



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

Síntesis de un recubrimiento híbrido anticorrosivo PMMA-SiO₂, para su uso en ambientes marinos

TESIS

Que para obtener el título de
Licenciado en Tecnología

P R E S E N T A

Mario Leopoldo Rivera Salazar

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Miriam Rocío Estévez González



Juriquilla Querétaro, Qro., 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A dios, por haberme acompañado en cada momento de mi vida, ser la luz que guía mi camino y por haberme permitido coincidir con las maravillosas personas a mi alrededor.

A mi familia, por haberme brindado todo el cariño y apoyo para poder superar mis propias metas. Son y serán una de mis mayores inspiraciones para sobresalir, siempre estaré agradecido por la paciencia, la tolerancia y la empatía que tuvieron hacia mi durante todos los momentos de mi vida. ¡Los quiero mucho!

A todos mis amigos, por su consejo, ayuda y compañía. Puedo afirmar que hicieron de esto un viaje mucho más ameno y divertido. Son los mejores, muchas gracias por todo.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en conjunto con el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) por haberme otorgado una sólida formación ética, profesional y académica durante esta etapa universitaria.

A mi directora de tesis, la Dra. Miriam Rocío Estévez González por todo su apoyo y consejo brindado durante mi formación. Siempre estaré agradecido por toda la confianza y atención que tuvo para mi desarrollo profesional.

A mi comité sinodal conformado por el Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, el Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez, el Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña y el Dr. Jorge Herrera Ordoñez, por todas sus observaciones y aportaciones hechas a este escrito.

Al M. en C. Gustavo Andrés Molina Labastida y al Dr. José Antonio Maya Cornejo por todas sus enseñanzas, apoyo y paciencia durante mi proyecto de tesis. Igualmente, a todos los integrantes del Laboratorio de Biomateriales Aplicados del CFATA por todas sus contribuciones al crecimiento de mi persona y de mis proyectos.

Al Laboratorio de Microscopía, así como al Laboratorio de Pruebas Mecánicas del CFATA por sus valiosas aportaciones en la caracterización de mi materiales durante todo el transcurso de mi proyecto de tesis.

Un especial agradecimiento al Centro Mexicano de Innovación en Energía Océano (CEMIE-Océano), apoyado por SENER-CONACyT. Este proyecto se desarrolla dentro de la línea Transversal de "Innovación y Desarrollo de materiales, subsistemas y componentes M-LT1".

Contenido

2. Resumen.....	4
3. Introducción	5
4. Marco teórico	8
4.1 Importancia del acero.....	8
4.1.1 Tipos de acero	9
4.2 Corrosión	12
4.2.1 Entornos corrosivos y tipos de corrosión.....	14
4.2.2 Resistencia a la corrosión	17
4.2.3 Tecnologías anticorrosivas	18
4.2.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	22
4.3 Recubrimientos anticorrosivos	25
4.3.1 Mecanismos de protección anticorrosiva en recubrimientos	26
4.3.2 Nanotecnología en recubrimientos anticorrosivos	29
5. Objetivo	34
5.1 Objetivos específicos	34
6. Hipótesis	35
7. Metodología	36
7.1 Síntesis del recubrimiento	36
7.1.1 Síntesis de las Nanopartículas de SiO ₂	36
7.1.2 Síntesis de PMMA vía radicales libres	39
7.1.3 Preparación del recubrimiento PMMA- Nanopartículas de sílice	41

7.1.4	Preparación de sustratos metálicos	42
7.1.5	Aplicación por inmersión del recubrimiento en los sustratos metálicos	44
7.2	Caracterización	46
7.2.1	Caracterización de SiO ₂ y PMMA de sílice por SEM e FT-IR	46
7.2.2	Caracterización electroquímica del PMMA en el sustrato.....	46
7.2.3	Caracterización del recubrimiento PMMA- SiO ₂	47
8.	Resultados y discusión.....	49
8.1	Caracterización SEM de las nanopartículas de SiO ₂	49
8.2	Caracterización FT-IR del SiO ₂ y la matriz polimérica	53
8.3	Preparación de la placa	56
8.4	Evaluación del recubrimiento PMMA-SiO ₂	59
8.4.1	Acero A36.....	59
8.4.2	Acero inoxidable 304	62
8.4.3	Análisis de la influencia del tamaño de partícula y morfología en el recubrimiento PMMA-SiO ₂	65
8.5	Pruebas de adhesión del recubrimiento	69
9.	Conclusiones.....	71
10.	Referencias	73

Índice de Figuras

Figura 1:	Reacciones químicas en un proceso corrosivo	13
Figura 2:	Categorías de corrosividad atmosférica norma ISO 12944-2	15
Figura 3:	Curva de polarización para un metal con comportamiento Activo-Pasivo.....	21
Figura 4:	Circuito equivalente de Randles.....	23

Figura 5: Polímeros orgánicos en recubrimientos (Lambourne & Strivens, 1999)	28
Figura 6: Esquema del proceso Sol-Gel (Zheludkevich et al., 2005)	32
Figura 7: Esquema del recubrimiento PMMA-SiO ₂ sobre el sustrato de acero A36.....	35
Figura 8: Procedimiento de síntesis de Nps SiO ₂	38
Figura 9: Sistema de síntesis PMMA	40
Figura 10: Procedimiento de mezclado PMMA-SiO ₂ Nps	41
Figura 11: Preparación de los sustratos de acero A36.....	42
Figura 12: Sistema de inmersión.....	44
Figura 13: Proceso de inmersión de los sustratos	45
Figura 14: Micrografías SEM de SiO ₂ Nps	49
Figura 15: Diámetro promedio de las SiO ₂ Nps.....	51
Figura 16: Histogramas de tamaño de partícula	52
Figura 17: Espectro IR de SiO ₂ Nps y matriz polimérica.....	55
Figura 18: Diagrama de Bode de los acabados de las placas	58
Figura 19: Diagrama de Nyquist Acero al carbón A36	60
Figura 20: Diagrama de Bode Acero al carbón A36.....	61
Figura 21: Diagrama de Nyquist Acero inoxidable 304	63
Figura 22: Diagrama de Bode Acero inoxidable 304	64
Figura 23: SiO ₂ Nps usadas en recubrimientos PMMA-SiO ₂	65
Figura 24: Diagrama de Nyquist de comparación de recubrimientos PMMA-SiO ₂	67
Figura 25: Diagrama de Bode de comparación de recubrimientos PMMA-SiO ₂	68
Figura 26: Gráfica esfuerzo-deformación para recubrimientos K3	70

Índice de tablas

Tabla 1: Proporciones molares Etanol-Agua para la síntesis de SiO ₂ Nps	37
--	----

Resumen

Las nanopartículas de SiO₂ (SiO₂ Nps) son usadas en recubrimientos anticorrosivos principalmente como nano-contenedor de sustancias inhibitorias de la corrosión. Sin embargo, debido a la hidrofobicidad que presentan y la fácil manipulación de sus propiedades durante el proceso de síntesis, también se pueden utilizar en recubrimientos anticorrosivos de barrera, dispersas en una matriz polimérica. Las matrices poliméricas orgánicas son ampliamente utilizadas, debido a la adhesión que presentan con el sustrato y sus propiedades ópticas y mecánicas. En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de un recubrimiento híbrido polimetilmetacrilato (PMMA) – Nps de SiO₂ de tres diferentes tamaños, para ser usado en ambientes marinos altamente corrosivos.

1. Introducción

Los metales, al encontrarse en su estado puro, tienden a regresar a un estado de menor energía. La mayoría de los metales que se pueden encontrar en la naturaleza, difícilmente se encuentran en su estado puro, por lo regular están en unión de otros compuestos formando diversos minerales. Al estar en un estado puro, los metales quedan propensos a especies químicas oxidantes y la corrosión tiene lugar. La corrosión es una interacción físicoquímica entre el metal y el entorno, que da lugar a cambios en las propiedades del metal y puede llegar a impedir aspectos funcionales del sistema en el que se encuentra el metal (Montemor, 2014).

Esto resulta ser una problemática y ha sido un tema de gran interés, principalmente por la importancia que tiene el acero en la actualidad. Hay acero presente en materiales de construcción, funcionando como la estructura base de edificaciones, en componentes de la industria aeroespacial y petroquímica. Es de suponerse que en la mayoría de los casos que se elige utilizar un metal, este se selecciona por sus propiedades, que pueden ser dureza o ductilidad. Pero debido a todas las condiciones de varios procesos industriales o ambientales, los metales en dichas estructuras son más susceptibles a la corrosión (Dwivedi, Lepková, & Becker, 2017). Al cambiar su composición química durante una reacción de oxidación, las propiedades mecánicas se modifican generando diferentes problemas. Para dar solución a este problema existen diferentes tecnologías capaces de mitigar los efectos de la corrosión, entre las más populares de estas destacan el galvanizado (Shibli, Meena, & Remya, 2015), protección catódica (Bu & Ao, 2017) y los recubrimientos anticorrosivos de barrera (Sørensen, Kiil, Dam-Johansen, & Weinell, 2009b).

Los daños generados por corrosión tienen un costo que alcanza hasta el 5% del producto interno bruto de países industrializados, estos costos se reparten entre mantenimiento, remplazo o pérdida de productos contaminados por efectos de los procesos de corrosión (Callister, 2007). Este fenómeno afecta a un gran número de industrias y sectores públicos en todas partes del mundo, llegando a causar pérdidas de hasta 170 billones de dólares anualmente tan solo en el sector de la industria petroquímica (Dwivedi et al., 2017). Indirectamente, el producto se va depreciando y en el caso de la maquinaria la productividad de estas disminuye. La magnitud de esta cifra se puede reducir, si se utilizan adecuadamente las tecnologías de protección corrosiva diseñando y seleccionando los materiales apropiadamente considerando el tipo de ambiente en el que estos se van a encontrar (During, 1997). Además del impacto económico, la corrosión reduce el periodo de vida de los metales, y puede generar fallas estructurales que en el peor de los casos podría terminar lastimando individuos (During, 1997).

