con aleaciones de acero con cobre al 1% y níquel al 1%, se impuso un sistema de corrosión acelerada tipo inmersión-emersión, el cual simulaba ambientes tropicales, industriales y marinos, indicando que al poseer un mayor porcentaje de cromo presenta menores velocidades de corrosión que aquellas con porcentajes menores al 1%. (Castañeda, 2009). En la Tabla 1 a continuación se observa como Castañeda simuló con cada solución aguas lluvias de diferentes tipos de atmósferas y presentó el pH y la concentración de SO_2 presente como contaminante en cada una de las atmósferas simuladas.

Tabla 1. Solución utilizada para simular experimentalmente las aguas lluvias de diferentes tipos de atmósferas. (Castañeda, 2009).

Solución	pH	SO_2	Atmósfera Simulada
<i>Agua destilada</i>	6 a 7	-	Rural
<i>NaHSO₃ 10⁻⁶ M</i>	6.2	0.11	Rural con leve polución
<i>NaHSO₃ 10⁻⁵ M</i>	6.15	4.31	Semi-rural
<i>NaHSO₃ 5x10⁻⁵ M</i>	5.1	70	Urbana con leve polución
<i>NaHSO₃ 0.75x10⁻⁴ M</i>	4.85	180	Urbana con polución
<i>NaHSO₃ 10⁻⁴ M</i>	4.6	550	Urbana con fuerte polución o industrial

<i>Solución</i>	<i>pH</i>	<i>SO₂</i>	<i>Atmósfera Simulada</i>
Na ₂ SO ₄ 10 ⁻⁴ M	4.6	550	Industrial
NaCl 10 ⁻³ M	5.1	-	Marina

E. Castañeda expuso cada espécimen durante 180 días a cada una de las atmósferas simuladas y para las láminas de acero alto cobre obtuvo los resultados para atmósfera marina e industrial, dónde las zonas rojas están constituidas principalmente por la menor cantidad de óxidos (goethita (G), hematita (H), feroxita (F), lepidocrocita (L) y magnetita (M)) mientras que las zonas negras y amarillas están constituidas principalmente por goethita y hematita. (Castañeda, 2009).

1.2.5. Protección por recubrimientos orgánicos e inorgánicos

El desarrollo y empleo de recubrimientos orgánicos e inorgánicos inicia en 1913, cuando Norman A. Dubois cuestionó un estudio de las propiedades de las pinturas, mostrando la necesidad de realizar pruebas anticorrosivas en diferentes medios. Los estudios que comprobaron la hipótesis de Dubois fueron: La protección catódica para el Hierro sumergido en agua en 1952 por Sudrabin y Marks (Sudrabin & Marks, 1952), polímeros orgánicos conductores, demostrando la protección anódica de láminas de hierro empleando polianilina en el 2000 por el ganador del Premio Nobel en química, Alan MacDiarmid. (Ahmad & MacDiarmid 1996).

1.3. EMPLEO DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

Los recubrimientos orgánicos, como las pinturas, son uno de los métodos de protección contra la corrosión, debido a su bajo costo y facilidad de aplicación; en el 2004, Bethencourt et al., estudiaron el comportamiento de una pintura acrílica a base agua aplicada sobre un acero de uso frecuente en la industria naval mediante procesos de inmersión en soluciones de *NaCl* al 3.5%, de metales recubiertas y no recubiertas las cuales mostraron una propiedad protectora de una pintura base agua en medios salinos para periodos inferiores a 90 días. A partir del día 90 el metal queda completamente

desprotegido y empieza la degradación de éste (Bethencourt, Botana, Cano, Osuna, & Marcos, 2004). Los resultados obtenidos presentan la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) de una muestra recubierta, en los primeros días existe una tendencia a valores activos indicando una proporción de área superficial catódica respecto a la anódica disminuye, en los días posteriores el E_{corr} tiende a la nulidad, evidenciando que el agua y el oxígeno han alcanzado una interfase metal – pintura creando condiciones alcalinas debido a la reducción del oxígeno y finalmente, hacia el día 90 los valores del E_{corr} indican que el metal se encuentra sin recubrimiento en la solución, es decir, el recubrimiento se degradó en su totalidad (Bethencourt, Botana, Cano, Osuna, & Marcos, 2004). El potencial de corrosión se midió empleando un electrodo de referencia y un voltímetro, el resultado, el cual es el E_{corr} , corresponde a un potencial mixto en el cual la reacción anódica y catódica ocurren a la misma velocidad, por ende la corriente neta es nula (Jubert, 2010).

1.4. RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS

Continuando con las investigaciones en el campo de la corrosión, en el 2009 J. A. González realiza un estudio electroquímico, empleando un recubrimiento polimérico basado en epoxi-poliamina, el cual se empleó en diferentes técnicas y en diferentes medios, evidenciando un incremento el poder anticorrosivo. (González, 2009). Los resultados del efecto de la concentración del medio salino en el tiempo de ruptura de la película, en cual se evidencia que la película de recubrimiento se va despegando al incrementar el tiempo de exposición debido a que la concentración de iones de cloruro disminuye a medida en la que se absorbe el agua por la lámina de metal, es decir, se desprende la película protectora.

En 2011, M. A. Amin y M. M. Ibrahim investigaron el control de la corrosión del Acero dulce en soluciones de H_2SO_4 al 4.0 M empleando recubrimientos basados en derivados de la glicina en diferentes concentraciones y temperaturas, desde 278 a 338 K, en el estudio, se evaluaron las velocidades de corrosión en láminas con y sin recubrimiento, evidenciando un decrecimiento en la velocidad de corrosión al aplicar el recubrimiento en

el acero dulce. (Amin e Ibrahim, 2011). Amin e Ibrahim reportaron gráficamente los mg de hierro disueltos por unidad de área en función del tiempo con y sin recubrimiento.

1.5. RECUBRIMIENTOS EMPLEANDO MATERIAL NANOESTRUCTURADO BASE CARBONO (MNBC)

La formulación y desarrollo de recubrimientos anticorrosivos empleando material nanoestructurado base carbono (MNBC) inicia a finales del Siglo XX e inicios del Siglo XXI, para los cuales se emplearon diferentes medios para el recubrimiento, como solventes orgánicos o inorgánicos. (Terrones, M. et al, 2010)

1.5.1. Material nanoestructurado base carbono (MNBC)

Las nanoestructuras de carbono fueron descubiertas a lo largo del siglo XX, en 1991 por Sumio Iijima en estructura nanotubos, a partir de la fecha se encontraron diferentes tipos de nanoestructuras, las cuales dada su forma, dimensión (se encuentra material nanoestructurado en 0D, 1D, 2D, y 3D), e hibridación poseen diferentes propiedades las cuales son relativamente controlables mediante procedimientos de nanociencia y nanotecnología, y de esta manera aprovechadas en diferentes campos de la industria (Terrones, M. et al, 2010).

Algunas de sus propiedades son (Zurutuza, 2012):

- Alta movilidad electrónica
- Alta área superficial
- Alta conductividad
- Alta conductividad electrónica
- Alta conductividad térmica
- Transparencia
- Flexibilidad
- Funcionalidad

Aun así, es necesario tener en cuenta que las propiedades que presenta el MNBC son sensibles a parámetros como imperfecciones cristalinas, dopajes o funcionalizaciones, es decir, las propiedades obtenidas en el MNBC dependen del proceso que se empleó para sintetizarlos. Los campos industriales en los que se aplican las nanoestructuras son (Zurutuza, 2012):

- Electrónica: transistores
- Pantallas táctiles y displays para tecnología de iluminación: LEDs, OLEDs
- Energía: paneles solares, baterías, supercondensadores.
- Fotónica: láseres, fotodetectores, moduladores ópticos.
- Recubrimientos: conductores, protección electromagnética.
- Composites
- Sensórica: biosensores, sensores.
- Aeroespacial: materiales conductores, recubrimientos contra rayos.
- Electrónica: disipador de calor
- Biotecnología: ingeniería de tejidos, liberación de fármacos, biosensores, soporte para visualizar biomoléculas.

Las diferentes formas de las MNBC se encuentran en la Figura 7 a continuación:

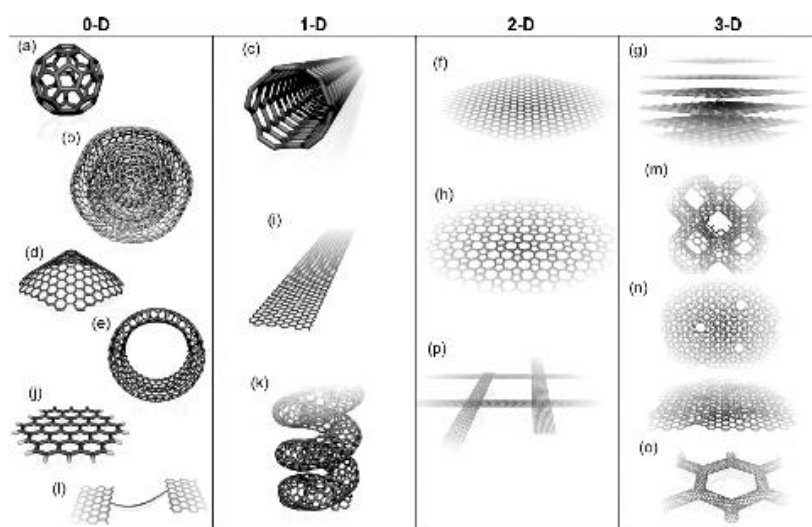


Figura 7. Modelos moleculares de las diferentes nanoestructuras de carbono con hibridación sp^2 . (a) Fullerenos; (b) Fullerenos gigantes anidados; (c) CNT; (d) nanoconos; (e) nanotoroides; (f) superficie de grafeno; (g) cristal de grafito 3D; (h) superficie Haeckelite; (i) nanocintas de grafeno (j) racimo de grafeno; (k) CNT helicoidal; (l) cadenas cortas de carbono; (m) cristales Schwarzite 3D; (n) nanoespumas de carbono; (o) red 3D de CNT y (p) redes 2D de nanocintas. (Terrones, M. et al, 2010).

Desde su descubrimiento, diferentes estudios se han realizado para materiales a nivel microscópico en cuanto a su morfología, microestructura y frecuencia vibracional entre otros. En 1973, Nakamizo, Kammerek y Walker Jr. realizaron un análisis de diferentes microestructuras de carbono y presentaron los diferentes número de onda (ν) en las

cuales se presentan las diferentes estructuras como se muestra a continuación en la Figura 8. (Nakamizo, Kammerek, & Walker Jr., 1974)

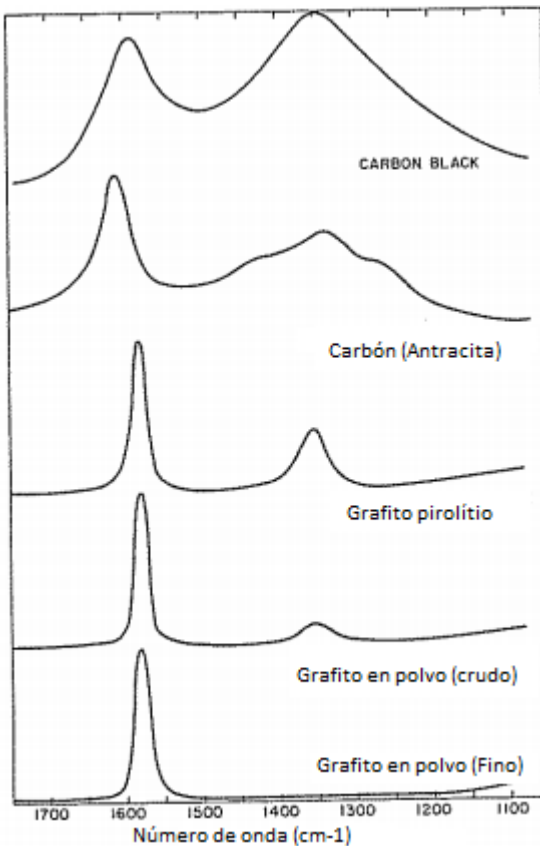


Figura 8. Espectros Raman de diferentes estructuras de carbono (Nakamizo, Kammerek, & Walker Jr., 1974)

1.5.2. Recubrimientos basados en MNBC

En el 2007 Aglan et al, estudiaron el efecto del empleo de nanotubos de carbono multi-pared (MWCNT) en una resina epoxi junto con un copolímero de acetato de vinilo/cloruro de vinilo para desarrollar un recubrimiento anticorrosivo. El recubrimiento desarrollado fue comparado con la resinas sin MWCNT para evaluar su resistencia anticorrosiva al ser sumergidos en soluciones salinas de $NaCl$ al 5%, por diferentes periodos de tiempo, así como las velocidades de corrosión y las propiedades mecánicas de los recubrimientos desarrollados. Al finalizar el estudio se evidenció que la resina con MWCNT presentó un incremento en la resistencia de a la transferencia de carga que la resina sin MWCNT

(Aglan et al, 2012), dichos resultados presentaron la diferencia de las láminas con y sin recubrimiento después de 20 días de inmersión, dónde se evidencia la corrosión existente al no emplear el recubrimiento mediante la presencia de burbujas sobre la superficie del material.

Posteriormente, en el 2009, S. Sreevatsa fabricó estructuras tipo diodo y transistor, a partir de nanotubos de carbono, los cuales tienen diferentes propiedades, como la inactividad química, propiedad aprovechada para el estudio del flujo iónico a través de las barreras potenciales resultantes. Sreevatsa realizó 4 casos de estudio, en el primero se depositaron varias capas de nanotubos en sustratos de hierro, se demostró que la corrosión fue impedida por las barreras potenciales formadas por las uniones electrónicas de los nanotubos evidenciando una resistencia temporal a soluciones salinas de $NaCl$ al 3.5% w/w y la disminución en la velocidad de corrosión. En el segundo caso, los nanotubos se fundieron en el sustrato capa a capa, evidenciando un control en el potencial de la superficie por la base nanoestructurada.

En el tercer caso, se empleó el grafeno como una capa inmediata entre el polipirrol, el cual actúa como polímero conductor y el sustrato, evidenciando una respuesta en el potencial de la superficie del sustrato y una protección ante la corrosión. Finalmente, en el cuarto caso se sintetizaron nanotubos bio-compatibles evidenciando resultados parecidos a los del primer caso. Aun así, en los casos en los que los recubrimientos mejoraron el desempeño frente a la corrosión fue en inmersión en agua destilada, ya que estas pruebas no presentaron mejoras significativas al emplear soluciones salinas (Sreevatsa, 2009).

En el 2010, Cho y Ko desarrollaron recubrimientos hidrófobos con MWCNT y un plasma basado en una mezcla 3:1 de trimetilclorosilano (TMCS)/tolueno a bajas presiones, para los cuales se les estudió y calculó la energía superficial, la cual indica el incremento de la energía libre al aumentar el área superficial por cada unidad de área, mediante la medición en el ángulo de contacto entre las MWCNT y el líquido, éstas fueron comparadas con el plasma sin las nanoestructuras evidenciando un decrecimiento en

estas de 72.9 mJ/m^2 a 0.041 mJ/m^2 , lo cual indica un incremento al emplear MWCNT para el aumento de la protección contra la corrosión de materiales metálicos. (Cho y Ko, 2010).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo del material compuesto polimérico nanoreforzado y el análisis de sus propiedades anticorrosivas se siguió la metodología que se especifica en éste capítulo.