Los recubrimientos son una de las tecnologías más efectivas para proteger a las superficies metálicas de los efectos de la corrosión, ya que estos son diseñados a modo de mitigar los efectos del entorno en el que se encuentran (Montemor, 2014). Los factores a considerar durante el diseño de un recubrimiento son tales como la adhesión, las propiedades dieléctricas, los defectos presentes en el recubrimiento, la composición química del recubrimiento o del substrato, las condiciones ambientales y las reacciones oxidación-reducción presentes en la interfaz de ambos materiales (Ferraz, Cavalcanti, & Di Sarli, 1995). En cuestiones de uso doméstico recubrir las estructuras metálicas no solamente es de carácter ornamental para cambiar el color del metal, sino que la capa polimérica impide físicamente el contacto de la superficie metálica con las condiciones ambientales en las que se encuentra inmerso. Análogamente, se usan recubrimientos en otras superficies metálicas con el fin de prevenir el deterioro de material. Por ejemplo, en el caso de las embarcaciones de acero, se encuentran inmersas en un medio altamente

corrosivo, en especial si se trata de embarcaciones marinas, donde las sales disueltas en el agua reducen la resistividad del agua y favorecen el proceso de oxidación. Los compuestos orgánicos son ampliamente utilizados como anticorrosivos debido a sus excelente comportamiento de barrera que impide la difusión de especies corrosivas en la superficie del metal.(Ferraz et al., 1995)

2. Marco teórico

2.1 Importancia del acero

El acero es una de las materias primas más importantes en la actualidad ya que es usado en una gran gama de sectores industriales debido a su versatilidad que le pueden conferir sus propiedades. Sus funcionalidades van desde componentes mecánicos hasta piezas estructurales en edificios o maquinaria. Dando una mirada a la producción industrial de acero bruto la Asociación Mundial del Acero (World Steel Association) menciona que en 2017 la producción mundial de acero rondó las 1,630 millones de toneladas, siendo China, India y Japón los mayores productores de esta materia prima con más de 50% de la producción total (*World Steel in Figures, 2017*). En el año 2016, México se posicionó como el 13° productor de acero crudo en el mundo, con un total de 18.8 millones de toneladas y a su vez en ese mismo año México también fue el 13° importador de acero bruto importando 12.5 millones de toneladas (*World Steel in Figures, 2017*). El uso del acero para la población mexicana es esencial y a pesar de que el consumo de acero per cápita es el más bajo de América del norte con poco más de 200 Kg es mayor que el consumo per cápita de Brasil (150Kg), pero no es tan grande como el consumo per cápita de Corea del sur en donde ronda los 800 Kg (*World Steel in Figures, 2017*). Basta con dar un rápido análisis a estas cifras para poder inferir que hay una cantidad importante de capital que se invierte anualmente en productos derivados del acero tan solo en México y es aquí en donde se puede apreciar con claridad la importancia de tener tecnologías que sirvan para preservar y prolongar el funcionamiento de las estructuras de acero.

El precio de esta materia prima ha sido un tema controversial, desde que, en marzo de 2018, el gobierno de los Estados Unidos de América le impusiera aranceles del 25%. Esto trajo diversas repercusiones en donde el precio del acero llegó a disminuir de \$79.55 USD a \$69.80 USD en los once días siguientes del comunicado e inclusive

afecto directamente en las acciones de muchas compañías de este sector (Guo et al., 2019). El precio del acero se encuentra fluctuando constantemente, sin embargo, una parte considerable de la demanda de acero debe ser gracias a la necesidad del remplazo de estructuras dañadas por efectos de la corrosión. Se tiene estimado que hasta 5% del producto interno bruto de países desarrollados es invertido anualmente en el mantenimiento, reparación y sustitución de estructuras de acero dañadas (Callister, 2007). Actualmente existen una gran variedad de aceros que de acuerdo con su propósito suelen contar con diversas composiciones que los ayuden a mejorar sus propiedades estructurales y ampliar su resistencia ante la corrosión.

2.1.1 Tipos de acero

Los aceros son aleaciones de hierro y carbono en la cual el hierro constituye la mayor parte de la aleación, sin embargo, existe una gran diversidad de composiciones en donde se adiciona con otros elementos con la intención de buscar modificar diferentes propiedades del metal. Particularmente las propiedades mecánicas de los aceros tienen gran dependencia en la cantidad de carbono de la aleación. Con base en este razonamiento, se clasifican los aceros de acuerdo con su contenido de carbono, el cual suele ser menor al 1% en peso (Callister, 2007).

Los aceros con contenido de carbono bajo rondan con concentraciones de carbono menores a 0.25% en peso. Este tipo de aceros cuentan con estructuras de perlita y ferrita como principales sustituyentes, razón por la cual suelen ser suaves y débiles, pero presentan gran ductilidad y dureza además de que son empleados para soldar y resultan ser los aceros más económicos de producir. Las aplicaciones de esta categoría de aceros son bastas y comprenden desde componentes automovilísticos, latas, tuberías entre otras. Su límite de fluencia puede llegar a ser de hasta 275 MPa pero si llegan a contar en su composiciones otros elementos (V, Cu, Ni, Mo) su límite de fluencia puede ser mayor a 480 MPa (Callister, 2007).

Los aceros con contenido de carbono medio rondan con concentraciones de carbono entre 0.25% y 0.60%. Estos aceros pueden someterse a diversos procesos térmicos con el fin de obtener diferentes propiedades mecánicas y están conformados por estructuras martensíticas. Las aplicaciones para este tipo de aceros van desde vías de ferrocarril, engranajes y otras piezas mecánicas que requieran soportar mucha fuerza (Callister, 2007).

Los aceros con contenido de carbono alto rondan con concentraciones de carbono entre 0.60% y 1.40% en peso. Usualmente se caracterizan por tener otros elementos como cromo, vanadio, tungsteno y molibdeno en sus composiciones. Este tipo de acero son populares para herramientas que requieran tener filo debido a su alta resistencia mecánica. Algunas de sus aplicaciones más comunes son cuchillos, resortes y alambres de alta tensión mecánica (Callister, 2007).

Otro tipo de acero altamente usado son los aceros inoxidable, los cuales se caracterizan por tener concentraciones de cromo de hasta 11% en peso y a su vez cuentan con otros elementos como molibdeno y níquel. Este tipo de metales presentan mejor resistencia a la corrosión debido a su alto contenido crómico. Los aceros inoxidable son clasificados en tres subcategorías de acuerdo con su estructura cristalina que puede ser martensítica, ferrítica o austenítica. En este caso dependiendo de la estructura las propiedades mecánicas y corrosivas pueden llegar a variar sin embargo los aceros inoxidable austeníticos son los más producidos debido a su alta resistencia a la corrosión (Callister, 2007).

En la actualidad existen miles de composiciones de aceros que satisfacen una gran gama de necesidades. Es por ello que, para tener un control del tipo de acero a usarse, organizaciones de estandarización como la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), han establecido nomenclaturas y estándares para regular y tener

en mayor control el tipo de acero que se debe usar para diferentes aplicaciones. Es de esperarse que haya ciertos aceros que sean más populares que otros ya sea por sus propiedades o por su valor económico. Uno de los aceros más utilizados en la actualidad es el acero de norma ASTM A36.

2.1.1.1 Norma A36

La organización ASTM estableció una serie de criterios composicionales para varios tipos de acero, en el caso particular de los aceros A36 estos deben contar con un máximo de 0.26% de carbono, un máximo de 0.04% de fósforo, un máximo de 0.05% de azufre, un máximo 0.40% de silicio y un mínimo de 0.20% de cobre. Bajo estas condiciones las propiedades mecánicas de este tipo de aceros deben tener un límite elástico de mínimo 250 MPa y una resistencia a la tensión entre 400 y 550 MPa.

2.1.1.2 Acero inoxidable 304

El acero inoxidable 304 es uno de los aceros austeníticos más comunes en el mercado gracias a su gran resistencia a la corrosión (Outokumpu, 2013). Su composición incluye diferentes componentes tales como cromo (18% al 20%), níquel (8% al 10.4%), manganeso (0% al 2%) y contenidos de carbono muy bajos (0% y 0.08%). En cuanto a las propiedades mecánicas, el límite elástico mínimo para este grado debe ser de 200 GPa y una resistencia a la tensión entre 580 MPa y 1,180 MPa.

2.2 Corrosión

La corrosión se define como un mecanismo de deterioro de los metales en donde hay una pérdida de material por disolución o por la formación de una película de óxido en la superficie del metal (Callister, 2007). Dicho mecanismo provoca cambios en las propiedades mecánicas del metal que pueden terminar en fallas funcionales, daños al ambiente y riesgos de seguridad (Dwivedi et al., 2017; Montemor, 2014). Es de esperarse que, con el paso del tiempo, la funcionalidad del metal corroído decretezca y en conjunto con los demás factores que lo rodean, comience a perder funcionalidad en un periodo de tiempo más corto para el cual fue diseñado (Montemor, 2014).