2.1. INSTRUMENTACIÓN

- Reactor CVD
- Equipo de Mojabilidad Contact Angle System. OCA Systems 15EC
- Equipo de corrosión (Tanques de vidrio y motores)
- Equipo de Sonicación

2.2. MATERIALES

- Ácido acético
- Ácido clorhídrico
- Ácido dodecylbencenosulfónico
- Ácido nítrico
- Ácido sulfúrico
- Agua destilada
- Alcohol isopropílico
- Anilina
- Catalizador para resina
- Clorobenceno
- Etanol
- Hidrógeno
- Metano
- Nanotubos de carbono (CNTs)
- Nitrógeno
- Peroxisulfato de amonio
- Resina epóxica
- Sal industrial
- Tetrahidrofurano
- Láminas de Cobre
- Láminas de Acero al carbón

2.3. METODOLOGÍA

2.3.1. Síntesis del material nanoestructurado base carbón (MNBC)

La síntesis del MNBC se divide en dos partes, primero se llevó a cabo el pretratamiento del sustrato dónde se depositaron las nanoestructuras y segundo la síntesis de estas. El sustrato empleado fueron 4 láminas de cobre, las cuales tenían por dimensiones 4 *cm* de largo y 2.3 *cm* de ancho, obteniendo un área de 9.2 *cm*² por lámina.

2.3.1.1. Pretratamiento del sustrato

El pretratamiento de las lámina de cobre se realizó tomando como referencia el pretratamiento descrito por Guermone et al. (Guermone, y otros, 2011)

El pretratamiento se realizó para remover las grasas e impurezas presentes en las láminas de cobre debido a su manejo. El pretratamiento se realiza empleando alcohol isopropílico (C_3H_8O), ácido acético ($C_2H_4O_2$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), las soluciones empleadas se presentaron en concentraciones puras a temperatura ambiente.

La primera parte del pretratamiento se realizó mediante un proceso de sonicado, para esto inicialmente se introdujo una lámina de cobre en un beaker con C_3H_8O , dicho beaker con la solución y la lámina se cubrió empleando papel aluminio para evitar que la solución se evaporara, finalmente éste se introdujo en un baño de ultrasonidos con una frecuencia de 20 *kHz* durante 30 minutos.

Al finalizar la sonicación, se retiró la lámina del beaker con solución empleando pinzas para no contaminar o ensuciar la lámina y luego se introdujo en otro beaker con $C_2H_4O_2$ y se realizó el mismo procedimiento previamente descrito para el C_3H_8O .

Finalmente, para concluir el pretratamiento se retiró la lámina del beaker con solución y se introdujo en un beaker con H_2SO_4 , esta etapa se realizó calentando la solución a 40°C durante 30 minutos. Ya que no todas las láminas fueron utilizadas inmediatamente al

finalizar el pretratamiento, se dejaron en el beaker con la solución y el papel aluminio con el objetivo de no contaminarlas.

2.3.1.2. Síntesis del MNBC

La síntesis del MNBC se realizó en un reactor tipo PFR mediante un proceso de deposición química en fase vapor, CVD. Para la síntesis el reactor se encontraba equipado con el programa CVD HOST, dónde se introdujeron los parámetros necesarios para realizar la síntesis.

Inicialmente, se preparó el equipo, para esto se dio inicio a el programa y se encendió el equipo, para asegurar que el tubo de cuarzo dónde ocurre la reacción dentro del reactor se encontraba seco se dejó correr un flujo de N_2 durante 5 minutos y luego se introdujeron las láminas de cobre en el tubo de cuarzo dónde se llevó a cabo la reacción.

En el programa se activó la opción “Manual” para comprobar que los gases necesarios para la reacción (N_2 , H_2 y CH_4) se encontraran disponibles. Al activar “Manual” la bomba se inició mostrando una presión de vacío de -0.07 MPa .

Una vez la bomba generó vacío se introdujeron en el programa los parámetros necesarios para iniciar la reacción y se desactivo la opción “Manual” en el programa. Los parámetros para llevar a cabo la reacción se encuentran en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2. Parámetros de temperatura y tiempo para llevar a cabo la síntesis del MNBC en el CVD.

<i>Etapas en el proceso</i>	<i>T [°C]</i>	<i>t [min]</i>
<i>Precalentamiento</i>	700	-
<i>Reducción</i>	800	15
<i>Crecimiento</i>	800	-
<i>Flujo de CH_4</i>	800	2
<i>Enfriamiento</i>	60	120

En el programa se observaron las diferentes etapas de reacción, ya que cada etapa necesitaba un flujo de gas para dar inicio a la reacción. Cuando el proceso se encontraba

en la etapa de precalentamiento se introdujo un flujo de 80 *sccm* de N_2 , en “Reducción” se verificó que el flujo N_2 se haya cerrado automáticamente y se introdujo un flujo de 15 *sccm* de H_2 , en la etapa de “Crecimiento” se verificó que el flujo de H_2 se haya cerrado y se introdujeron flujos de 20 *sccm* de CH_4 y 80 *sccm* de N_2 . Finalmente, la etapa “Enfriamiento” se realizó a presión atmosférica, para esto se desactivó la bomba y se verificó que los flujos se encontraran cerrados a excepción del N_2 , se introdujo un flujo de 80 *sccm* y se esperó hasta que el termómetro del programa se encontrara en temperaturas inferiores a los 60°C para retirar las láminas de metal con el MNBC depositado en su superficie, se retiraron a una temperatura de 30°C.

Una vez retiradas las láminas de cobre del reactor, el MNBC obtenido se removió mecánicamente siguiendo lo descrito en la norma ASTM G1, la cual indica que la remoción puede ser mediante raspado, fregado, cepillado, limpieza ultrasónica, impacto mecánico e impacto de chorro, se eligió una remoción mecánica mediante raspado con una espátula. El MNBC obtenido se guardó en un desecador para evitar que le entrara humedad a la muestra.

2.3.2. Síntesis de la matriz polimérica, Polianilina (PANI)

Para la síntesis de la matriz polimérica se siguió el procedimiento descrito por Tapas et al. (Tapas, y otros, 2011). La polimerización de la anilina se realizó en presencia de una solución acuosa de HCl teniendo en cuenta que 2.080 g de peroxidisulfato de amonio (APS) y 1 mL de anilina producen 1 g de PANI, ésta relación se encontró realizando el procedimiento a continuación previamente.

En un matraz se adicionaron 8.2 mL de HCl al 37% y se aforó para obtener así una solución de HCl 1M. Del matraz se tomaron 15 mL de HCl y se adicionaron a un beaker, se tomaron 4.16 g de APS y se agregaron al beaker con el HCl para disolverlos. Al tener la solución con el APS disuelto, ésta se llevó a un embudo de separación.

Se agregaron 2 mL de anilina 0.1M a un beaker con 20 mL de HCl y se dejó en agitación empleando un agitador magnético. Luego, se posicionó el embudo de separación con la

solución de APS y *HCl* con goteo “gota a gota” sobre el beaker con anilina y *HCl* en agitación, se dejó reaccionar por un tiempo de 2 horas.

Al finalizar la polimerización el producto final se filtró y se lavó con agua destilada y etanol y finalmente se dejó introducir en un desecador para prevenir que le entre humedad.

2.3.3. Desarrollo del material compuesto nanoreforzado

La emulsión PANI/MNBC se preparó mediante una polimerización in situ del monómero de la anilina en presencia del MNBC. El desarrollo de la matriz se realizó en dos etapas, primero una funcionalización y luego la polimerización. La funcionalización se realizó tomando como referencia el procedimiento descrito por Tapas et al. (Tapas, y otros, 2011) y para el desarrollo de la emulsión se tomó como referencia el procedimiento descrito por Yuan et al. (Yuan, Ma, Fan, Liu, & Ding, 2012).

La emulsión anticorrosiva se desarrolló empleando una resina epóxica KER 828 suministrada por la empresa Alfaquímicos S.A.S. con una densidad de $\rho = 1.16 \text{ g/cm}^3$, la ficha técnica de ésta se encuentra en el Anexo 1. El catalizador empleado para ésta resina es catalizador cicloalifático KCA 4303 suministrado por la misma empresa, su ficha técnica se encuentra en el Anexo 2, la relación catalizador: resina es de 1:0.65.

2.3.3.1. Funcionalización del MNBC

La funcionalización del MNBC se realizó siguiendo el procedimiento empleado por Tapas et al. en el artículo de la revista Composites: Part A en el 2011.

Para funcionalizar el MNBC se pretende agregar el grupo funcional carboxílico (-COOH) a éste. Para realizar la funcionalización es necesario tener en cuenta la cantidad de muestra que se va a preparar (cantidad de resina empleada), también el porcentaje con el que se pretende dopar, éste porcentaje indicaría la cantidad de MNBC que se adicionará para preparar la muestra. En éste caso, se empleó una muestra de 50 mL (58 g) de resina (es necesario especificar que este volumen se refiere a la resina sin catalizador), la cual requiere 37.7 g de catalizador, se realizará un dopaje del 1%, lo que indica que se

necesitara una muestra de 0.58 g de MNBC (el MNBC será black carbon y CNTs prístinos de Ni, la relación empleada de la mezcla de MNBC es de 1: 1).

Para preparar la muestra se pesaron los 0.29 g de blackcarbon y 0.29 g de CNTs (los cuales fueron otorgados por el Grupo de Investigación Bioingeniería de la Universidad Pontificia Bolivariana), éstos se llevaron a un mortero dónde se trituro la mezcla y se llevó a un beaker dónde se realizó la funcionalización.

La funcionalización se realizó empleando ácido sulfúrico (H_2SO_4). En el beaker donde se encontraba el MNBC se vertió el ácido hasta inundar el MNBC y se dejó durante 1 hora a temperatura ambiente. El producto obtenido se lavó en un embudo de separación con agua hasta que el agua salió sin color y luego se llevó al desecador dónde se dejó hasta que la muestra se encontrara seca.

2.3.3.2. Polimerización del material compuesto polimérico nanoreforzado

El MNBC funcionalizado en el numeral anterior, se debe dispersar en el proceso de polimerización del PANI como se indica en el numeral 2.2.2., para realizar éste proceso de polimerización, se debe introducir el MNBC previamente funcionalizado en el beaker con HCl y anilina y mezclar mediante agitación magnética, luego se debe poner el embudo con APS y HCl sobre el beaker con la mezcla con goteo “gota a gota” tal como se indica en el numeral 3.2.2..

2.3.3.3. Desarrollo de la emulsión

Para el desarrollo de la emulsión, se toma el polímero nanoreforzado y se adiciona a la resina para así obtener la emulsión. Para esto inicialmente se agregó tetrahidrofurano (THF) a la resina con el fin de bajar la viscosidad de ésta y así dispersar el polímero nanoreforzado con mayor facilidad.

De los 95.7 g de resina más el catalizador (58 g de resina y 37.7 g de catalizador) mezclados se toma el 90% de ésta mezcla (86.13 g) y se mezclan con 10% de THF (9.57 g

o 10,8 mL), agregando el THF al beaker que contiene la resina con el catalizador y mezclando con un agitador de vidrio.

Finalmente, se debe dispersar el polímero nanoreforzado obtenido en el numeral anterior y adicionarlo mientras se agita con un agitador de vidrio, al tener la dispersión lista ésta se debe introducir en un desecador para impedir que le entre humedad.

2.3.4. Pruebas de corrosión

2.3.4.1. Proceso de recubrimiento (dip coating)

El proceso de *dip coating*, o recubrimiento por inmersión se realizó para cubrir una lámina de acero al carbón la emulsión desarrollada previamente. Para realizar el proceso de *dip coating*, se realizó inicialmente un pretratamiento siguiendo de acuerdo con la norma ASTM G1, la cual especifica el tratamiento que se debe realizar sobre las láminas con y sin recubrimiento antes y después de las pruebas de corrosión. Inicialmente las láminas fueron desengrasadas empleando como agente ácido H_2SO_4 , durante 30 minutos a temperatura ambiente, luego fueron lavadas con agua destilada y se empleó como disolvente orgánico clorobenceno durante 10 minutos a 30°C para garantizar que las láminas se encontraran libres de grasa, finalmente estas fueron desgastadas con papel lija por sus caras y bordes.

Después de ser pretratada, la lámina se introdujo en un beaker con la emulsión a una velocidad constante evitando ser sacudida, se dejó en la emulsión durante 1 minuto y luego se retiró a una velocidad constante y esperar a que el exceso de líquido caiga en el recipiente con la emulsión. Finalmente, se esperó a que el recubrimiento se secase para iniciar las pruebas de corrosión.

2.3.4.2. Mojabilidad

Para las pruebas de mojabilidad se empleó un equipo de Mojabilidad Contact Angle System OCA 15EC, en el cual se aplicó una gota de agua sobre una lámina de metal para medir el ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie de la lámina con

emulsión. El ángulo de contacto indicó el grado de mojabilidad y las fuerzas intermoleculares presentes en la emulsión, estos datos son proporcionados por el software Dataphysics OCA 15EC.

2.3.4.3. Pruebas de corrosión NORMAS ASTM

Las pruebas de corrosión se realizaron bajo las condiciones establecidas en las normas ASTM G1 y G31, las cuales se describirán a continuación. Las pruebas se realizaron sobre láminas de acero al carbón de la siguiente manera: 5 láminas sin recubrimiento alguno (Blanco), 5 láminas recubiertas con la resina epóxica, 5 láminas recubiertas con PANI y finalmente 5 láminas recubiertas con el anticorrosivo desarrollado, cada prueba se realizó en un tanque separado.

Antes de introducir las láminas en el equipo de corrosión, éstas fueron pesadas antes de realizar el *dip coating* para las tres pruebas. A continuación en la Tabla 3 se muestran los pesos iniciales de cada una de las 5 láminas para cada una de las pruebas.

Tabla 3. Peso inicial de láminas de acero al carbón antes de ser introducidas a prueba de corrosión

Lámina	Peso inicial para cada prueba [g]			
	Blanco	Resina	Resina y PANI	Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado
1	11.470	11.767	11.413	11.163
2	11.476	11.525	10.988	11.151
3	11.518	11.623	11.362	11.359
4	11.634	11.519	11.390	11.527
5	11.561	11.272	11.405	11.470

Se tienen los siguientes promedios para los pesos iniciales y las desviaciones estándar de cada uno de ellos, como muestra la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4. Promedio de pesos iniciales y desviación estándar para cada prueba

Prueba	Promedio [g]	Desviación estándar
<i>Blanco</i>	11.532	0.0679

<i>Prueba</i>	<i>Promedio [g]</i>	<i>Desviación estándar</i>
<i>Resina</i>	11.541	0.181
<i>Resina y PANI</i>	11.321	0.189
<i>Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado</i>	11.334	0.176

La norma ASTM G31 describe las condiciones necesarias para realizar una prueba de corrosión de inmersión total. La prueba consistió en la inmersión total de las láminas en un recipiente de acrílico conteniendo 5 L con solución salina al 3.5% *p/v*, a temperatura ambiente y presión atmosférica, también se realizó bajo aireación constante durante la prueba. Las pruebas tuvieron una duración de 10 días (2304 horas) para cada tanque. La aireación se realizó empleando mangueras que introducían aire a los tanques mediante el uso de motores que proporcionaban el proceso.