El fenómeno de corrosión se puede clasificar en dos categorías generales conocidas como corrosión húmeda y corrosión seca. La corrosión electroquímica, conocida como corrosión húmeda, se da cuando una superficie metálica está en contacto con un agente químico conductor de iones, como un electrolito. Se conoce bajo este nombre ya que en la mayoría de los casos se presenta en ambientes acuosos como ríos, ambientes marinos, suelos húmedos, regiones lluviosas o algunas otras soluciones (During, 1997). Este proceso electroquímico consiste en una reacción química de oxidación, en donde el metal termina cediendo electrones a otra especie química. El lugar donde este proceso de oxidación se lleva a cabo es conocido como ánodo. Sin embargo, los electrones liberados del proceso de oxidación buscarán formar parte de otra especie química, lo que conlleva a una reacción de reducción y el lugar donde este proceso tiene lugar se conoce como cátodo (Callister, 2007). Dicho proceso de oxidación-reducción está ejemplificado en la Figura 1.

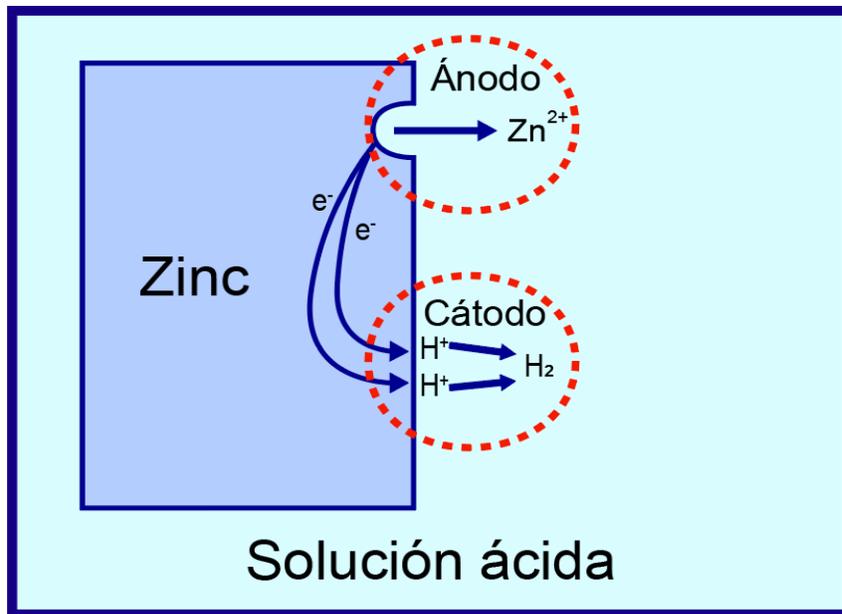


Figura 1: Reacciones químicas en un proceso corrosivo

El otro tipo de corrosión es la química, también conocida como corrosión seca o ataque químico, se da usualmente a altas temperaturas entre sistemas gaseosos y metales líquidos o fundidos. En este caso la reacción, también es llevada a cabo, aunque no haya la presencia de un electrolito, ya que se da directamente entre el metal y las condiciones ambientales. En este tipo de corrosión los mecanismos de deterioro son distintos a los mecanismos de corrosión electroquímica, debido a la naturaleza del medio. (During, 1997)

Para el caso de un recubrimiento para una embarcación, se espera que el tipo de corrosión sea la electroquímica, puesto que se estará en contacto directo con el agua del mar y una alta humedad ambiental. Por otro lado, los entornos corrosivos ya han sido clasificados en la elaboración de diferentes estándares para pinturas y barnices con fines de protección ante la corrosión. Cabe resaltar que cada tecnología de protección corrosiva es diseñada conforme a la atmosfera en la que se encontrará y los mecanismos o formas de corrosión que pudieran atacarlo (During, 1997).

2.2.1 Entornos corrosivos y tipos de corrosión

Los entornos corrosivos contienen diferentes sustancias, algunas de las cuales al llegar a tener contacto con el metal dan paso al fenómeno de corrosión. Algunos de los agentes corrosivos más comunes son los suelos y todos los agentes corrosivos que puedan existir en ellos como microorganismos u otras especies químicas (Suarez, Lepkova, Kinsella, & Machuca, 2019), soluciones acuosas o solventes inorgánicos. En general, la mayoría de los agentes corrosivos se caracterizan por contener oxígeno disuelto el cual actúa como el mayor agente oxidante, pero adicionalmente otros compuestos pueden contribuir en este proceso electroquímico (Callister, 2007). En el caso de los ambientes marinos, además de oxígeno hay presencia de cloruro de sodio y compuestos azufrados lo que les da un carácter particularmente corrosivo.

La norma ISO 12944 para la protección de estructuras de acero frente a la corrosión mediante sistemas de pintura protectores, menciona en su segunda parte una clasificación para los ambientes corrosivos. En ella se enuncia el término de corrosión atmosférica como “Un proceso que tiene lugar en una película de humedad sobre la superficie metálica” (International Organization for Standardization [ISO], 2017). Estas atmósferas corrosivas son clasificadas en 6 categorías, de acuerdo con la pérdida de masa por unidad de superficie que se da en aceros con bajo contenido de carbono. En la Figura 2 se puede apreciar con mayor detalle las clasificaciones y características de los ambientes corrosivos establecidos por la norma.

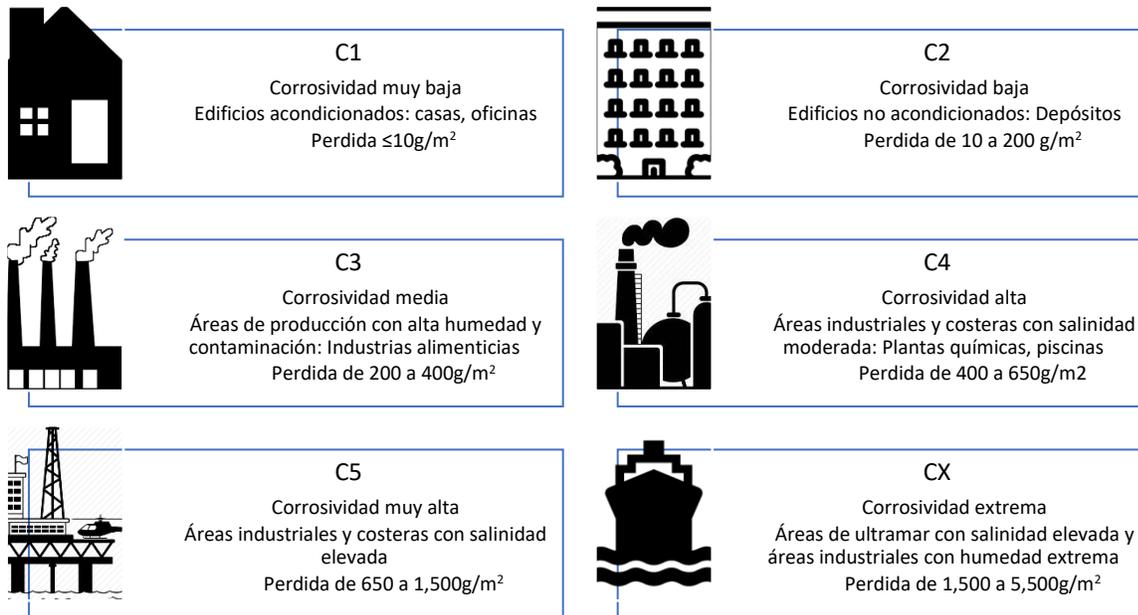


Figura 2: Categorías de corrosividad atmosférica norma ISO 12944-2

La exposición de una superficie metálica ante cualquiera de estos ambientes corrosivos tendrá por consecuencia un proceso de corrosión que puede ser más o menos agresivo según correspondan las condiciones ambientales. No obstante, dicho proceso no actúa de la misma manera en todos los casos, ya que dependiendo de las condiciones puede tratarse de corrosión galvánica, uniforme, por picadura o por erosión.

2.2.1.1 Corrosión galvánica

La corrosión galvánica tiene lugar cuando dos metales diferentes o aleaciones metálicas de composiciones diferentes, se encuentran acopladas y expuestas a un electrolito (Callister, 2007). En este mecanismo el metal más reactivo, es decir aquel que sea más activo como ánodo, presentará la pérdida de masa por efectos de la corrosión. Ejemplos de estos podrían darse en superficies metálicas en donde se encuentren tornillos de composiciones diferentes a la de la superficie metálica. En el caso de una

embarcación de acero estos detalles tienen que tomarse en consideración para mitigar la velocidad de la reacción que pudiera haber entre placas de acero y tornillos o en su defecto buscar alguna tecnología de protección anticorrosiva que sirva de aislante eléctrico. De igual manera una medida preventiva de la corrosión galvánica es seleccionar dos metales que sean lo más semejantes en su reactividad, es decir dos metales que se encuentren a una distancia corta en la lista de la serie galvánica (Callister, 2007).

La velocidad de la reacción de oxidación en esta categoría de corrosión depende en gran parte de la proporción del área entre el ánodo y el cátodo, ya que entre más pequeña sea el área del ánodo expuesto al electrolito, en comparación del área de cátodo expuesto a la misma solución, más rápido se dará el proceso de corrosión (Callister, 2007).

2.2.1.2 Ataque uniforme

Este es el tipo de corrosión más común y ocurre con una intensidad equivalente en toda la superficie metálica expuesta al electrolito. En esta categoría de corrosión las reacciones de oxidación y reducción se presentan en lugares aleatorios que estén en contacto con el electrolito (Callister, 2007).

2.2.1.3 Corrosión por picadura

Esta categoría de la corrosión se caracteriza por pasar desapercibida, debido a que sus consecuencias no pueden apreciarse fácilmente con una inspección visual rápida y ya que el proceso se da en la picadura y no en la superficie del metal, la pérdida de masa es muy poca hasta que eventualmente se presenta una fractura. En este mecanismo se forman pequeños agujeros o picaduras en donde se estanca parte de la disolución en conjunto con otros agentes corrosivos como lo pueden ser algunos iones.

En este caso, la oxidación se da en las picaduras, mientras que el proceso de reducción toma lugar en la superficie del metal (Callister, 2007).

2.2.1.4 Corrosión por erosión

La corrosión por erosión surge por efecto del ataque químico del electrolito y la abrasión mecánica que tiene el fluido sobre el sustrato metálico. Este tipo de corrosión tiene mayores implicaciones en especies metálicas cuyas tecnologías anticorrosivas sean mecanismos de pasivación puesto que la erosión dañaría la película protectora del metal de modo que si el sustrato no es capaz de regenerar su capa protectora, quedará directamente expuesto a las especies corrosivas de ese entorno. Los efectos de la corrosión por erosión son mitigados principalmente desde el diseño de la estructura, en ellos se debe buscar crear estructuras en las cuales se presenten menores turbulencias. La velocidad de corrosión en esta categoría puede aumentar por múltiples factores como lo son la velocidad a la que el fluido impacta con el sustrato y la presencia de burbujas o partículas sólidas suspendidas (Callister, 2007).

2.2.2 Resistencia a la corrosión

Las metodologías para disminuir los efectos de los procesos de corrosión son amplias, ya que se pueden tomar medidas directamente desde la composición del material, hasta la implementación de otras tecnologías. En el caso particular de los aceros se pueden tomar varias medidas de protección anticorrosiva que en conjunto puedan proteger mejor la superficie metálica. La composición del material juega un papel importante en el proceso de oxidación, ya que, de acuerdo con los elementos presentes en la aleación del acero, este soportará en diferentes proporciones los efectos de la corrosión. Las aleaciones de hierro-carbono tiene mucho menos resistencia a la corrosión, inclusive en atmosferas ambientales no extremas llegan a corroerse si es que no cuentan con algún tipo de protección. Por otro lado, los aceros inoxidables, cuentan

con un contenido significativo de cromo (11% masa), níquel y molibdeno en sus aleaciones, lo que les permite desempeñar un buen papel en condiciones ambientales húmedas. La resistencia anticorrosiva de los aceros inoxidable depende en gran medida de su estructura cristalina, misma de la que se deriva sus clasificaciones en martensítica, ferrítica y austenítica (Callister, 2007). Esta última clasificación destaca por tener la mayor resistencia ante la corrosión debido a su alto contenido de cromo y níquel. Un ejemplo de ello es el acero inoxidable 304, el cual cuenta con una composición en masa de 0.04% C, 18.1% Cr, 8.1% Ni y es uno de los aceros inoxidables comerciales más utilizados (Outokumpu, 2013).

Además de la selección del material, también se usan otras medidas de protección anticorrosiva como recubrimientos, elementos propios del diseño de la estructura, protección catódica e incluso la alteración del medio en el que se encuentra el sustrato. Sin embargo, dependiendo de las condiciones es que alguna de las metodologías resulta ser más adecuada y rentable en términos tecnológicos y económicos (Callister, 2007).

2.2.3 Tecnologías anticorrosivas

Una de las maneras para disminuir el carácter corrosivo de ciertas especies químicas es el uso de inhibidores, los cuales son sustancias que al ser agregadas en pequeñas concentraciones en un ambiente corrosivo, son capaces de disminuir su corrosividad o bien pasivar el sustrato de manera que impida el transporte de especies químicas oxidantes agresivas (Callister, 2007). Ejemplos de este tipo de tecnologías son abundantes hoy en día y en conjunto con otros materiales responsivos, estas técnicas inhibitorias han ido escalando y obteniendo cada vez resultados mucho más satisfactorios. Algunas de las sustancias inhibitorias más implementadas en el mundo son nitratos, boratos, molibdatos, cromatos y silicatos (Refaey & Rehimb, 1996; Sinko, 2001). Estas sustancias inhibitorias son adicionadas a los recubrimientos de barrera dentro de otras estructuras que funcionan como reservorios que administran la liberación

controlada de los inhibidores según un estímulo específico del medio. Algunos de los materiales utilizados en estos reservorios suelen ser capsulas poliméricas, partículas porosas o huecas, nanotubos, arcillas y una gran cantidad de partículas inorgánicas mesoporosas (Montemor, 2014). El mecanismo de función de los inhibidores puede variar, ya sea que interfieran en la reacción de oxidación-reducción o eliminen las especies químicamente activas que se encuentren en la solución (Callister, 2007).

En el caso particular de la corrosión por rendija, o grieta, la mejor opción de protección anticorrosiva reside en el diseño de la estructura. Para ello, se deben de eliminar todas aquellas regiones en donde el electrolito pueda estancarse y comenzar el proceso electroquímico. De igual manera, el diseño también permite mitigar los efectos de la corrosión por erosión y la corrosión galvánica para el caso de todos los remaches y tornillos que pudieran estar adjuntos a una superficie metálica de composición distinta (Callister, 2007).

La protección catódica es uno de los mecanismos más populares y efectivos puesto que permite proteger al sustrato de diferentes mecanismos corrosivos. Esta tecnología consiste en la implementación de una fuente externa que provea de electrones al sustrato dándole a este el carácter de cátodo. El ánodo de sacrificio es una forma de protección catódica que consiste en conectar eléctricamente un metal que sea más reactivo de acuerdo con la serie galvánica, para que de esta manera sea este metal acoplado el que experimente el proceso de oxidación y en el sustrato se tenga únicamente el proceso de reducción. Algunos de los metales más utilizados como ánodo de sacrificio son el zinc y el magnesio. Otro ejemplo común de protección catódica es el galvanizado, en el cual se deposita por inmersión una capa de zinc sobre un sustrato de acero. En este último ejemplo, cuando el acero galvanizado se encuentra en un ambiente corrosivo, el zinc de la película que recubre la placa se comporta de manera anódica y debido a la proporción de zinc contra la aleación, la velocidad de la reacción es muy lenta (Callister, 2007).

Otro de los mecanismos más utilizados es la pasivación, *Callister* define pasivación como el fenómeno en el cual “metales y aleaciones activos, bajo condiciones particulares del ambiente, pierden su reactividad química y se hacen extremadamente inertes” (Callister, 2007). Este efecto resulta de la formación de una delgada película de óxido en la superficie del metal, la cual presenta una alta adherencia al sustrato y funciona como una barrera protectora para impedir el paso de especies corrosivas. Algunos de los metales que presentan este tipo de fenómeno son el cromo, níquel, hierro, titanio y todas las aleaciones que se formen con estos metales (Callister, 2007). Analizando este fenómeno desde la perspectiva de una curva de potencial electroquímico y densidad de corriente logarítmica, se observaría una curva en forma de “S” como se ilustra en la Figura 3. En este esquema se observa a bajos potenciales un comportamiento donde la densidad de corriente aumenta de manera lineal como en cualquier otro metal, esta región es conocida como la región activa. Sin embargo, al llegar a un potencial mayor, la densidad de corriente disminuye a un valor muy bajo que permanece independiente del potencial, esta región se denomina región pasiva. Posteriormente a potenciales aún más altos la densidad de corriente comienza a incrementar nuevamente dando inicio la región transpasiva (Callister, 2007). Este mecanismo es el pilar funcional de los aceros inoxidable, los cuales al tener concentraciones altas de cromo pueden soportar ciertas atmósferas sin tener efectos de la corrosión, no obstante, si las condiciones ambientales fueran propicias para disminuir o aumentar el potencial en la superficie del sustrato y llevarlo fuera de la región pasiva este tipo de acero presentará oxidación.

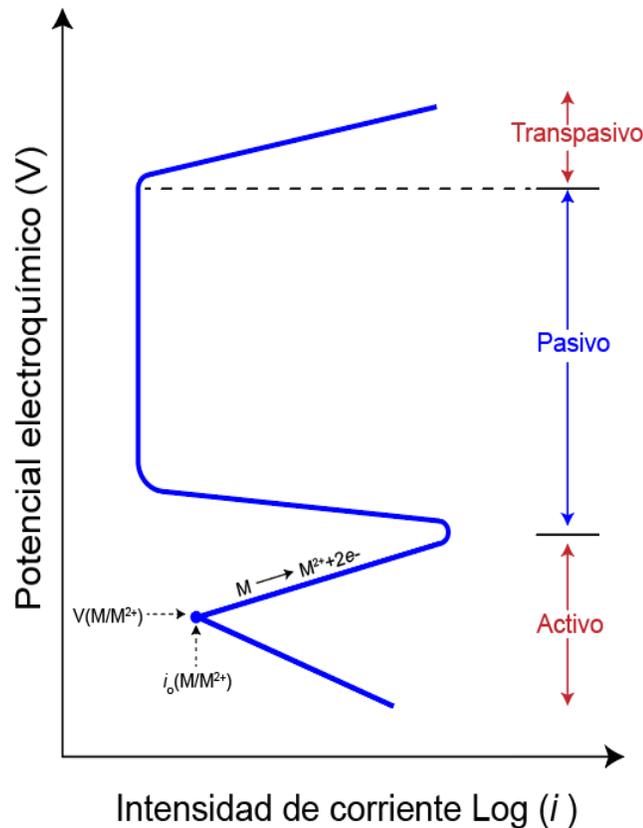


Figura 3: Curva de polarización para un metal con comportamiento Activo-Pasivo

En conjunto a estas metodologías, también se encuentran diferentes recubrimientos que se pueden aplicar a superficies metálicas. Los recubrimientos pueden contener pigmentos que además de tener un carácter ornamental, funcionan en favor de la actividad anticorrosiva del sistema. Los recubrimientos anticorrosivos resultan una de las alternativas más comunes para proteger sustratos metálicos que se vayan o ya se encuentren expuestos a un ambiente corrosivo. El desempeño de estos recubrimientos puede evaluarse mediante diferentes técnicas electroquímicas y una de las más populares es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