Como se dijo en el numeral 2.2.4.1. la norma ASTM G1 especifica el tratamiento que se debe realizar sobre las láminas con y sin recubrimiento antes y después de las pruebas de corrosión. Después de ser sometidas al proceso de corrosión las láminas se lavaron y secaron con aire caliente, para luego ser almacenadas en un desecador. A estas láminas se les realizó una remoción mecánica de los productos de corrosión, usando la técnica de scratching, es decir, éstas fueron raspadas para remover los productos de corrosión, para finalmente proceder a un proceso de limpieza. Los productos generados por corrosión se guardaron en platos petri e introducidos en un desecador para prevenir que les entrara la humedad.

Para el proceso de limpieza las láminas de acero al carbón a las cuales se les realizó la prueba de corrosión, se siguió lo especificado en la norma ISO 11474:1998. Para dicho proceso, en un matraz de 1 L se adicionaron 500 mL de *HCl*, 2.63 mL de anilina y se aforó con agua destilada. La solución se vertió en 4 beakers diferentes (se empleó un beaker por prueba) y se introdujeron las láminas de cada una de las pruebas en sus respectivos beakers durante 2 horas. Finalmente, las láminas fueron secadas y luego pesadas.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Al llevar a cabo la metodología del capítulo anterior se obtuvieron diferentes productos por cada una de las síntesis realizadas y finalmente productos de corrosión, los productos obtenidos en cada uno de los métodos desarrollados fueron analizados siguiendo la norma internacional ASTM y finalmente caracterizados empleando los siguientes métodos:

- Microscopia óptica
- Espectroscopia Raman, empleando un espectroscopio Espectroscopio Raman RENISHAW inVia confocal Raman microscope, las medidas se tomaron con un objetivo de 50x y con una potencia que varió del 1% y 5% de la potencia nominal del láser, se implementó una integración por 10 minutos y un spot de aproximadamente 1 μm , para las mediciones se emplearon los siguientes lasers:
 - 830 nm con una portencia de 270 $mW \pm 10\%$
 - 633 nm con una portencia de 12.5 mW a 17.5 mW
 - 514 nm con una portencia de 20 mW
- Microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo modelo Nova NanoSEM 200, marca FEI, a un modo de trabajo alto vacío para muestras conductoras y resolución 1 nm a 30 kV y voltaje acelerador 200 V .
- Análisis químico mediante espectroscopía de electrones esparcidos (EDS), empleando un Sistema de Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), marca Oxford modelo INCA X-Sight, a un modo de trabajo alto vacío para muestras conductoras y resolución 1 nm a 30 kV y voltaje acelerador 200 V .

A lo largo de éste capítulo, se evidenciarán los resultados obtenidos en el desarrollo del proyecto y el análisis respectivo para cada uno de ellos.

3.1. CARACTERIZACIÓN PRODUCTOS SÍNTESIS DEL MNBC

Al realizar la síntesis del MNBC, se observó había una notable cantidad de estructuras depositadas en las láminas de cobre, de las láminas se eligieron las 2 que aparentaban tener mayor cantidad de nanoestructuras y se llevaron a caracterización en microscopio y espectroscopia Raman.

En la caracterización realizada mediante espectroscopia Raman para dos láminas diferentes, se obtienen dos bandas para dos números de onda (ν) entre los 500 cm^{-1} y los 3200 cm^{-1} , los resultados obtenidos se observan en la Figura 9 a continuación.

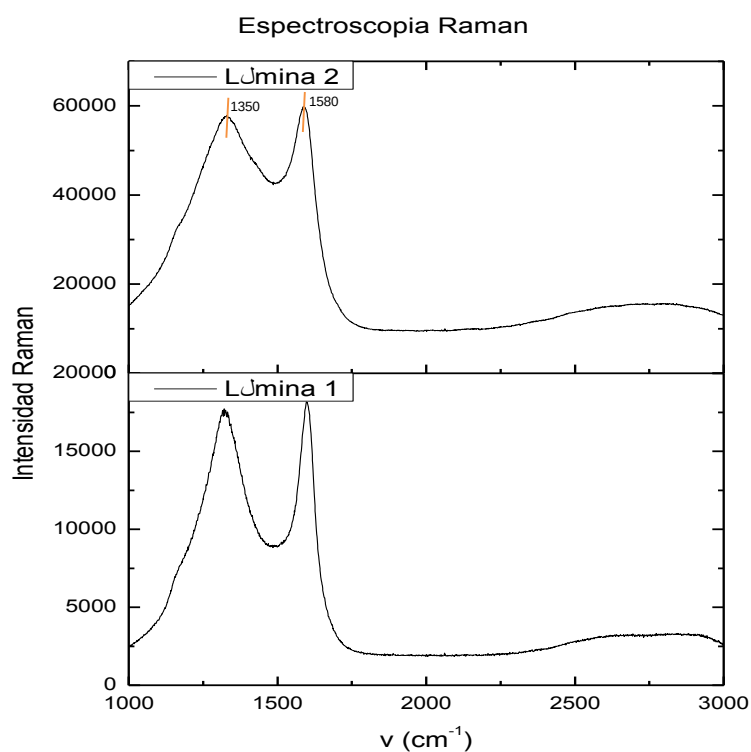


Figura 9. Resultados espectros Raman para productos de síntesis del MNBC

De los resultados obtenidos en el espectro se observan bandas distintivas para números de onda específicos los cuales demuestran que se obtuvo MNBC, dichas bandas son pronunciadas para números de onda de 1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} y un pico no pronunciado

a un número de onda entre los 2700 y 2800 cm^{-1} evidenciando que el MNBC que se obtuvo en la síntesis es blackcarbon (BC), se produce por la combustión incompleta de combustibles fósiles o en éste caso la combustión incompleta del CH_4 , generando material particulado o nanoestructuras de carbono de éste tipo.

A las láminas con BC se les realizó un análisis empleando un microscopio óptico con una escala de 10 μm , los resultados de dicho análisis se observan en la Figura 10, 11, 12 y 13 a continuación.

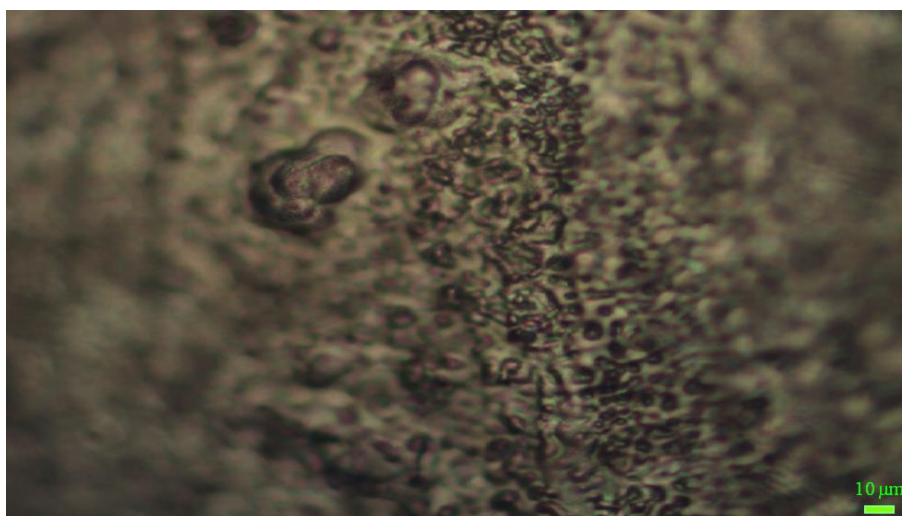


Figura 10. Microscopía óptica de granos de BC sobre lámina de cobre

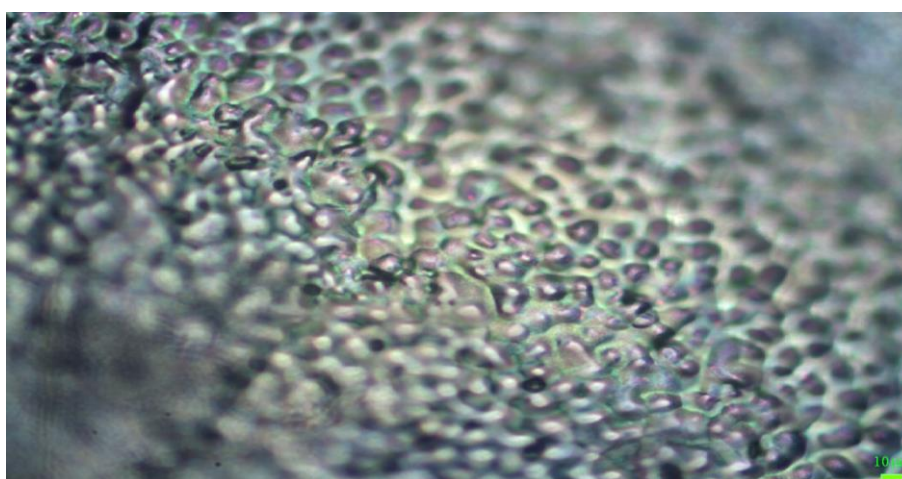


Figura 11. Microscopía óptica de intersticios de BC sobre lámina de cobre 1

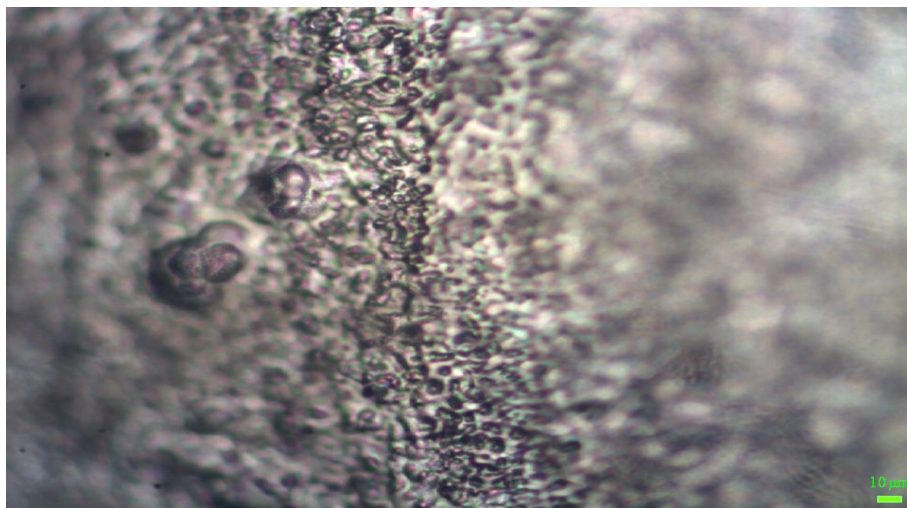


Figura 12. Microscopía óptica de BC sobre lámina de cobre 2

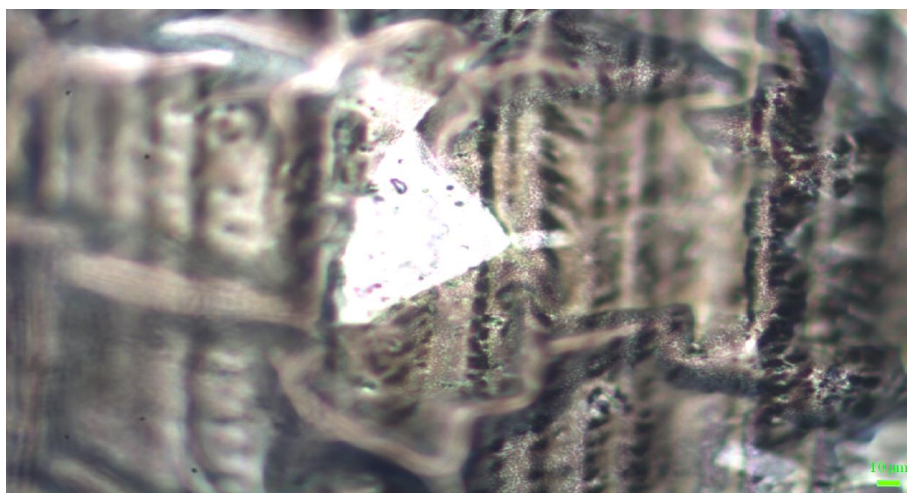


Figura 13. Microscopía óptica de superficie de lámina de cobre con BC

En las cuatro figuras anteriores se observa una superficie rugosa y brillante, de las cuales resalta la presencia de un material sobre las láminas de cobre (sustrato) empleado para la síntesis. En la Figura 10 y 12, se observan estructuras a escala micrométrica de diferentes tamaños, topografías y alturas mostrando así que la síntesis no produce estructuras de forma uniforme sobre la lámina, lo que indica que las nanoestructuras pueden depositarse unas sobre otras durante el proceso de síntesis formando pequeños morros de nanoestructuras como se observan en las figuras.

En cuanto a los intersticios², la Figura 11 y 12, muestran que estos son brillantes y los granos aunque muestren un poco de brillo son de carácter más oscuros. Debido a que los intersticios son los espacios vacíos que quedan entre los átomos de una red cristalina de un material, en éste caso el carbono, indican la presencia de un material de red cristalina puede encontrarse sobre el sustrato empleado durante la síntesis, es decir carbono o en éste caso black carbon, respaldando de manera gráfica lo que se evidenció en la Figura 9 con los picos de número de onda e Intensidad Raman.

Finalmente, en la Figura 13, se observa un material brillante que forma diferentes ondas sobre el sustrato y dónde los intersticios no se ven claramente, ni se observan los pequeños morros de estructuras como en las figuras anteriores, por el contrario, se observa que el material depositado sobre el sustrato formo una red, ésta se nota ya que es de carácter oscuro sobre un material que es de carácter brillante.

Al realizar la remoción mecánica del MNBC que había sobre la lámina y también se le realizó un análisis por espectroscopia Raman obteniendo los resultados que al igual que en la Figura 9, se observan picos distintivos a dos ν , los cuales indican la presencia del BC, dichos resultados se muestran en la Figura 14 a continuación.

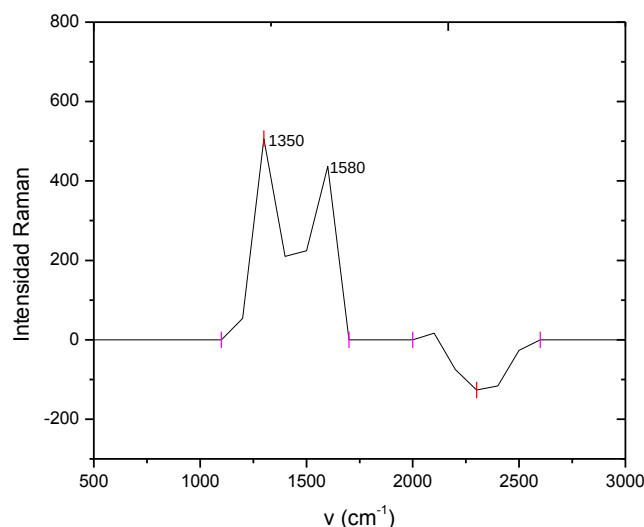


Figura 14. Resultados espectro Raman para BC sin la lámina de cobre

Tanto los resultados obtenidos en la Figura 9 como los de la Figura 14, concuerdan con datos experimentales obtenidos para números de onda del BC de acuerdo con lo

² Los intersticios son espacios huecos entre granos, en éste caso son espacios entre las nanoestructuras depositadas sobre el sustrato.

presentado por Nakamizo, Kammereck y Walker Jr., mostrando bandas de números de onda pronunciados para los 1350 y 1580 cm^{-1} los cuales indican que las nanoestructuras de carbono obtenidas en la síntesis por CVD fueron blackcarbon, sin descartar la presencia de otras estructuras de carbono (Nakamizo, Kammerek, & Walker Jr., 1974).