2.2.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una técnica basada en métodos de análisis de circuitos eléctricos, en la cual se percibe la variación de la impedancia en función de la frecuencia a la que se perturbe el sistema (Bard, Faulkner, Swain, & Robey, 2000). Los sistemas electroquímicos estudian los procesos y elementos que alteran el transporte de cargas en la superficie entre diferentes fases químicas, como un conductor eléctrico (por ejemplo, un electrodo) y un conductor iónico (por ejemplo, un electrolito) (Bard et al., 2000). Generalmente los electrodos pueden ser metales sólidos o líquidos, grafito y diferentes semiconductores. La fase de los electrolitos se caracteriza por transportar carga mediante movimiento de iones entre los que destacan H^+ , Na^+ y Cl^- (Bard et al., 2000). Una celda electroquímica se conforma por un conjunto de electrodos y electrolitos, cuyas interacciones pueden convertir energía química a energía eléctrica (o viceversa) y es mediante la interpretación de estas señales eléctricas que puede obtenerse una gran variedad de información sobre el sistema.

En la EIS la celda electroquímica es considerada como una impedancia tras aplicarse una excitación sinusoidal. La impedancia del sistema puede ser representada en un circuito equivalente conformado por un conjunto de resistores, capacitores e inductores (Bard et al., 2000). El circuito equivalente de Randles, ilustrado en la Figura 4, es uno de los modelos más utilizados. En este circuito los diferentes componentes eléctricos representan a un proceso o factor de transferencia de carga diferente. El resistor R_{Ω} corresponde a la resistencia que brinda el electrolito, dicho elemento se encuentra en serie ya que este proceso afecta a todo el sistema. Por este componente pasan dos corrientes, la corriente farádica I_f (generada por procesos óxido-reducción de una sustancia en el electrodo) y la corriente I_c de los procesos asociados a la doble capa iónica (Bard et al., 2000). Los elementos restantes se encuentran en paralelo ya que el total de la corriente en la interfase de trabajo es la suma de la corriente de los procesos

farádicos con los procesos de la doble capa. La impedancia farádica Z_f ha sido representada de diferentes formas a lo largo del tiempo, la representación más simple involucra un conjunto de resistencias en serie R_s y una pseudo capacitancia C_s pero igualmente puede representarse por una resistencia pura de transferencia de carga R_{tc} y una impedancia más general asociada a la resistencia de transferencia de masa, esta última impedancia se denomina impedancia de Warburg Z_w (Bard et al., 2000).

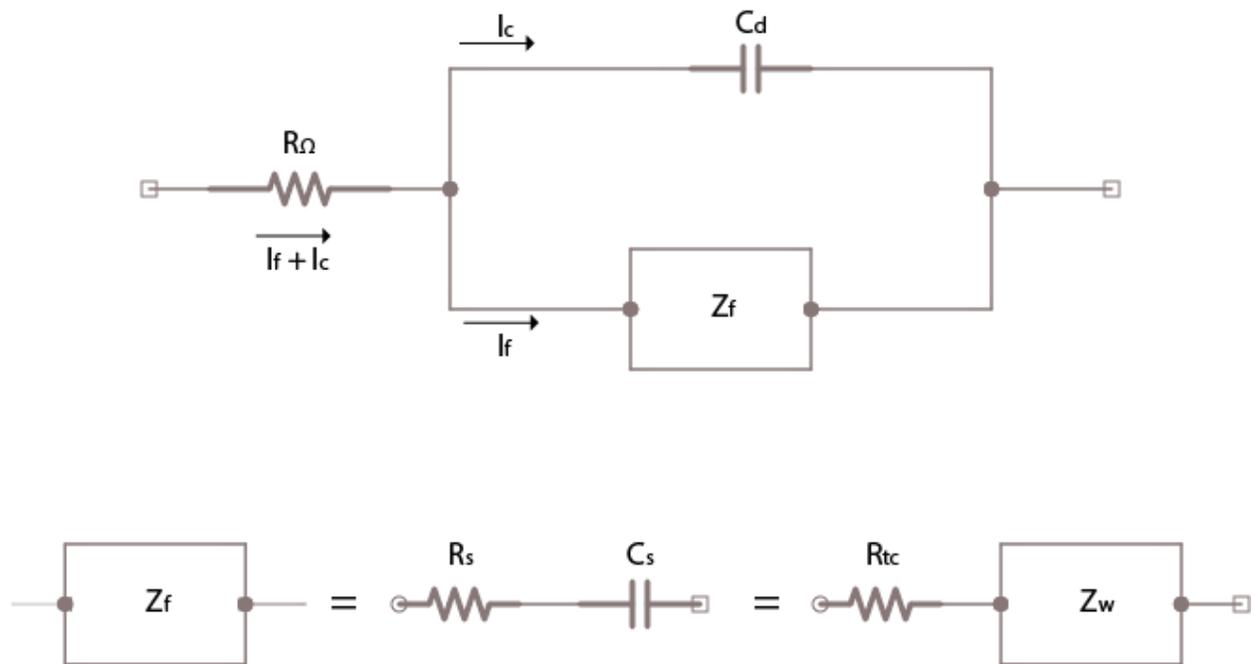


Figura 4: Circuito equivalente de Randles

Los datos obtenidos de un análisis EIS de un equipo comercial, reportan el módulo de la impedancia $|Z|$ y el ángulo de desfase Φ del sistema a lo largo del barrido de frecuencias, así como el componente real de la impedancia total Z' y el componente imaginario de la impedancia total Z'' (Flores, Romero, & Llongueras, n.d.). Estos datos son representados en dos diagramas denominados “Diagrama de Nyquist” y “Diagrama de Bode”.

El diagrama de Nyquist grafica Z' contra Z'' y sí se tratase de un proceso de corrosión, este diagrama adquiere una característica forma de semicírculo. Sin embargo, si el electrodo cuenta con alguna película que le proporcione una alta capacitancia, cuenta con una superficie porosa y en conjunto con otros factores propios del equipo, puede presentarse un semicírculo parcial (Flores et al., n.d.). En materia de protección anticorrosiva entre mayor sea el diámetro presentado en el diagrama, mayor será la resistencia real que tendrá el recubrimiento.

El diagrama de Bode es una dupla de graficas en donde se tiene al logaritmo base 10 de la frecuencia en el eje de las abscisas contra el logaritmo base 10 del modulo de la impedancia $|Z|$. En el segundo gráfico, se mantiene la frecuencia en las abscisas y en las ordenadas se coloca el ángulo de desfasamiento Φ . Esta representación de datos de la EIS, es la más completa puesto que ilustra gráficamente toda la información relacionada al módulo de la impedancia, pero relaciona directamente esta información con la frecuencia a la que se tomó la lectura (Flores et al., n.d.).

Resulta importante contar con ambos gráficos, ya que se puede realizar un análisis mucho más profundo al corroborar los eventos electroquímicos en ambos diagramas. Adicionalmente, haciendo uso de métodos matemáticos y gráficos es posible en algunos casos determinar información mucho más precisa del sistema electroquímico. Este tipo de pruebas electroquímicas se utiliza en una gran variedad de recubrimientos, ya que se pueden comparar directamente diferentes recubrimientos en distintos metales e incluso utilizando soluciones de NaCl se pueden realizar pruebas que asemejen condiciones marinas.

2.3 Recubrimientos anticorrosivos

Los recubrimientos anticorrosivos son una de las maneras más utilizadas para prevenir los efectos de la corrosión. La industria de este sector ha ido evolucionando de acuerdo a las necesidades del mercado y legislaciones que regulan su composición (Sørensen, Kiil, Dam-Johansen, & Weinell, 2009a). No obstante, y pese a las limitaciones impuestas en materia de composición, se siguen diseñando diversos recubrimientos con propiedades especiales para soportar las condiciones de varios tipos de corrosividad atmosférica. Factores como la radiación UV, la concentración de gases y sales, temperatura, nivel de contaminación, humedad y proximidad con el mar son de gran interés para la selección de materiales con los que debe contar un recubrimiento en especial (Sørensen et al., 2009a).

Usualmente los recubrimientos consisten en un determinado número de capas que llevan diferentes propósitos y propiedades. Los recubrimientos usados para atmosferas marinas altamente corrosivas cuentan con tres componentes: la base, las capas intermedias y la capa superior. La función de la capa base, además de proteger al sustrato de la corrosión, es asegurar una buena adhesión del recubrimiento al sustrato, lo que sería análogo al sellador utilizado en recubrimientos pigmentados (Lambourne & Striverns, 1999). Las capas intermedias conforman la parte más importantes del grosor del recubrimiento, su propósito es impedir el paso de las especies corrosivas al sustrato y mantener una buena adhesión entre la base y la capa superior. Por último, la capa superior es la que se encuentra en contacto directo con la atmosfera corrosiva, por lo cual debe tener una alta resistencia a la degradación del ambiente en donde se encontrará (Sørensen et al., 2009a).

Adicionalmente, se debe tomar en cuenta defectos como burbujas de aire, fracturas del recubrimiento, contaminantes, solventes atrapados, que pueden modificar significativamente el transporte de especies corrosivas en la interfaz del recubrimiento y

el sustrato. Estos defectos merman considerablemente la vida útil de los recubrimientos, *Sørensen et al.* reporta que recubrimientos anticorrosivos libres de defectos pueden llegar a tener una vida útil mayor a 20 años (*Sørensen et al.*, 2009a).

2.3.1 Mecanismos de protección anticorrosiva en recubrimientos

Los mecanismos de protección corrosiva utilizados en los recubrimientos se clasifican principalmente en tres categorías: protección de barrera, de efecto inhibitorio y protección galvánica. La protección de barrera consiste en impedir la llegada de especies químicas agresivas a la interfaz del sustrato. Poca permeabilidad a iones, gases y líquidos son las características más deseadas en esta clasificación de recubrimientos. Los recubrimientos de efecto inhibitorio funcionan por medio de mecanismos de pasivación, en donde se crean químicamente películas o capas que impiden a las especies corrosivas llegar al sustrato directamente, estos inhibidores también pueden ser añadidos a manera de pigmentos. Por último, la protección galvánica requiere del acoplamiento eléctrico a otro metal que sea electroquímicamente más activo que el sustrato (*Sørensen et al.*, 2009a).

2.3.1.1 Recubrimientos de barrera

Estos recubrimientos son una barrera física que impide el flujo de electrones y no da lugar a una reacción entre el sustrato y el electrolito. Por lo general estos recubrimientos son hechos de diferentes tipos materiales que pueden ser desde poliméricos, cerámicos, metálicos y diversas combinaciones. Características tales como la adhesión del recubrimiento al sustrato, la resistencia a la abrasión y el grosor de la película determina en gran medida la protección anticorrosiva que puede proporcionar el recubrimiento (*Sørensen et al.*, 2009a). En algunos casos de este tipo de tecnologías, se requiere hacer un tratamiento previo a la aplicación del recubrimiento que consiste en remover la capa superior de óxido de la superficie del metal, con la intención de obtener

el mejor desempeño posible y obtener una mejor adhesión al sustrato (Callister, 2007; Lambourne & Striverns, 1999). Este tipo de protección puede utilizarse como base, capa intermedia o capa superior debido a la amplia gama de los materiales que los conforman (Sørensen et al., 2009a).

Un ejemplo de este tipo de recubrimientos, son las bases ricas en zinc, las cuales generan una barrera por mecanismos activos anódicos. En este caso el zinc se sacrificará para proteger al sustrato que pasará a ser el cátodo siempre y cuando se encuentre disponible suficiente zinc para funcionar como ánodo. Además si el recubrimiento llega a dañarse, los productos de la corrosión de las partículas de zinc tenderán a sellar los poros aislando eléctricamente al sustrato (Sørensen et al., 2009a).

2.3.1.2 Recubrimientos poliméricos

Una gran cantidad de polímeros se utilizan en diversos tipos de recubrimientos, una de las clasificaciones más generales de los polímeros usados es por el peso molecular. Los polímeros de bajo peso molecular usualmente requieren de otros agentes para formar películas solidas mientras que los polímeros de pesos moleculares altos no requieren de otros agentes para formar adecuadamente la película (Lambourne & Striverns, 1999). En la Figura 5 se muestran algunos de los polímeros orgánicos más utilizados en diferentes tipos de recubrimientos conforme a su peso molecular.

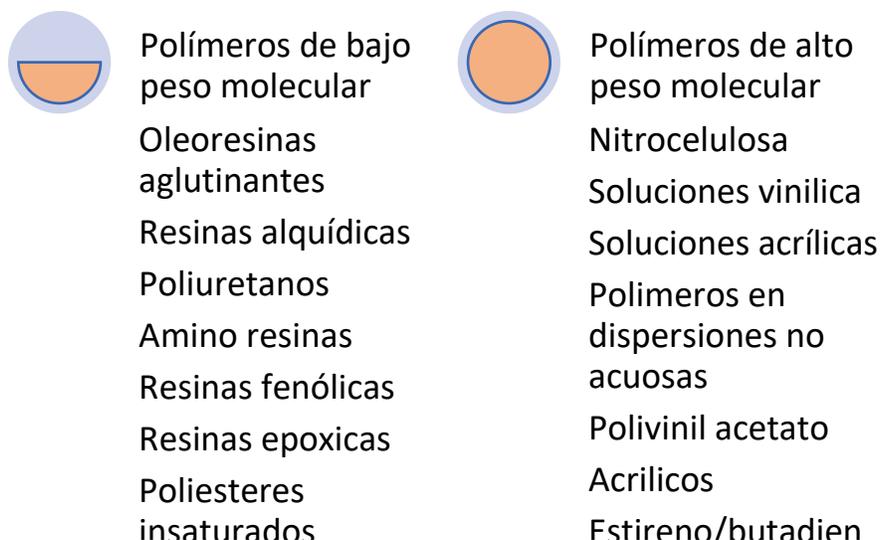


Figura 5: Polímeros orgánicos en recubrimientos (Lambourne & Strivens, 1999)

La estructura química que presentan los polímeros puede conferir de diversas propiedades y características que pueden ser deseables y no deseables para el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos de barrera. Contrariamente a lo que se esperaría, algunos polímeros que cuentan con una cantidad importante de grupos funcionales hidrofílicos (poliésteres alquídicos), no necesariamente forman mejores sistemas de protección de barrera que los polímeros con grupos hidrolizables (Sørensen et al., 2009a). Sin embargo, la presencia de grupos funcionales polares incrementa la adhesión del recubrimiento al sustrato debido a enlaces secundarios con el óxido formado en la superficie del sustrato y la formación de interacciones por puentes de hidrogeno (Sørensen et al., 2009a).

El PMMA resulta un polímero cuyas aplicaciones son tan amplias que van desde sustitutos de vidrios de índole aeronáutico hasta aplicaciones médicas. Sin embargo, una de sus cualidades que lo hacen candidato a su uso en recubrimientos anticorrosivos, es su carácter hidrofóbico con ángulos de contacto de $67.8 \pm 1.4^\circ$ (Xu, Zhang, Guo, Yang, & Zhu, 2011). En general los polímeros acrílicos son utilizados en recubrimientos

anticorrosivos debido a su buena adhesión al sustrato, sus propiedades para formar la película y su foto-estabilidad (Sørensen et al., 2009a).

El caso de los recubrimientos anticorrosivos para embarcaciones implica una gran cantidad de desafíos debido a las condiciones en la que se expondrán los recubrimientos. Los sustratos de acero permanecen en constante inmersión en agua con cantidades considerables de sales disueltas y expuestos a la erosión del agua cuando la embarcación se encuentra en movimiento y la misma dinámica de las corrientes marinas. No obstante, alternativas han sido propuestas atacando el problema desde el enfoque de protección catódica, usando recubrimientos con altas concentraciones de Zinc como pigmento o algunos otros inhibidores de corrosión como plomo. Debido a la toxicidad de algunos de los inhibidores de corrosión es que se ha optado por buscar otras alternativas. *Lambourne & Striverns*, reportan que en general las pinturas marinas no confieren ningún tipo de protección catódica y por ello se busca materiales cuya permeabilidad al oxígeno y al agua sea baja, algunos materiales de este tipo pueden ser ceras y polímeros cristalinos (Lambourne & Striverns, 1999).

2.3.2 Nanotecnología en recubrimientos anticorrosivos

El uso de materiales nanoestructurados ha abierto la posibilidad de modificar aún más las propiedades de los materiales, modificando parámetros a escalas nanométricas. En el caso de los recubrimientos anticorrosivos, se han implementado diferentes estrategias con la intención de optimizar la protección anticorrosiva y mejorar o adaptar algunas características de las películas. *Xu et al.* reportan el uso de nanopartículas binarias de Ag-TiO_2 en una matriz de PMMA, obteniendo un recubrimiento híbrido de carácter superhidrofóbico obteniendo ángulos de contacto de hasta $163 \pm 2^\circ$ (Xu et al., 2011). No obstante, además de utilizarse materiales nanoestructurados para mejorar el efecto de protección barrera, también son implementados como contenedores de inhibidores de la corrosión, que responden a un

estímulo en específico. *Maia et al.* reportan el uso de nano-cápsulas de sílice que liberan al inhibidor 2-mercaptobenzotiazol en la presencia de iones Cl^- y bajo ciertos pH's, obteniendo resultados superiores al de la aplicación directa del inhibidor (Maia et al., 2012).

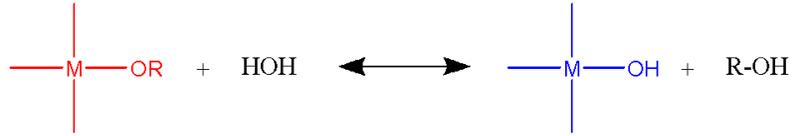
Además de la protección anticorrosiva de los agentes químicos, otros recubrimientos con nanomateriales protegen al sustrato de los microorganismos que puedan adherirse a la película y puedan producir sustancias que dañen la integridad del recubrimiento. *Patil, Jirimali & Paradeshi* reportan un recubrimiento compuesto de poliuretano e hidroxiapatita obtenidos de fuentes naturales y nanopartículas de plata, el cual además de cumplir con su función anticorrosiva, presenta carácter antimicrobiano gracias a la presencia de la plata. De igual manera reportan una mejora en la hidrofobicidad, adherencia y propiedades anticorrosivas en comparación con únicamente el poliuretano (Patil, Jirimali, & Paradeshi, 2019).