A los resultados obtenidos en la síntesis de nanoestructuras se les realizó un análisis mediante microscopía de barrido (SEM). La medición se realizó a diferentes escalas (20 , 10 , 5 y $2\mu\text{m}$) dónde se evaluaron los diferentes aspectos del BC obtenido en el proceso de síntesis. Los resultados se muestran en las figuras a continuación.

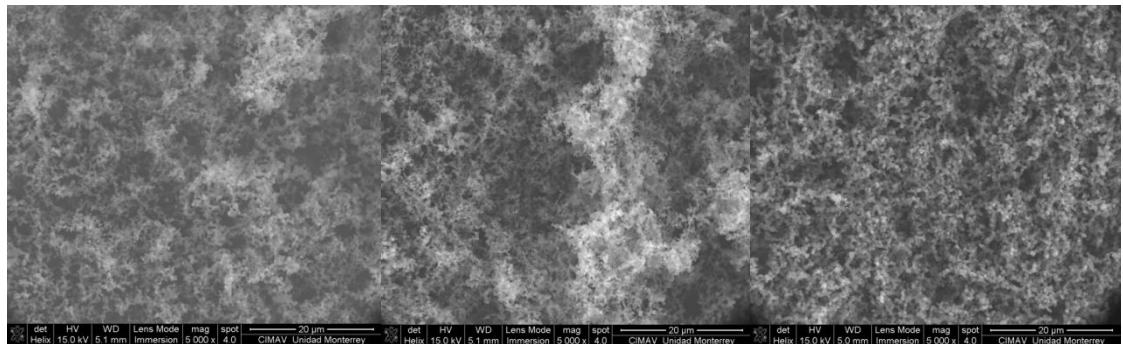


Figura 15. SEM con resultados del BC a una escala de medida de $20\mu\text{m}$

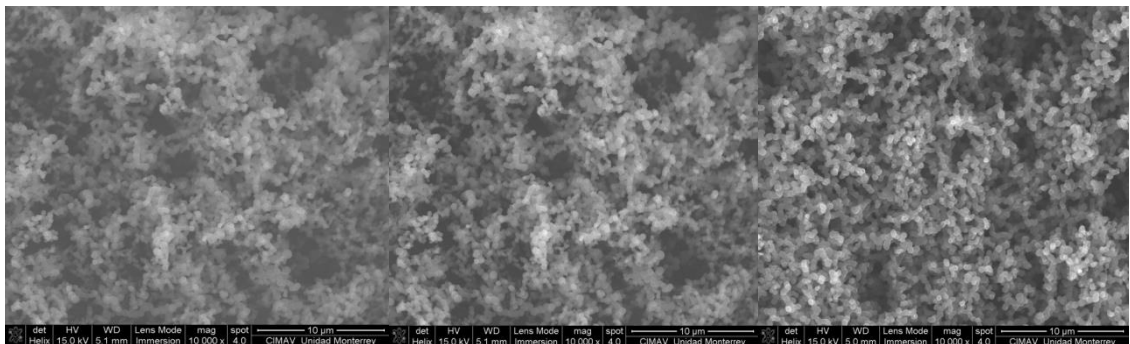


Figura 16 SEM con resultados del BC a una escala de medida de $10\mu\text{m}$

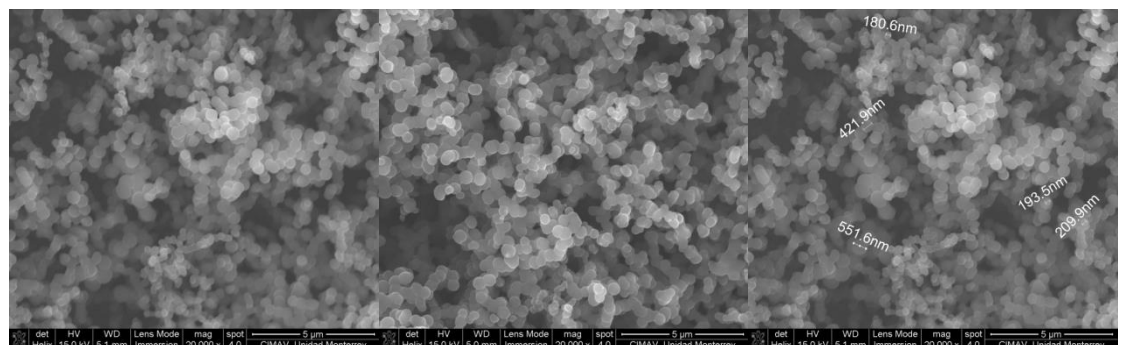


Figura 17. SEM con resultados del BC a una escala de medida de $5\mu\text{m}$

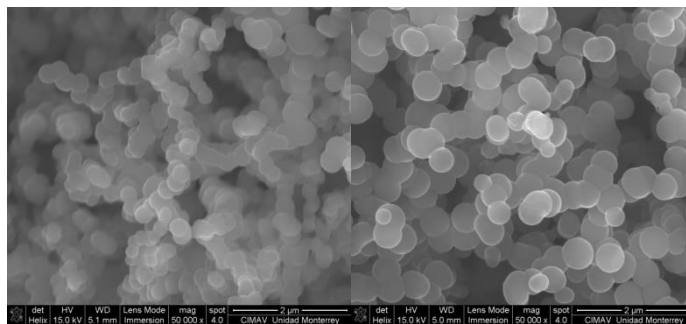


Figura 18. SEM con resultados del BC a una escala de medida de $2\ \mu\text{m}$

En la Figura 15 a 18 se observan los diferentes aspectos del BC obtenido después de realizar la síntesis. Se observan estructuras de color gris claro lo que sugiere la presencia del carbono en la muestra analizada aparece en la imagen como una superficie de color blanco. De los resultados, se observa una gran cantidad de estructuras de diferentes formas y tamaños, el tamaño de estas nanoestructuras fue medido al realizar el análisis a $5\ \mu\text{m}$, empleando el software del microscopio electrónico de barrido, dicha medida se encuentra aproximadamente desde $180.6\ \text{nm}$ a los $551.6\ \text{nm}$, es decir, el promedio de estas partículas se encuentra aproximadamente cerca de los $311.5 \pm 166.75\ \text{nm}$, de esto es posible indicar que las nanoestructuras, aunque se sintetizan bajo el mismo procedimiento tienen diferentes tamaños y formas, es decir, aunque se obtiene el mismo tipo de estructuras en el proceso CVD, no es posible controlar los tamaños en los que estas se presentan.

Al igual que en las figuras anteriores, después de la remoción mecánica de estas estructuras que se encontraban sobre el sustrato y se observa un material de carácter negro y brillante el cual se mezcló con los CNTs y se maceró para proceder a la funcionalización, en el Anexo 3 se encuentran las imágenes de los resultados de dichos procedimientos.

Al realizar la funcionalización, se tiene una mezcla de MNBC totalmente seca y de granulometría fina de color negro y un poco brillante, esto debido a la presencia del blackcarbon en la mezcla. Al MNBC funcionalizado se le realizó una caracterización con microscopía electrónica de barrido SEM y Análisis químico mediante espectroscopía de electrones esparcidos (EDS). Los resultados se presentan a continuación con su respectivo análisis.

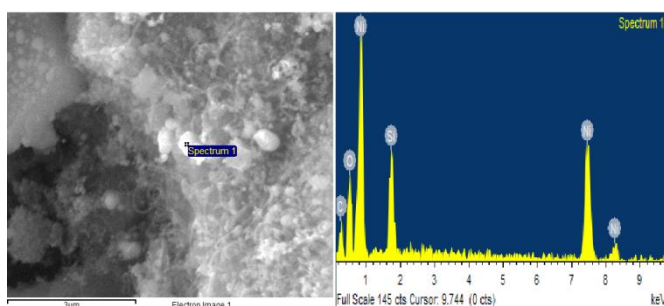


Figura 19. Espectro composición MNBC funcionalizado 1

Elemento	%W	%Atómico
C	12.39	31.90
O	12.41	24.00
Si	7.81	8.60
Ni	67.39	35.00

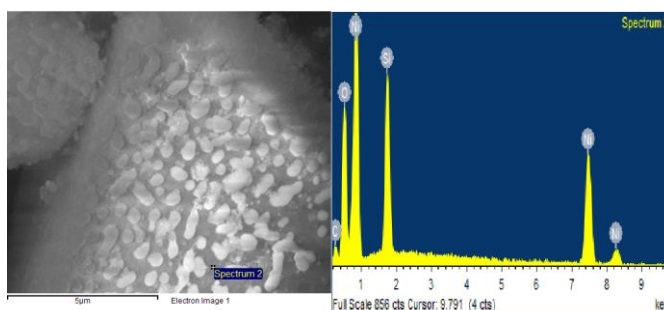


Figura 20. Espectro composición MNBC funcionalizado 2

Elemento	%W	%Atómico
C	9.55	27.74
O	9.57	20.85
Si	5.18	6.44
Ni	75.70	44.97

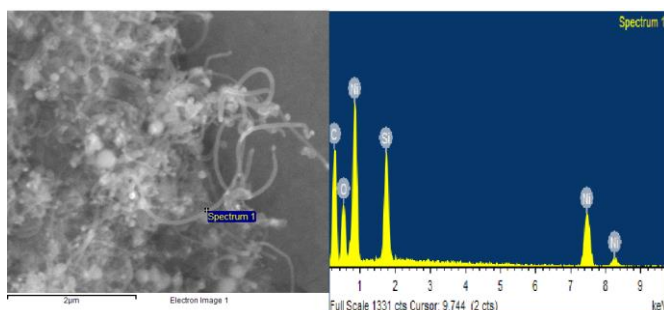


Figura 21. Espectro composición MNBC funcionalizado 3

Elemento	%W	%Atómico
C	41.59	66.25
O	13.85	16.57
Si	7.52	5.12
Ni	37.04	12.07

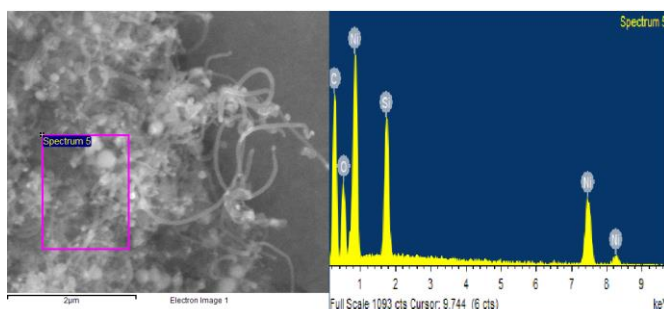


Figura 22. Espectro composición MNBC funcionalizado 4

Elemento	%W	%Atómico
C	44.30	68.09
O	14.07	16.24
Si	7.53	4.95
Ni	34.09	10.72

En la Figura 19 a 22 se presentan los resultados del EDS obtenidos para el MNBC funcionalizado, debido a que se empleó un catalizador de Níquel para la síntesis de los nanotubos empleados para la funcionalización (se emplearon CNT's pristinos de níquel), la composición del MNBC funcionalizado es en gran parte níquel, también aunque se muestra en pocas cantidades se presenta silicio, lo que indica que las estructuras no fueron purificadas después de la síntesis y antes de la funcionalización. Para la Figura 19 y 20 se observa una pequeña cantidad de MNBC en porcentaje en peso, en promedio $10.97 \pm 2.01\%W$ en ambas muestras empleadas para los espectros, indicando que las muestras para ambos espectros se encuentran totalmente impuras, ya que en %W son prácticamente níquel. En la Figura 21 y 22 se observa un mayor porcentaje en peso de MNBC lo que indica que las muestras empleadas para estos espectros tenía una proporción catalizador – nanoestructuras más equitativa, un promedio de $42.945 \pm 1.916\%W$ para las muestras en los espectros de dichos gráficos. Debido a que las nanoestructuras no se encuentran purificadas, aunque pueden presentar una mejora en la actividad protectora de la emulsión a preparar el hecho de no encontrarse en estado puro puede no mejorar en su totalidad la protección del metal, es decir, la diferencia entre la protección empleando resina y PANI y empleando resina y el material compuesto polimérico nanoestructurado no sería muy grande.

En las figuras a continuación se presentan los resultados del análisis empleando el microscopio electrónico de barrido (SEM) a diferentes escalas, desde $200\mu m$ hasta $1\mu m$:

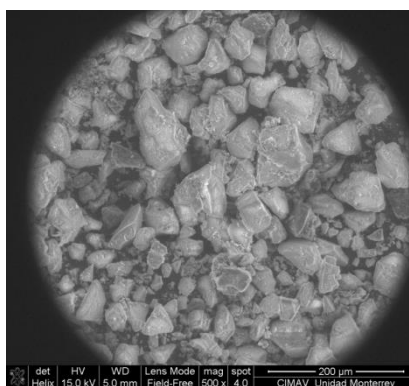


Figura 23. SEM MNBC funcionalizado con H_2SO_4 a una escala de $200\mu m$

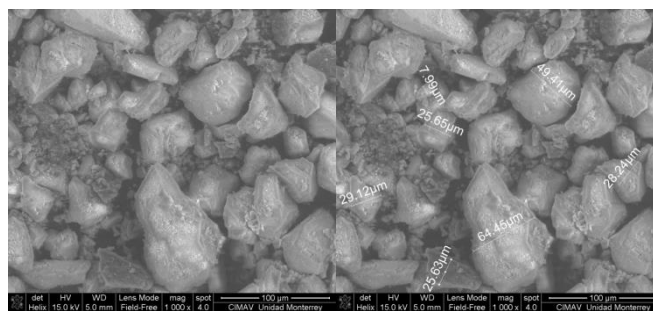


Figura 24. SEM MNBC funcionalizado con H_2SO_4 a una escala de $100\mu m$ con mediciones de nanoestructuras