El uso de materiales nanoestructurados no se limita únicamente al uso de nanopartículas. *Lv et al* mejoraron las propiedades de un recubrimiento epóxico mediante la adición de estructuras tipo sándwich de ZrO_2 y grafeno, explotando la baja permeabilidad del grafeno a gases y agua y reduciendo los posibles efectos de la micro-corrosión galvánica causada por los defectos en la película (Lv et al., 2019). Este tipo de materiales que incorporan materiales orgánicos e inorgánicos, se les conoce como materiales híbridos. Estos resultan de gran interés puesto que al realizar la combinación se obtiene una mezcla de las propiedades individuales de cada material y además se logran nuevas propiedades resultantes de la sinergia entre la combinación de los materiales usados (Montemor, 2014). Nuevamente en este tipo de materiales, la nanotecnología vuelve a cobrar protagonismo ya que como menciona *Zheludkevich, Salvado & Ferreira* “la mejora en las propiedades físicas puede conseguirse mediante la reducción de alguno de los dominios a una escala nanométrica incrementando el área superficial en la interfase” (Zheludkevich, Salvado, & Ferreira, 2005).

2.3.2.1 Nanopartículas de SiO₂ en recubrimientos anticorrosivos

El dióxido de silicio es un material químicamente inerte y compacto cuando se maneja en nanopartículas. Su mecanismo de protección anticorrosiva es de barrera ya que impide la difusión de las especies agresivas al sustrato. Una de las maneras de sintetizar este material es por el método sol-gel. Este proceso se puede dividir en dos etapas, durante la primera etapa se reemplazan los grupos alcóxido (-OR) por grupos hidroxilo (-OH) que provienen del agua, este proceso lleva por nombre hidrólisis. A la segunda parte del proceso se le denomina condensación ya que al juntarse dos grupos M-OH o M-OH y M-OR, da lugar a enlaces M-O-M además de agua o algún alcohol, como se ilustra en la Figura 6. Los alcóxidos de silicio no tienen una tasa de reacción muy alta, por lo que es necesario añadir algún tipo de catalizador que puede ser alcalino o ácido. Los catalizadores alcalinos tienden a formar sílice altamente compacto y ramificado, mientras que los catalizadores ácidos tienden a crear formaciones lineales (Zheludkevich, Miranda, & Ferreira, 2005).

1. Hidrólisis



2. Condensación

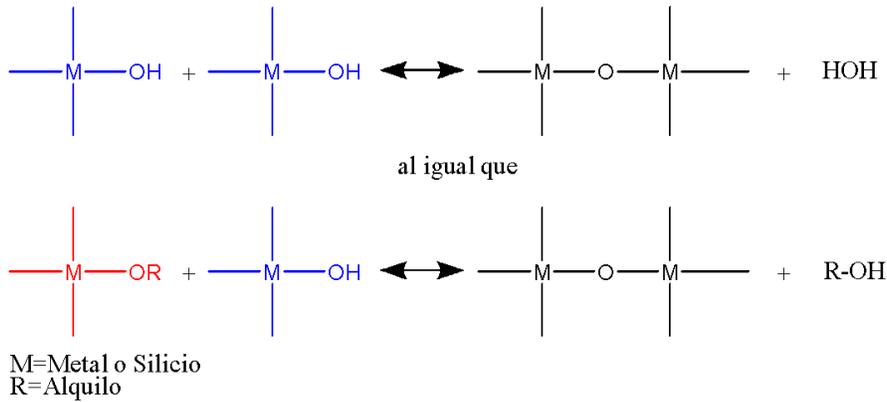


Figura 6: Esquema del proceso Sol-Gel (Zheludkevich et al., 2005)

Es gracias a las propiedades inertes e hidrofóbicas del dióxido de silicio que es usado de diferentes maneras en mecanismos de protección anticorrosiva. Ertaş, Kaş, Mikó, y Birer reportan la deposición ultrasónica de nanopartículas de sílice en un sustrato de titanio activado, formando capas de sílice en la interfaz y disminuyendo la tasa de la corriente anódica (Ertaş, Kaş, Mikó, & Birer, 2013). De igual manera, como se mencionó en el apartado anterior, el sílice también es usado a manera de nano-capsulas en conjunto con inhibidores de corrosión (Maia et al., 2012). Además de nano-capsulas, el sílice es usado como coraza de partículas núcleo-coraza como lo reporta *Sharifalhoseini & Entezari* en donde se recubrieron nanopartículas de ZnO brindándole al recubrimiento una mayor resistencia anticorrosiva debido a la alta estabilidad química del SiO₂ (Sharifalhoseini & Entezari, 2015). Cabe resaltar que es en conjunto con otros materiales que se puede conseguir una sinergia y obtener resultados mucho más focalizados a

resolver algún tipo de problemática o la adquisición de alguna propiedad en particular. *Ruhi, Modi y Dhawan* trabajaron en un material copuesto de quitosan, polipirrol y SiO₂, que después fue agregado en diferentes proporciones a una resina epoxica, obteniendo una buena estabilidad termica y un aumento en la protección anticorrosiva del recubrimiento (Ruhi, Modi, & Dhawan, 2015).

En el marco del proyecto CEMIE-Océano *Maya-Cornejo et al.* trabajaron en la comparación de recubrimientos de PMMA (300 KDa) y dos tipos de Nps de SiO₂ a diferentes concentraciones (Maya-Cornejo et al., 2019). Estos recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de acero inoxidable 304 y su efecto anticorrosivo fue caracterizado por técnicas electroquímicas. Las partículas utilizadas en el trabajo de *Maya-Cornejo* fueron sintetizadas con una modificación al método de Stöber y también se contrastaron los resultados con nanopartículas comerciales (Aerosil Vs), teniendo mejores resultados en las partículas sintetizadas debido a un menor diámetro de partícula y una reducción en las aglomeraciones de sílice.

Con base en las propiedades anticorrosivas que presenta el dióxido de silicio y tomando en consideración los resultados previos de recubrimientos de PMMA y Nps de SiO₂, se propone la síntesis de un recubrimiento anticorrosivo utilizando una matriz de PMMA y diferentes tamaños Nps de SiO₂ para mejorar las propiedades anticorrosivas de barrera de la matriz polimérica.

3. Objetivo

Sintetizar y caracterizar un recubrimiento híbrido a base de polimetilmetacrilato (PMMA) y tres diferentes distribuciones de nanopartículas de dióxido de silicio (Nps de SiO₂), para ser probado en sustratos de acero al carbón de norma A36 y acero inoxidable 304, con la finalidad de reducir los procesos de oxidación en superficies metálicas expuestas a entornos marinos.

3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar Poli Metilmetacrilato vía radicales libres en solución
- Establecer las condiciones de trabajo para la síntesis de diferentes tamaños de Nps de sílice usando el método sol-gel
- Sintetizar Nps de SiO₂ y caracterizarlas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia infrarroja (FT-IR).
- Desarrollar un tratamiento previo a la inmersión para los sustratos de acero A36
- Elaborar el recubrimiento híbrido PMMA-SiO₂ Nps
- Caracterizar las propiedades electroquímicas del recubrimiento mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica
- Realizar una comparación de la influencia del tamaño de partícula en el desempeño del recubrimiento.
- Caracterizar las propiedades de adhesión del recubrimiento

4. Hipótesis

El desempeño anticorrosivo del recubrimiento desarrollado estará directamente relacionado con el tamaño y distribución homogénea de las Nps de sílice utilizadas.

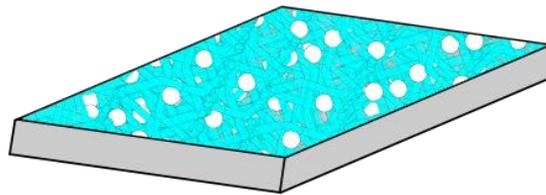


Figura 7: Esquema del recubrimiento PMMA-SiO₂ sobre el sustrato de acero A36

5. Metodología

5.1 Síntesis del recubrimiento

5.1.1 Síntesis de las Nanopartículas de SiO₂

Reactivos

- Sigma Aldrich
 - Tetraetil ortosilicato TEOS (99%)
 - Hidróxido de amonio (99%)
- J. Baker
 - Etanol (99%)
- Agua destilada (Mili Q)

Material

- Matraz 200 ml
- Bureta 200 ml
- Baño sónico
- Mortero de ágata

Con la finalidad de establecer el efecto sobre la distribución del tamaño de partículas obtenidas y la morfología, se optó por sintetizar las Nps de SiO₂ haciendo modificaciones al método de *Stöber* y tomando en consideración las observaciones en las proporciones molares hechas por *Greasley et al.* para variar el tamaño de las SiO₂ Nps (Greasley et al., n.d.; Stober, 1968). El método de Stober es un proceso sol-gel en donde se utiliza un alcóxido de silicio, en conjunto con alcohol y agua para el proceso de hidrólisis y condensación, utilizando una base como catalizador de la reacción.

Se sintetizaron nueve muestras, en las cuales la proporción molar de alcóxido e hidróxido de amonio siempre fue 1:1, de modo que las proporciones molares de etanol y agua fueron variando, dependiendo de la muestra. En la Tabla 1, se muestran las claves para las nueve muestras en conjunto con su relación molar de etanol y agua.