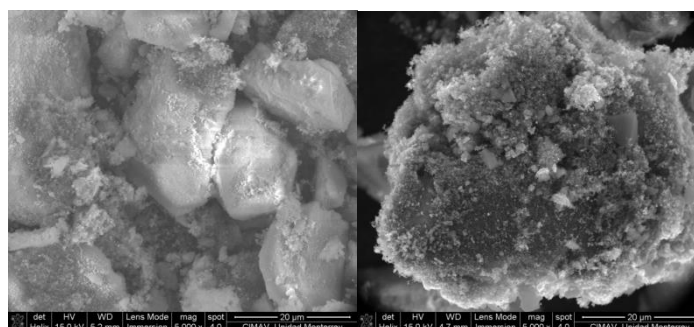


Figura 25. SEM MNBC funcionalizado con H_2SO_4 a una escala de $20\mu m$

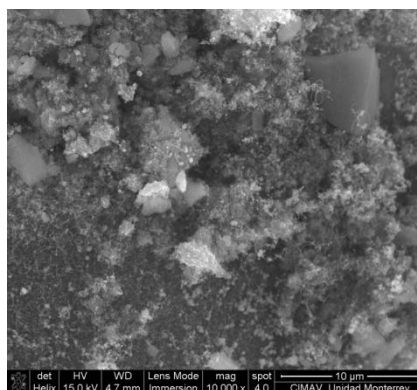


Figura 26. SEM MNBC funcionalizado con H_2SO_4 a una escala de $10\mu m$

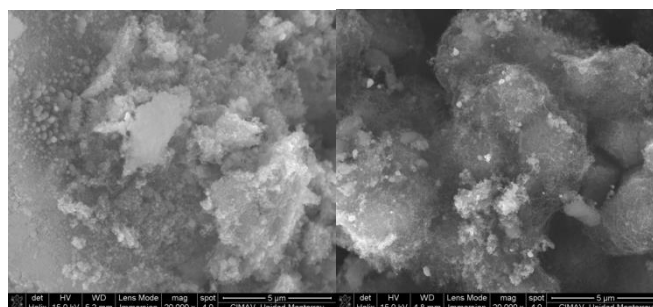


Figura 27. SEM MNBC funcionalizado a $5\mu m$

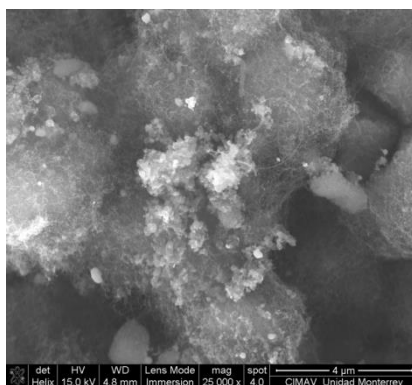


Figura 28. SEM MNBC funcionalizado con H_2SO_4 a una escala de $4\mu m$

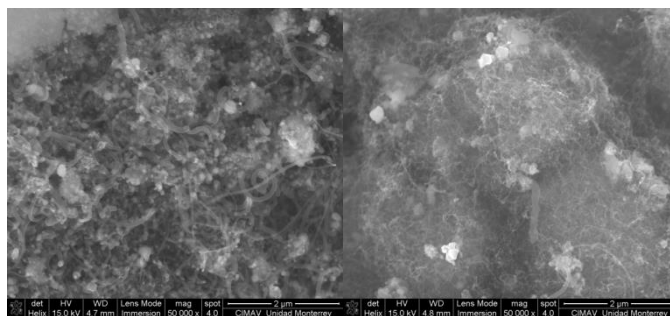


Figura 29. SEM MNBC funcionalizado con H_2SO_4 a una escala de $2\mu m$

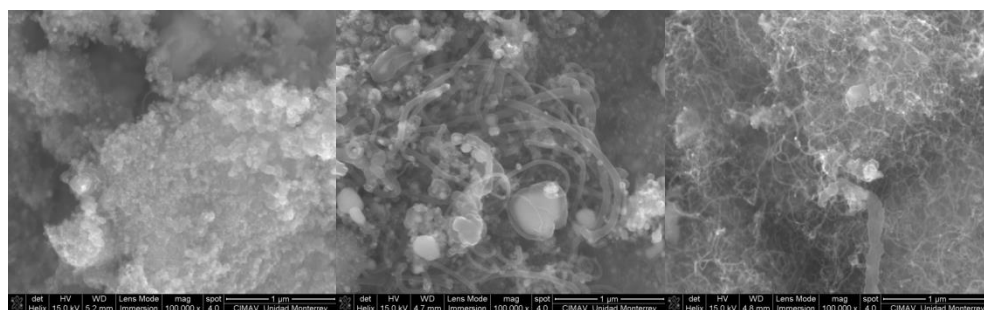


Figura 30. SEM MNBC funcionalizado con H_2SO_4 a una escala de $1\mu m$

En la Figura 23 a 30 se observan las diferentes estructuras presentes en la muestra de MNBC funcionalizado, en la Figura 23 a 25 no se detectan con claridad las nanoestructuras de carbono, las rocas que se observan son el silicio presente en la muestra, las cuales tienen un tamaño promedio de $32.93 \pm 18.39\mu m$, la reducción del tamaño en comparación al BC sintentizado se debe a un proceso de macerado antes de la funcionalización del MNBC, las rocas presentes en el resultado del SEM confirman gráficamente lo que se presentó en los espectros de composición anteriormente. En la Figura 26 a 30 se evidencian las estructuras de carbono, las cuales se reconocen por su color blanco en las dispersiones en las muestras analizadas, a medida en que se aumenta el aumento de las proyecciones SEM se observa una mayor cantidad de nanoestructuras, lo que confirma que la funcionalización se realizó empleando otros elementos como

catalizadores y es por esto que en su mayoría las muestras se encuentran compuestas por níquel y no por carbono u óxido de carbono como era de esperarse si el MNBC se hubiera purificado antes de realizar la funcionalización.

En general en las figuras anteriores se observan las nanoestructuras dispersadas sobre níquel y silicio las cuales resaltan en las figuras por su tamaño y color gris claro y oscuro a diferencia de las nanoestructuras y el óxido los cuales se presentan en colores más claros, esto se debe a que el oxígeno y el carbono tienen pesos moleculares inferiores al silicio y al níquel presentes en la muestra analizada.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO POLIMÉRICO NANOREFORZADO

Al finalizar la funcionalización de las nanoestructuras, éstas fueron dispersadas sobre el PANI como se indicó en el numeral 4.2.3.2. y se realizó un análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) dónde se observa la dispersión de MNBC sobre el PANI a continuación en la Figura 31 y 32 con diferentes escalas.

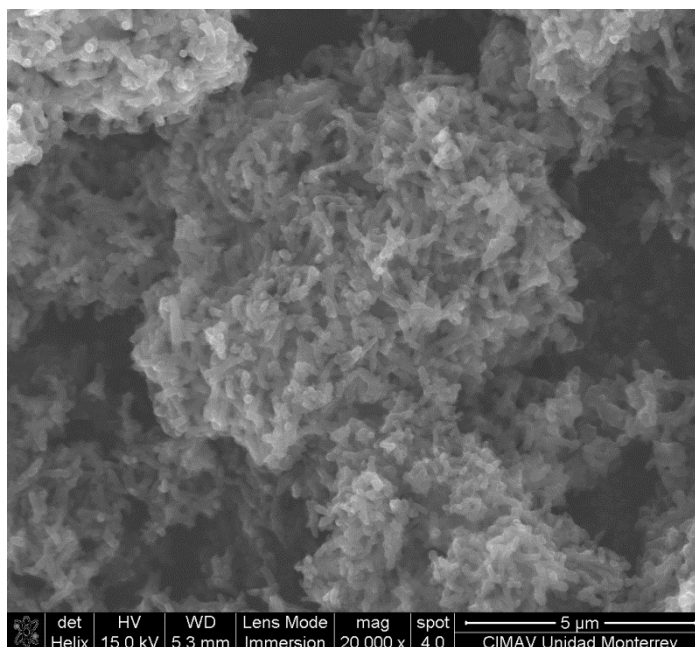


Figura 31. SEM con dispersión de MNBC sobre PANI a una escala de 5 μm

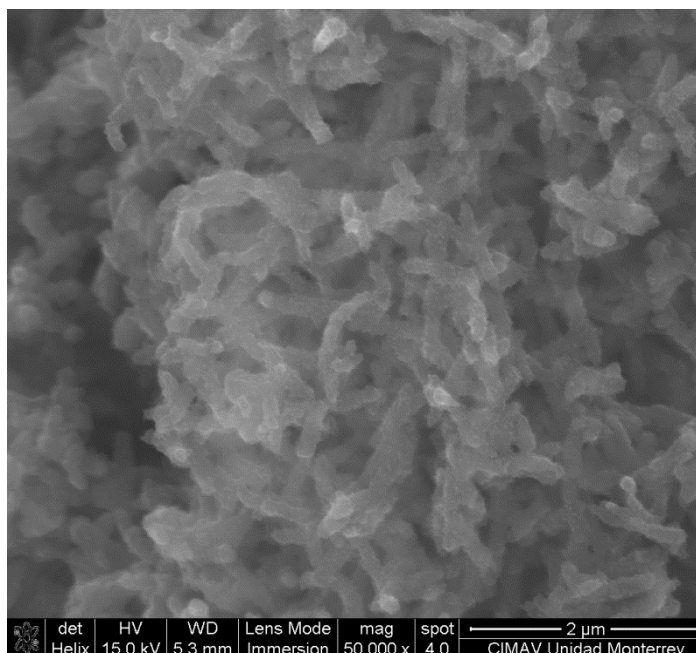


Figura 32. SEM con dispersión de MNBC sobre PANI a una escala de $2\ \mu\text{m}$

En la Figura 31 y 32 se observa una dispersión homogénea de las nanoestructuras, lo que indica que la dispersión y el proceso de la metodología se realizó de manera correcta ya que como se observa en ambas figuras el MNBC se encuentra sobre todo el polímero y hay pocos espacios sin nanoestructuras. También es posible decir que de lo observado en ambas figuras el polímero se encuentra nanoreforzado ya que no hay una capa sobre otra sino que hay una mezcla entre polímero y nanoestructuras.

También, es posible diferenciar en las figuras el MNBC, el cual se evidencia por ser de color gris claro por ser el compuesto más liviano, lo que indica que el PANI es el material negro que se encuentra a los alrededores de éste. Aunque en la Figura 31, se observan espacios sin MNBC, éstos son pequeños ya que se observa que el material se encuentra disperso sobre casi todo el polímero, aun así, al igual que con la deposición de nanoestructuras sobre las láminas de cobre, es imposible obtener una dispersión uniforme de un material sobre otro, obteniendo así algunas nanoestructuras sobre otras y no una combinación uniforme de ambos materiales como sería lo ideal.

Debido a que en los dos numerales anteriores (5.1 y 5.2.) hay una caracterización de cada uno de los productos de síntesis, para el material nanoreforzado solo se realizó un análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la estructura del material producido y sí hubo una dispersión exitosa del MNBC sobre el PANI como se realizó previamente

3.3. RESULTADOS PRUEBA MOJABILIDAD

La prueba de mojabilidad se realizó sobre una lámina previamente recubierta con el material desarrollado, la prueba se repitió 5 veces para así tomar un promedio de los datos obtenidos, dicha prueba se realizó en el equipo Contact Angle System, OCA Systems 15EC. A continuación en la Figura 33 a 35 se muestran algunas de las pruebas que se realizaron en el equipo, donde se observa una gota de agua depositada sobre la superficie recubierta y las mediciones que realiza el programa sobre la gota.

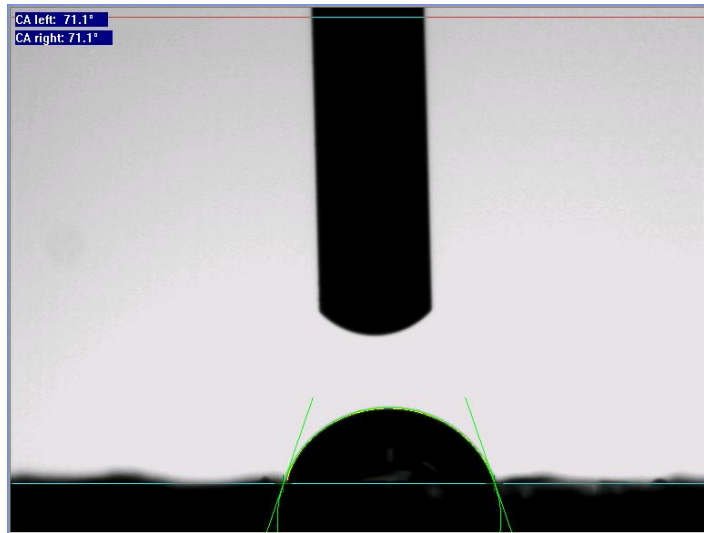


Figura 33. Prueba de mojabilidad. Gota de agua sobre lámina recubierta 1

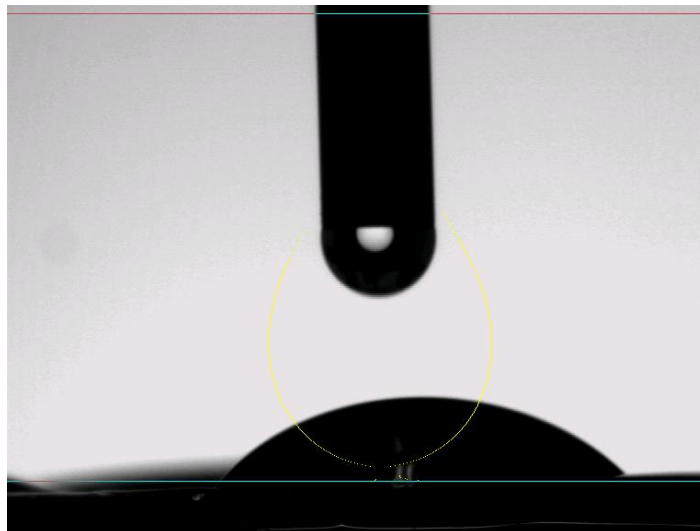


Figura 34. Prueba de mojabilidad. Gota de agua sobre lámina recubierta 2

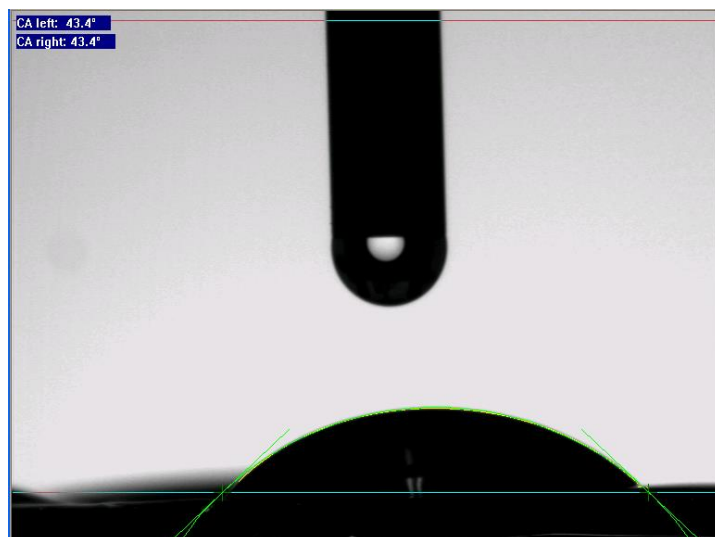


Figura 35. Prueba de mojabilidad. Gota de agua sobre lámina recubierta 3

Para la prueba de mojabilidad, se realizó un análisis los resultados, se procedió a realizar un análisis estadístico de los datos con la ayuda de Origin Pro 8 ®; con el fin de obtener resultados en función del papel desempeñado por el material desarrollado al depositar una gota de agua sobre una lámina de metal recubierta, para ello, en primera instancia, se determinó la desviaciones estándar como se muestra en la Figura 36 a continuación:

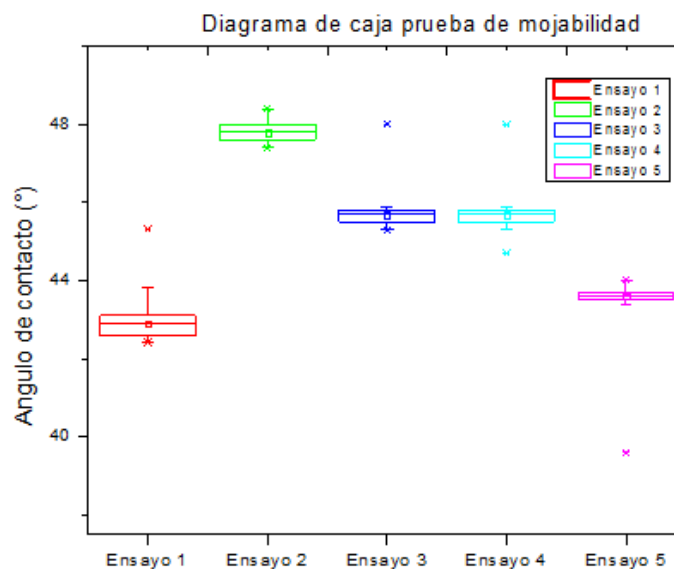


Figura 36. Diagrama de caja ensayos prueba de mojabilidad

En el gráfico se observa que el ángulo de contacto reportado por Dataphysics OCA 15EC (software empleado por el equipo para realizar mediciones) se encuentra entre los 42.9° y 47.8°, con un ángulo de contacto promedio para los 5 ensayos de 45.13°. Ya que el ángulo de contacto depende directamente de la relación existente entre fuerzas adhesivas entre un líquido (para éste caso agua) y un sólido (para éste caso el recubrimiento seco) y las fuerzas cohesivas del líquido.

De los resultados obtenidos para el ángulo de contacto entre una gota de agua y el material desarrollado, con un ángulo promedio de 45.13° y debido a que éste ángulo es inferior a los 90°, se puede decir que las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, se tiene como resultado que el líquido moja la superficie hidrófoba como se muestra en la Figura 33, 34 y 35 anteriormente dónde la gota de agua se encuentra sobre la superficie de metal humectada con el material desarrollado.

Al comparar los resultados obtenidos con los resultados presentados por Cho y Ko en el 2010, se observa que la adición de MNBC aumenta la capacidad hidrófoba de la superficie recubierta, lo cual indica un incremento al emplear MWCNT para el aumento de la protección contra la corrosión de materiales metálicos (Cho & Ko, 2010), como muestra la Figura 15 anteriormente, la adición de un polímero junto con el material funcionalizado con H_2SO_4 , muestra como aumenta ésta capacidad con la Figura 33 34 y 35 anteriormente, en especial en la 33 dónde se muestra la gota de agua sobre el material recubierto, con un ángulo de contacto inicial aproximadamente de 70°, mostrando que al caer la gota sobre la superficie ésta se repele de la superficie con un ángulo inferior a los 90°.

Una vez organizados los resultados, se procedió a realizar un análisis estadístico de los datos mediante el software que acompaña al equipo; con el fin de obtener resultados en función del papel desempeñado por cada componente en la microdureza, para ello, en primera instancia, se determinó la densidad de distribución de datos como se muestra en la Figura 37 a continuación:

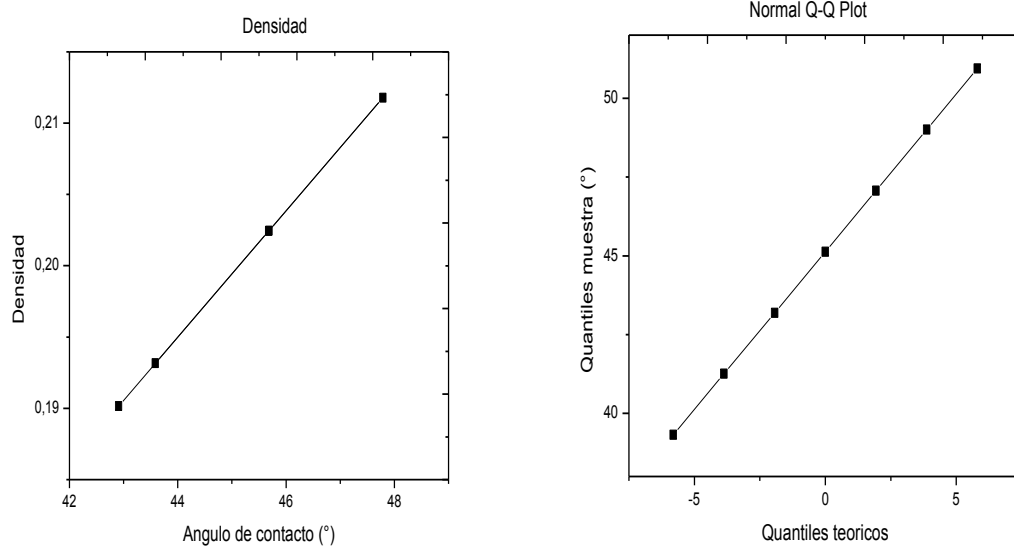


Figura 37. Densidad de distribución de datos pruebas de mojabilidad

A continuación, mediante un análisis ANOVA, que arrojó los siguientes resultados que se muestran en la Tabla 5, 6 y 7 a continuación, donde en primera estancia de los resultados no se observa violación fuerte del supuesto de normalidad para la mojabilidad al emplear un recubrimiento polimérico nanoreforzado, se muestra también que el ángulo de contacto se encuentra entre los 42° y 46° para todos los ensayos realizados.

Tabla 5. Análisis ANOVA para la mojabilidad. Estadística descriptiva

<i>Ensayo</i>	<i>Tamaño de muestra</i>	<i>Mediana</i>	<i>Desviación Estándar</i>	<i>ES de la mediana</i>
1	90	42.9089	0.3898	0.04101
2	90	47.7889	0.2175	0.02292
3	90	45.6844	0.3193	0.03367
4	90	45.6778	0.3334	0.03515
5	90	43.5856	0.4509	0.04752

Tabla 6. Análisis ANOVA para la mojabilidad. ANOVA de una vía

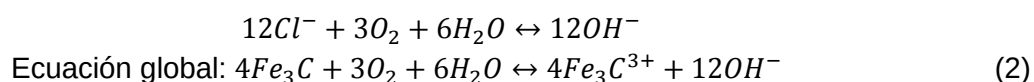
	<i>DF</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Cuadrado de la mediana</i>	<i>Valor F</i>	<i>Prob>F</i>
Modelo	4	1349.6219	337.4055	2742.5437	0
Error	445	54.7468	0.1230		
Total	449	1404.3686			

Tabla 7. Análisis ANOVA para la mojabilidad. Estadística de ajuste

R^2	<i>Coeff Var</i>	<i>Raíz MSE</i>	<i>Mediana Datos</i>
0.9610	0.00777	0.3507	45.1291

3.4. RESULTADOS PRUEBA DE CORROSIÓN

Para la prueba de corrosión, como se mencionó en la metodología, se simuló una atmósfera marina empleando una solución al 3.5% de $NaCl$. Las reacciones involucradas en el proceso de oxidación para esta prueba se presentan a continuación en la Ecuación 2:



Con los datos obtenidos para la prueba de corrosión, se realizó un cálculo de la pérdida de peso para la lámina después de terminar la prueba. A continuación la Tabla 8, 9 y 10 muestran el peso final de las láminas de acero después de la prueba, la pérdida de peso de cada lámina al realizar la prueba y el promedio y desviación estándar del peso final y la pérdida de peso después de la prueba respectivamente.

Tabla 8. Peso final después de la prueba de corrosión

<i>Lámina</i>	<i>Peso final para cada prueba [g]</i>			
	<i>Blanco</i>	<i>Resina</i>	<i>Resina y PANI</i>	<i>Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado</i>
1	11.072	11.599	11.301	11.100
2	11.172	11.368	10.878	11.058
3	11.169	11.499	11.254	11.268
4	11.305	11.357	11.280	11.433
5	11.218	11.074	11.349	11.375

Tabla 9. Pérdida de peso en prueba de corrosión

<i>Lámina</i>	<i>Pérdida de peso [g]</i>			
	<i>Blanco</i>	<i>Resina</i>	<i>Resina y PANI</i>	<i>Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado</i>
1	0.398	0.168	0.112	0.063
2	0.304	0.157	0.110	0.093
3	0.349	0.124	0.108	0.091
4	0.329	0.162	0.110	0.094

<i>Lámina</i>	<i>Pérdida de peso [g]</i>			
	<i>Blanco</i>	<i>Resina</i>	<i>Resina y PANI</i>	<i>Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado</i>
5	0.343	0.198	0.101	0.095

Tabla 10. Promedio y desviación estándar de pesos finales y pérdida de peso para cada prueba

<i>Prueba</i>	<i>Pesos finales</i>		<i>Pérdida de peso</i>	
	<i>Promedio [g]</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>Promedio [g]</i>	<i>Desviación estándar</i>
<i>Blanco</i>	11.187	0.0846	0.345	0.0345
<i>Resina</i>	11.379	0.1978	0.162	0.0265
<i>Resina y PANI</i>	11.212	0.1902	0.108	0.0043
<i>Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado</i>	11.247	0.1649	0.087	0.0136

De los resultados anteriores, se observa que al incluir más compuestos al recubrimiento, su poder anticorrosivo incrementa, al recubrir las láminas de acero con la resina hubo una menor pérdida de peso, con una diferencia de 0.183 *g* en promedio con la prueba Blanco y una protección del 53.05%, al mezclar PANI con la resina se incrementó el poder anticorrosivo, al comparar con el Blanco se tiene una diferencia de 0.236 *g* y una protección anticorrosiva del 68.60%, finalmente, al emplear el material compuesto polimérico nanoreforzado, se obtiene una mayor protección anticorrosiva que con las pruebas anteriores, al comparar con el Blanco se tiene una diferencia de 0.257 *g* y una protección del 74.70%.

En cuanto a la desviación estándar obtenida para los dos casos, se observa que los resultados tuvieron valores cercanos en ambos casos debido a los bajos valores obtenidos para la desviación estándar.

De lo anterior, los resultados evidencian que al agregar un compuesto polimérico nanoreforzado las fuerzas de interacción existentes entre las diferentes nanoestructuras presentes en el MNBC y las fuerzas entre el MNBC – PANI – Resina incrementa el poder anticorrosivo y logrando una protección del 74%, como se especificó anteriormente. Al comparar lo obtenido con los resultados presentados por Aglan et al. se evidencia un incremento en la resistencia de a la transferencia de carga de las láminas recubiertas con el material compuesto polimérico nanoreforzado, que aquellas que no tenían el aporte del MNBC o del polímero, el cual también presentó una buena resistencia de la transferencia de carga que las láminas no recubiertas o recubiertas solo con resina (Aglan, Allie, Ludwick, & Koons, 2012).

Con los resultados obtenidos, se realizó el cálculo de la pérdida de peso por los efectos del fenómeno de corrosión, mediante la división de la diferencia de pesos sobre la cantidad de ciclos a los cuales se sometió la prueba de corrosión como muestra la Ecuación 3 a continuación, el total de tiempo en el que las láminas fueron sometidas para la prueba de corrosión fueron 10 días (240 h).

$$\text{pérdida de peso por días de inmersión} = \frac{\Delta \text{pérdida de peso}}{\text{días}} \dots \dots \dots (3)$$

Empleando la ecuación anterior con los resultados presentados en la Tabla 8, se obtienen los resultados que presentan la Tabla 11 a continuación y la Figura 38 a continuación.

Tabla 11. Pérdida de peso por día de inmersión para las diferentes pruebas

<i>Lámina</i>	<i>Pérdida de peso por día de inmersión [g/día]</i>			
	<i>Blanco</i>	<i>Resina</i>	<i>Resina y PANI</i>	<i>Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado</i>
1	0.03980	0.01680	0.01120	0.00630
2	0.03040	0.01570	0.01100	0.00930
3	0.03490	0.01240	0.01080	0.00910
4	0.03290	0.01620	0.01100	0.00940
5	0.03430	0.01980	0.01010	0.00950

Perdida de peso por día de inmersión

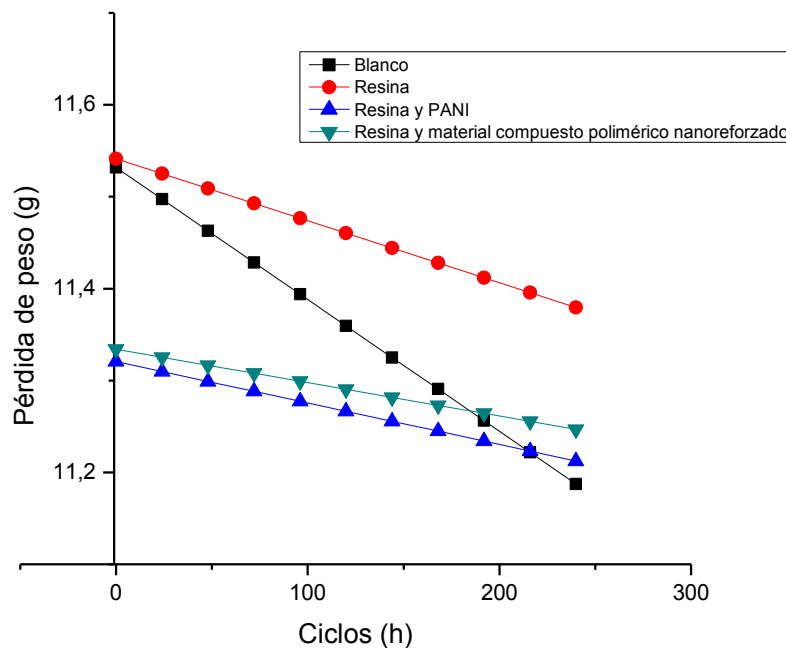


Figura 38. Pérdida de peso por día de inmersión para cada prueba

Al igual que Damgaard et al., al introducir una mayor protección a las láminas de acero, habrá una menor pérdida de peso, las líneas de la Figura 38 muestran un menor gradiente en la pérdida de peso al incrementar la protección de la lámina, la diferencia más alta, o el mayor gradiente se encuentra en la prueba Blanco y una reducción de dicho gradiente a la medida en la que se adicionan más compuestos al recubrimiento empleado. Éstos resultados, pueden evidenciar que a medida que se incrementa el poder anticorrosivo la concentración de iones de Hierro Fe^{+2} presentes en el ambiente salino en el cual se realiza la experimentación, como muestran M. A. Amin y M. M. Ibrahim en sus resultados, evidenciando que los mg de Fe^{+2} disueltos por unidad de área en función del tiempo con los diferentes recubrimientos y sin recubrimiento decrecen al incrementar el poder anticorrosivo del recubrimiento (Amin & Ibrahim, 2011).

La Tabla 12 a continuación, muestra el promedio y la desviación estándar para las pérdidas de peso para cada una de las pruebas, evidenciando una reducción en la pérdida de peso a medida en la que incrementa el poder anticorrosivo de la emulsión y finalmente, una baja desviación estándar indicando que las pruebas presentaron valores cercanos.

Tabla 12. Promedio y desviación estándar de pérdida de peso para cada prueba

<i>Prueba</i>	<i>Pérdida de peso promedio [g/día]</i>	<i>Desviación estándar</i>
<i>Blanco</i>	0.03446	0.00345
<i>Resina</i>	0.01618	0.00265
<i>Resina y PANI</i>	0.01082	0.00043
<i>Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado</i>	0.00872	0.00136

Como se mencionó anteriormente, los resultados muestran una disminución en la pérdida de peso a medida que se incrementa el poder anticorrosivo del recubrimiento, la oxidación se reduce a un 46.95% evidenciando que la resina epóxica es un polímero formador de película durable e impermeable a los agentes corrosivos de la atmósfera salina simulada para éstas pruebas (Nervion Pinturas, 2015). Al introducir el polímero PANI la oxidación se reduce a un 31.40% evidenciando que la mezcla Resina – PANI reduce la concentración de iones Fe , debido a que la adición de una segunda matriz polimérica incrementa el grado impermeabilidad del recubrimiento sobre la lámina y un incremento de la conductividad del material debido a las propiedades que el PANI agrega a la mezcla.

Finalmente, al introducir el material compuesto polimérico nanoreforzado a la resina para recubrir la lámina, hay una reducción en la corrosión a un 25.30%, dicha reducción puede indicarse a un decrecimiento en los mg de hierro disueltos por unidad de área en función del tiempo sobre la lámina recubierta a una temperatura ambiente (Amin & Ibrahim, 2011), también indica que la adición del MNBC al recubrimiento incrementa la conductividad electrónica de éste evitando que las reacciones involucradas no se lleven a cabo en su totalidad, evidenciando una respuesta en el potencial de la superficie del sustrato y una protección ante la corrosión (Sreevatsa, 2009) y finalmente comprobando que la resina con el PANI y MNBC presentó un incremento en la resistencia de a la transferencia de carga que la resina sin MNBC y PANI (Aglan, Allie, Ludwick, & Koons, 2012).

Aun así, aunque la diferencia de reducción entre la Resina con PANI y la Resina y el material compuesto polimérico nanoreforzado es de 6.09%, indicando que el material compuesto polimérico tiene un poder anticorrosivo, éste pudo ser mayor si el MNBC se hubiera purificado antes de realizar todo el proceso de preparación de dicho material. Aun así los resultados presentan que las nanoestructuras presentes en el material junto con la matriz polimérica generan un poder anticorrosivo que permite disminuir la corrosión de una lámina de metal hasta un 25.30% como se mencionó anteriormente.

3.5. CARACTERIZACIÓN PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Los productos de corrosión obtenidos en la prueba de corrosión se caracterizaron mediante espectroscopía raman a tres longitudes de onda diferentes longitudes de onda, 514, 633 y 830 nm , esto con el fin de observar el efecto de las líneas de excitación en los resultados obtenidos. Las medidas se hicieron directamente en los productos presentes sobre la lámina recubierta y la lámina sin recubrimiento. Para los productos de corrosión al emplear recubrimiento se realizó un mapeo en una zona. Los resultados obtenidos en la caracterización descrita se presentan a continuación, se tomaron los resultados entre los 200 cm^{-1} a los 800 cm^{-1} , ya que de acuerdo a lo expuesto en el marco teórico los óxidos presentes en la corrosión se evidencian en ésta zona. Para dicho análisis, los productos de corrosión se dividieron en 3 diferentes zonas como lo indica E. Castañeda (Negra, Amarilla y Roja), estas zonas se identifican mediante el empleo de un microscopio óptico y mediante los óxidos presentes en cada uno de los espectros obtenidos.

A continuación en la Figura 39 se presenta un análisis mediante un microscopio óptico para los resultados de las láminas sin protección, señalando en lo posible las regiones mencionadas anteriormente y luego ser evidenciadas en lo posible en los espectros Raman presentados en la Figura 40.

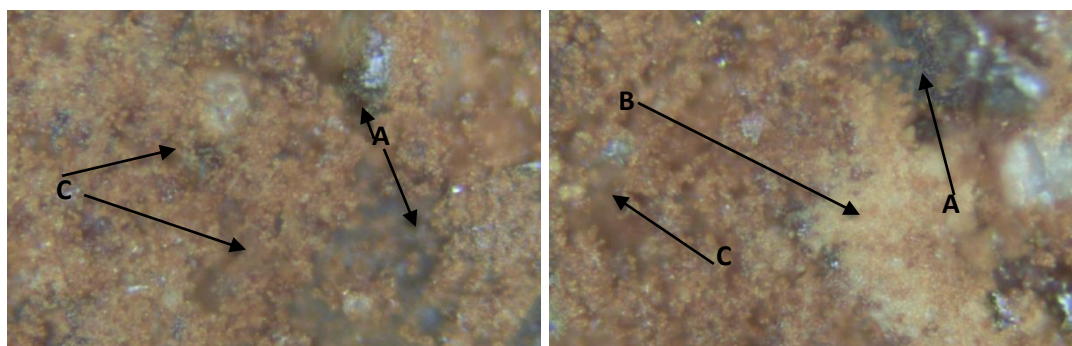


Figura 39. Productos de corrosión sin protección. **A.** Región negra, **B.** Región amarilla y **C.** Región roja.

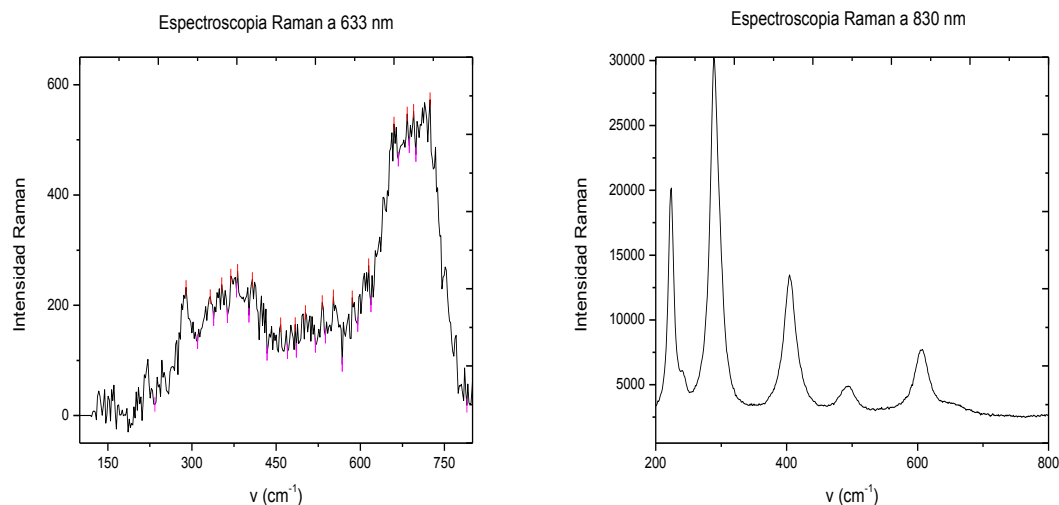


Figura 40. Espectros Raman de las láminas sin protección

De los resultados obtenidos en el análisis mediante espectroscopia Raman, se evidencia para los 633 nm una intensidad Raman entre los 0 y 700, mostrando una gran cantidad de picos distintivos para diferentes óxidos, los picos presentes entre los 220 cm^{-1} y 300 cm^{-1} indica la presencia de hematita, debido a que son estas bandas las más representativas de éste óxido, aun así, éste óxido también manifiesta a los 500.2 cm^{-1} y 614.5 cm^{-1} , dichas bandas también se observan en el espectro (Betancur, Pérez, Correa, & Barrero, 2012). Los picos presentes cerca a los 400 cm^{-1} indican la presencia de magnetita, la cual tiene una banda representativa a los 667.2 cm^{-1} , la lepidocrocita también tiene picos presentes a los 400 cm^{-1} y 532 cm^{-1} , también se encuentra una banda poco intensiva cerca a los 710 cm^{-1} , la cual puede asignársele a la maghemita, aun así no se detecta con facilidad debido a que las fases de lepidocrocita y magnetita se superponen sobre ésta (Pérez, Barrero, Hight Walker, García, & Nomura, 2009). Los resultados obtenidos fueron comparados con los resultados obtenidos en el espectro coinciden con los resultados obtenidos para productos de corrosión en ambientes marinos por E. Castañeda, los resultados evidencian que la zona en la que se tomó dicho espectro es la zona negra y los resultados de esta región para éste experimento muestran una gran cantidad de ruido.

En cuanto a los resultados obtenidos a los 830 nm, se observan picos distintivos a los 220, 300, 410, 500 y 650 cm^{-1} indicando la presencia de hematita, lepidocrocita (también se presenta a los 500 cm^{-1}), goethita y magnetita respectivamente, confirmando así la presencia de los óxidos principales en dicha región, y evidenciando las bandas distintivas para cada uno de éstos óxidos en el espectro (Betancur, Pérez, Correa, & Barrero, 2012).

A continuación se presentan los resultados obtenidos de productos de corrosión obtenidos al emplear protección, En la Figura 41 a continuación se presenta un análisis mediante un

microscopio óptico para los resultados de las láminas con protección, señalando en lo posible las regiones presentes en la corrosión.

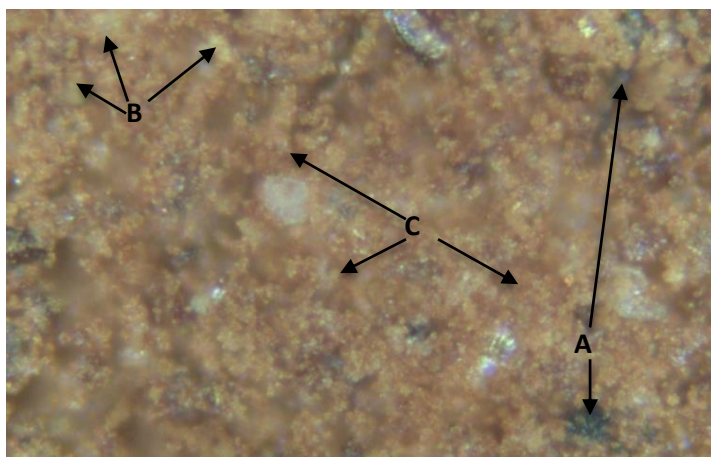


Figura 41. Productos de corrosión con protección. **A.** Región negra, **B.** Región amarilla y **C.** Región roja.

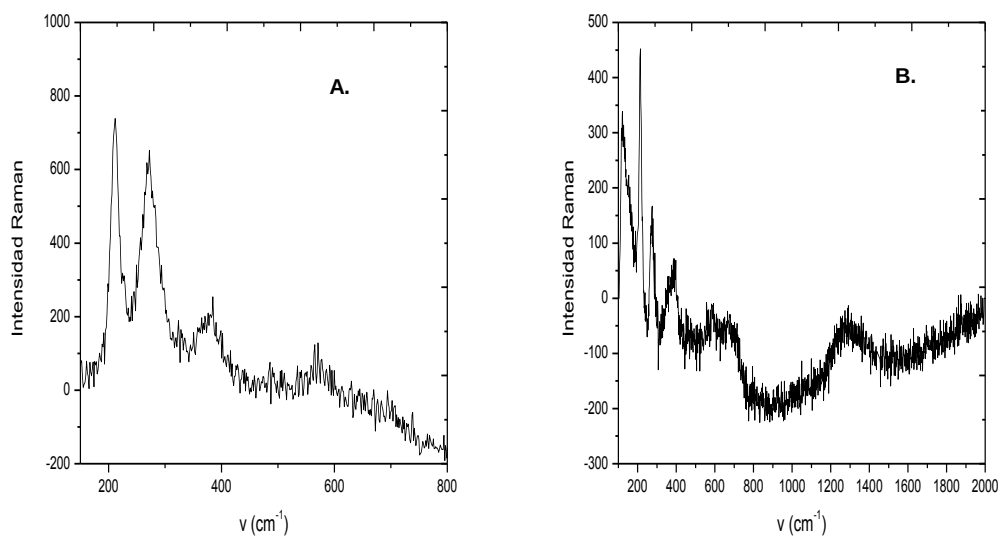


Figura 42. Espectro Raman de láminas con protección a 514 nm. **A.** Espectro en región roja. **B.** Espectro en región amarilla

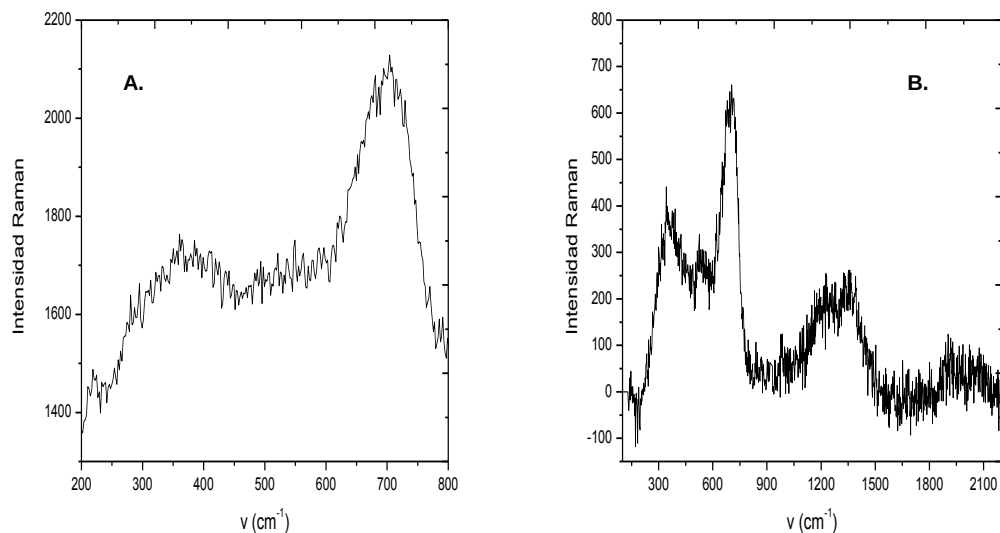


Figura 43. Espectros Raman de láminas con protección a **633 nm**. **A.** Espectro en región negra. **B.** Espectro en región amarilla

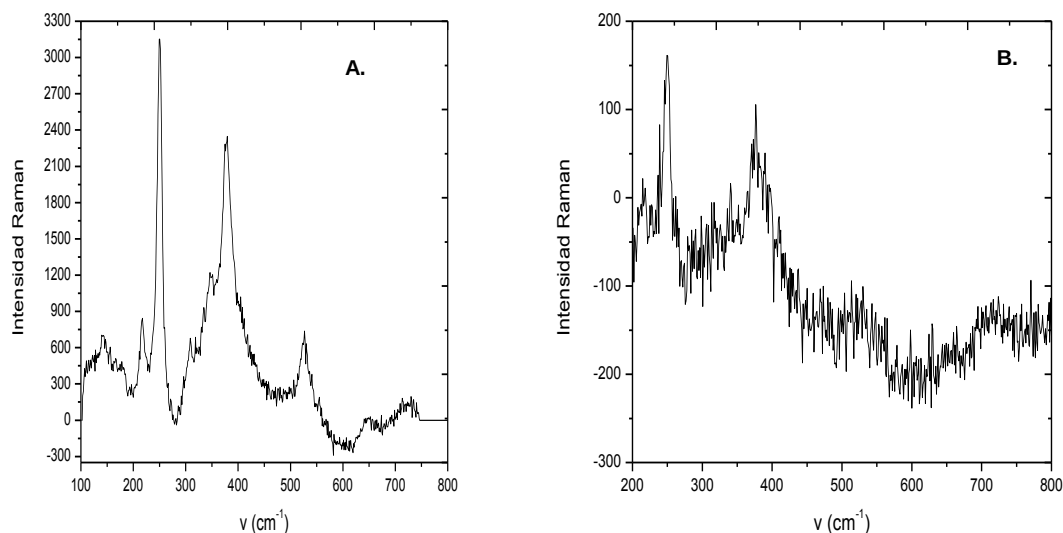
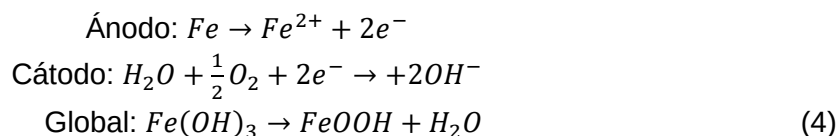


Figura 44. Espectroscopia Raman de láminas con protección a **830 nm** **A.** Espectro en región amarilla. **B.** Mapeo de zona en región negra

En el Figura 42 a 44 se presentan los resultados de los productos de corrosión en las láminas con protección, dicho análisis se realizó en las diferentes regiones mencionadas anteriormente, en la Figura 42 se presenta la espectroscopía Raman de la región negra de la lámina al igual que en la Figura 43 y finalmente, la Figura 44 presenta la espectroscopía Raman para la región amarilla y un mapeo en una región negra de la lámina corroída.

Los resultados de la Figura 42 evidencian para ambas muestras la presencia de hematita por el pico presente a los 220 y 300 cm^{-1} y lepidocrocita a los 375 y 575 cm^{-1} en la zona negra de los productos de corrosión. La Figura 43 evidencia para ambas muestras la presencia de hematita a los 300 cm^{-1} , magnetita a los 350 cm^{-1} y 700 cm^{-1} en la zona negra de los productos de corrosión. Finalmente, la Figura 44 evidencia para la zona amarilla de los productos de corrosión una gran cantidad de óxidos presentes como hematita a los 220 y 300 cm^{-1} , lepidocrocita a los 250, 380 y 520 cm^{-1} , akaganeita a los 310 cm^{-1} y magnetita a los 350 y 650 cm^{-1} , en cuanto al mapeo en la zona negra se observan dos picos distintivos, el primero a los 250 cm^{-1} evidenciando la presencia de lepidocrocita y el segundo a los 350 cm^{-1} confirmando la presencia de magnetita en la zona negra de la muestra analizada. Para los resultados anteriores de los espectros en ambos casos (láminas con y sin protección), se encuentra una banda con baja intensidad alrededor de los 386 cm^{-1} , 722 cm^{-1} y 250 cm^{-1} indicando la formación defectuosa del óxido de hierro $\alpha - FeOOH$, $\beta - FeOOH$ y $\gamma - FeOOH$. (Pérez, Barrero, & García, Factors affecting the amount of corroded iron adherent rust in steels submitted to immersion tests, 2010).

La posición de la banda de los óxidos presentes no depende del tiempo de inmersión del experimento, tipo de acero o concentración de la solución de $NaCl$. En diferentes estudios, se han propuesto mecanismos de formación para óxidos-hidróxidos en superficies mojadas de hierro, en dichas reacciones los iones Fe^{2+} y OH^{-} se difunden o migran en el agua y forman el hidróxido coloidal $Fe(OH)_3$, el cual es deshidratado produciendo el óxido-hidróxido $FeOOH$, las diferentes fases en las que se presenta dicho óxido dependen de otros cationes o aniones presentes durante el proceso de reacción (Pérez, Barrero, & García, Factors affecting the amount of corroded iron adherent rust in steels submitted to immersion tests, 2010). El proceso anterior, se evidencia de manera general en la ecuación 4, las ecuaciones cumplen con el proceso de corrosión que se realizó en el experimento.



4. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de nanoestructuras de carbono mediante CVD a temperaturas establecidas en cada uno de los procesos de la síntesis obteniendo blackcarbon (BC) sobre el sustrato de láminas de cobre previamente pretratadas, los resultados obtenidos indican que las estructuras se presentan en diferentes tamaños y formas sobre el sustrato empleado en la síntesis, el tamaño promedio es $311.5 \pm 166.75 \text{ nm}$, lo que puede indicar la obtención de nanoestructuras de carbono.
- Se realizó una funcionalización empleando el BC sintetizado y CNT's en la misma proporción en presencia de ácido sulfúrico para incluir el grupo funcional carboxílico (-COOH), se observó que el MNBC sintetizado presenta una composición en su mayoría de níquel, el cual fue el catalizador empleado para la síntesis de los CNT's, ya que no fueron purificados esto pudo afectar la protección anticorrosiva del material.
- Se desarrolló un material compuesto polimérico nanoreforzado, después de la funcionalización del MNBC al cual se le realizaron 4 pruebas de corrosión durante 10 días, sin recubrimiento, Resina, Resina y PANI y Resina y Material compuesto polimérico nanoreforzado, en el cual mediante la pérdida de peso de las láminas se midieron las velocidades de corrosión en cada una de las pruebas, las velocidades de corrosión son 0.03446, 0.01618, 0.01082 y 0.00872 g/día respectivamente, lo que indica que al agregar la resina y junto a ella un material compuesto polimérico nanoreforzado se reduce la pérdida de peso de la lámina.
- La pérdida de peso para la prueba con el material compuesto polimérico nanoreforzado evidencia que la presencia de la matriz polimérica y el MNBC produce una capa anticorrosiva sobre el material reduciendo la concentración de iones Fe^{+2} en la solución marina empleada y así la pérdida de peso de la lámina de acero empleada para la prueba.
- El material compuesto polimérico nanoreforzado presenta una protección ante la corrosión del 74.70% dejando solo un 25.30% dónde se presenta la corrosión en la

lámina de acero empleada para las pruebas. El ángulo de contacto se encuentra entre los 42.9° y 47.8° , con un ángulo de contacto promedio es de 45.13° , evidenciando la obtención de una superficie hidrófoba al recubrir una lámina de acero con el material desarrollado.

- Los productos de corrosión evidencian diferentes óxidos presentes en región negra y amarilla de las láminas corroídas fueron akaganeita, goethita, hematita, lepidocrocita y magnetita.

5. RECOMENDACIONES

- Aunque se obtuvo una reducción en la protección de la lámina de metal, se recomienda realizar una purificación de las nanoestructuras sintetizadas por CVD, para así obtener un menor porcentaje en peso de níquel en el material desarrollado y comprobar el efecto de las nanoestructuras en su estado más puro posible en procesos corrosivos.
- Se deben medir diferentes niveles de PANI con el dopaje para así optimizar la fórmula del material desarrollado empleando la cantidad de PANI que genere un mayor nivel de protección en el metal.

BIBLIOGRAFÍA

- Aglan, A., Allie, A., Ludwick, A., & Koons, L. (2012). Formulation and evaluation of nano-structured polymeric coatings for corrosion protection. *Surface & Coatings*, 370-378.
- Ahmad, N., & MacDiarmid, A. (1996). Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. *Synthetic metal* 78, 103-110.
- Amin, M., & Ibrahim, M. (2011). Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by newly synthesized glycine derivate. *Corrosion Science* 53, 873-885.
- Asociación latinoamericana del Acero. (2013). America latina en cifras. *Asociación latinoamericana del Acero*.
- ASTM International. (2004). *ASTM Standard G31-12A*. Retrieved Mayo 10, 2014, from Standard Practice for Lab Immersion corrosion testing of metals: www.astm.org
- ASTM International. (2011). *ASTM Standard G1-03*. Retrieved Mayo 10, 2014, from Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens: www.astm.org
- Betancur, A. F., Pérez, F. R., Correa, M. d., & Barrero, C. A. (2012). Quantitative approach in iron oxides and oxihydroxides by vibrational analysis. *Óptica pura y aplicada* 45, 269 - 275.
- Bethencourt, M., Botana, F., Cano, M., Osuna, R., & Marcos, M. (2004). Comportamiento anticorrosivo de pinturas de base agua aplicadas en acero. *Sociedad española de cerámica y vidrio* 43, 209-211.
- Castañeda Ospina, E. (2009). *Tesis de Maestría: Estudio sobre la influencia del Cromo en la velocidad de corrosión de los Aceros Patinables*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Chen, X., Chen, C., Xiao, H., Cheng, F., Zhang, G., & Yi, G. (2005). Corrosion behavior of carbon nanotubes-Ni composite coating. *Surface & Coatings technology* 191, 351-356.
- Cho, S., & Ko, K. (2010). Surface free energy and super hydrophobic coating of multi-walled carbon nanotubes by 3:1 TMCS/Toluene glow discharge plasma under low pressure. *Thin solid films* 518, 6623.
- Cortés, M., & Ortiz, P. (2004). Corrosión. *Hipótesis* 4, 12-19.
- Cuesta Fernández, F. (2009). Análisis del fenómeno de la corrosión en materiales de uso técnicos. *Procedimientos de protección*.

- Damgaard, N., Walbridge, S., Hansson, C., & Yeung, J. (2010). Corrosion protection and assessment of weathering steel highway structures. *Constructional steel science* 66, 1174-1185.
- Davis, J. (2000). Corrosion, Understanding the basics. *United States of America ASM International*.
- Dominighi, C. (2001). Protección contra la corrosión. *Instituto superior de formación docente* 30.
- González Guzmán, J. (2009). *Tesis de PhD: Protección frente a la corrosión metálica con recubrimientos poliméricos estudio electroquímico*. Tenerife: Universidad de la Laguna.
- Guermon, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S., Guillemette, J., Skulason, H., . . . Siaj, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol and propanol precursors. *Carbon* 49, 4204-4210.
- HSB Noticias. (2013, Agosto 23). *HSBNoticias.com*. Retrieved Febrero 2014, 23, from Por corrosión industria pierde 26 mil millones de pesos:
<http://hsbnoticias.com/vernoticia.asp?wplaca=68780>
- Ibrahim, E. (1999). Corrosion control in electric power systems. *Electric Power Systems Research* 52, 9-17.
- ISO. (2014). *ISO 1174:1998*. Retrieved Febrero 7, 2015, from Corrosion of metals and alloys -- Corrosion in artificial atmosphere -- Accelerated outdoor test by intermittent spraying of salt solution:
http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=19426
- Jaramillo, B., Calderón, J., & Castaño, J. (2009). Evaluación electroquímica de aceros. *Revista Facultad de Ingeniería* 37, 200-210.
- Jubert, A. (2010). *La corrosión: un problema económico y de seguridad*. Buenos Aires: UNLP.
- Melchers, R. (2003). Effect on marine immersion corrosion of carbon content of low alloy steels. *Corrosion Science* 45, 2609-2625.
- Ministerio de Minas y Energía. (2005). La cadena del carbón: El carbón colombiano, fuente de energía para el mundo. *Colombia: Dígitos y diseños*.
- Morcillo, M., Díaz, I., Chico, B., Cano, H., & de la Fuente, D. (2014). Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review. *Corrosion Science*, 1-26.

- Nakamizo, M., Kammerek, R., & Walker Jr., P. (1974). Laser Raman Studies on Carbons. *Carbon* 12, 259-267.
- Nervion Pinturas. (2015). *Recubrimientos anticorrosivos*. Retrieved Febrero 7, 2015, from Generalidades: http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/rec_antico.php
- Orózco Cruz, R. (n.d.). Recubrimientos anticorrosivos. *Ingeniería Química. Unidad de Anticorrosión*.
- Pérez, F., Barrero, C., & García, K. (2010). Factors affecting the amount of corroded iron adherent rust in steels submitted to immersion tests. *Corrosion Science* 52, 2582-2591.
- Pérez, F., Barrero, C., Hight Walker, A., García, K., & Nomura, K. (2009). Effects of chloride concentration, immersion time and steel composition on the spinel phase formation. *Materials Chemistry and Physics* 117, 214-223.
- Reuters. (2014, Febrero 20). *Reuters: América Latina*. Retrieved Febrero 23, 2014, from Producción de acero en China y en el mundo cae en enero: <http://lta.reuters.com/article/businessNews/idLTASIEA1J05Q20140220>
- Shipley, A., & Feijó, J. (1999). Fertilization in Higher Plants: Molecular and Cytological Aspects. *Berlin: Springer Verlag*.
- Sreevatsa, S. (2009). *PhD Thesis: Carbon nanotube electronic structures as anti-corrosion coatings*. New York: New Jersey Institute of Technology.
- Steel Association. (2014, Febrero 1). *World Steel Association*. Retrieved Febrero 23, 2014, from Key facts about the world steel industry: <https://www.worldsteel.org/media-centre/key-facts.html>
- Sudrabin, L., & Marks, H. (1952). Cathodic protection of steel in contact with water. *The journal of industrial and engineering chemistry* 8, 44.
- Tapas, K., Bose, S., Khanra, P., Kim, N., Rhee, K., & Lee, J. (2011). Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly(methyl methacrylate)/graphene nanocomposites. *Composites Part A* 42, 1856-1861.
- Terrones, M., Botello-Méndez, A., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vegas-Cantú, Y., Rodríguez-Macías, F., . . . Terrones, H. (2010). Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties. Synthesis defects and applications. *Nano Today* 5, 351-372.
- Uhlig, H. (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook 3d ed*. Londres: John Wilen & Sons.

Yuan, N., Ma, F., Fan, Y., Liu, Y., & Ding, J. (2012). High conductive ethylene vinyl acetate composites filled with reduced graphene oxide and polyaniline. *Composites Parte A*, 2183-2188.

Zurutuza, A. (2012). Síntesis y transferencia de grafeno. *CICNetwork, ciencia y tecnología* 12, 42-46.

ANEXOS

ANEXO 1: FICHA TÉCNICA DE LA RESINA EPÓXICA KER – 828

	RESINA EPÓXICA KER – 828 Ficha Técnica Código TC104	Fecha: Mayo 04 de 2012
		Versión: 01
		Página 1 de 1

Descripción

La resina Epóxica **KER 828** 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.

Aplicaciones

En empresas eléctricas y electrónicas (macetas, fundición, impregnación). Edificios y en industrias de la ingeniería civil (pisos, adhesivos, morteros y lechadas). Y para compuestos libres de solventes y recubrimientos de altos sólidos.

Especificaciones de Venta

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

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

** 1 Pa.s = 10 poise

Propiedades Típicas

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

Almacenamiento

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 a °50 C con agitación.

Precaución en la manipulación

Debe referirse a la ficha de seguridad de este producto.

Alfaquímicos S.A.S. declara que la información presentada en esta ficha técnica, es tomada de los datos que nos suministra nuestro proveedor.

Cra 50 # 14 265 Pbx 444 0511 Fax 265 83 86
e-mail: Info@alfaquimicos.com Medellín

ANEXO 2: FICHA TÉCNICA DEL CATALIZADOR KCA – 4303

	AGENTE DE CURADO KCA – 4303 Ficha Técnica Código TC101	Fecha: Mayo 04 de 2012
		Versión: 01
		Página 1 de 1

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.

1. Características:

Buena resistencia a la intemperie.

2. Especificaciones:

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

3. Aplicaciones:

- Recubrimientos de altos sólidos
- Morteros de resinas epóxicas
- Pisos

4. Vida de almacenamiento:

Al menos 12 meses desde el día de manufactura en el empaque original y a temperatura ambiente.

Almacenar lejos del calor y humedad excesiva.

Alfaquímicos S.A.S. declara que la información presentada en esta ficha técnica, es tomada de los datos que nos suministra nuestro proveedor.

Cra 50 # 14-265 Pbx 444 05 11 Fax 265 83 86
e-mail: info@alfaquimicos.com Medellín

ANEXO 3: IMAGENES DESARROLLO DEL TRABAJO



Figura 45. Blackcarbon después de remoción



Figura 46. Material compuesto polimérico nanoreforzado



Figura 47. Montaje equipo de corrosión para pruebas



Figura 48. Productos pruebas de corrosión