	10.7 H2O	14 H2O	20 H2O
10 EtOH	J1	G1	K1
25 EtOH	J2	G2	K2
40 EtOH	J3	G3	K3

Tabla 1: Proporciones molares Etanol-Agua para la síntesis de SiO₂ Nps

El procedimiento de síntesis de las nanopartículas de sílice se ejemplifica gráficamente en la Figura 8 y consistió en mezclar por diez minutos en baño sónico las relaciones molares de TEOS, etanol y agua, establecidas en la tabla 1. Posteriormente, la mezcla se mantuvo en sonicación mientras se añadió el hidróxido de amonio de manera lenta inicialmente (4 gotas/min) aumentando la velocidad al final (6-8 gotas/min). Tras haber sido añadido el catalizador se dejó el sistema en sonicación por dos horas a temperatura ambiente. Durante este lapso, la coloración de la mezcla pasó a ser cada vez más blanca de acuerdo con el tamaño de las partículas. Después de dos horas la temperatura se incrementó a 60°C por dos horas más.

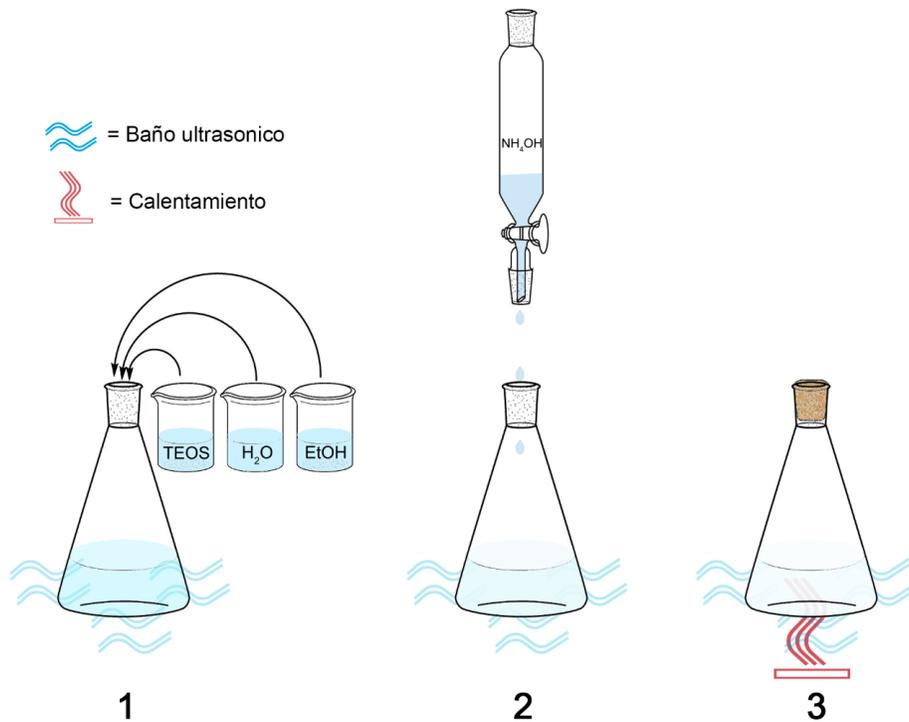


Figura 8: Procedimiento de síntesis de Nps SiO₂

Finalmente, se retiró la reacción del baño sónico y se dejó en reposo a 70°C para remover el solvente y recuperar el precipitado. Una vez obtenido un sólido seco, este se molió en mortero de ágata y se almacenó en frascos de vidrio a temperatura ambiente.

5.1.2 Síntesis de PMMA vía radicales libres

Reactivos

- Sigma Aldrich
 - Metacrilato de metilo (99%)
 - Tolueno (99%)
- AkzoNobel
 - Azobisisobutironitrilo AIBN (99%)

Material

- Matraz de tres bocas 250 ml
- Condensador
- Cristalizador 500 ml
- Parrilla de calentamiento
- Termómetro de mercurio
- Aceite mineral
- Tapón de vidrio
- Tapón de vidrio horadado
- Agitador magnético

La polimerización vía radicales libres del metacrilato de metilo se realizó utilizando AIBN como iniciador. En esta metodología se obtuvo un peso molecular teórico del polímero por medio de una relación molar directamente proporcional a 100 veces los moles de metacrilato de metilo e inversamente proporcional al peso molecular esperado. Puesto que el AIBN es un iniciador cuya velocidad de reacción depende de la temperatura, la polimerización se realizó a 80°C, en condiciones de agitación constante, utilizándose tolueno como solvente. En este caso el tolueno fue agregado en una proporción 4:1 (v/v) metacrilato de metilo: tolueno. Para minimizar las fugas de solvente y monómero durante el proceso de polimerización, el sistema estuvo en condiciones de reflujo usando un condensador durante toda la polimerización, mientras que para mantener la estabilidad térmica a 80°C se utilizó un baño de aceite mineral.

En la Figura 9 se ilustra el sistema de polimerización utilizado en conjunto con los reactivos y solvente utilizados en la reacción.

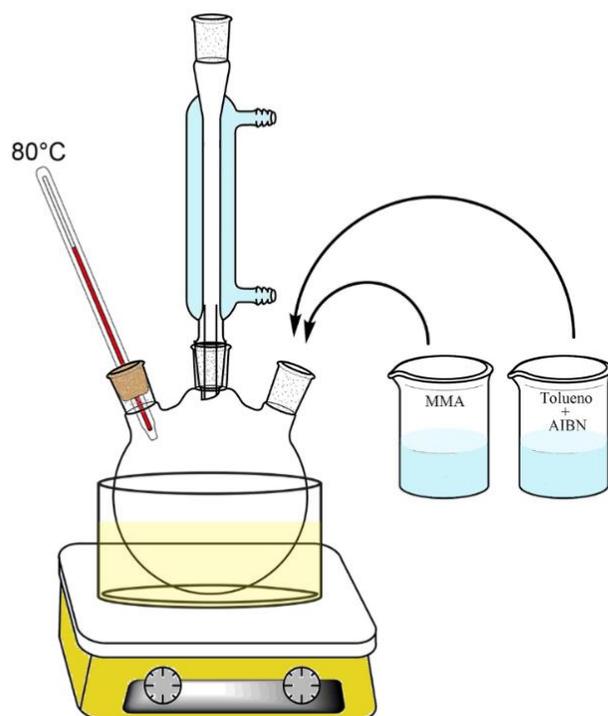


Figura 9: Sistema de síntesis PMMA

La síntesis se inició añadiendo el metacrilato de metilo por la boca libre del matraz y aplicándose una agitación moderada (ver Figura 9). Por otro lado, se diluyó al iniciador en el tolueno y posteriormente, se adicionó al matraz. Tras contar con todos los reactivos en el matraz, se encendió el calentamiento hasta que se alcanzó una temperatura de 80°C. Después de alcanzar la temperatura, la reacción cambió de transparente hasta adquirir una coloración ligeramente amarilla y finalmente regresó a ser transparente. Asimismo, la viscosidad incrementó gradualmente conforme crecían las cadenas poliméricas, hasta que la agitación dejó de ser vigorosa, la reacción fue suspendida y retirada del calentamiento para proceder al almacenamiento del polímero en frascos de vidrio ámbar a temperatura ambiente.

5.1.3 Preparación del recubrimiento PMMA- Nanopartículas de sílice

Una vez que se realizaron las síntesis de las partículas de sílice y del polímero, se preparó el recubrimiento de la siguiente manera: Primero se dispersaron las Nps de SiO₂ en la matriz polimérica de PMMA en concentraciones al 1% en peso. Las partículas de SiO₂ usadas fueron las muestras K1 y K3, así como una mezcla proporción 1:1 (masa) de las mismas muestras K1 y K3. A estos recubrimientos se les asignó la clave K1 y K3 para aquellos con partículas de la misma clave y K1/3 para el recubrimiento con la mezcla de Nps.

La Figura 10, muestra un esquema del procedimiento que se realizó para la dispersión de las partículas. Primero, en un vaso de precipitado, se coloca una capa de polímero a la que se le adicionaron una porción de las Nps de SiO₂ previamente dispersas en tolueno (baño sónico, 5 minutos), en seguida, se mezcló vigorosamente con una varilla de vidrio hasta homogenizar. El procedimiento se repitió hasta que se incorporó en su totalidad las nanopartículas a la matriz polimérica. Un vez que se tiene la mezcla, esta se somete a una agitación mecánica usando una aspa de alto corte con el propósito de tener una mezcla homogénea, cabe resaltar que este procedimiento debe hacerse al final ya que la dispersión previa con la varilla de vidrio favorece a tener perdidas menores de nanopartículas que puedan adherirse a la estructura del aspa.

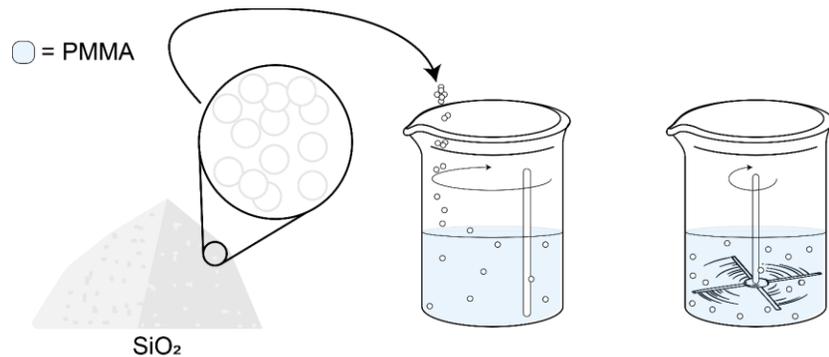


Figura 10: Procedimiento de mezclado PMMA-SiO₂ Nps

5.1.4 Preparación de sustratos metálicos

Para la selección del sustrato metálico se pensó en acero de uso comercial que fuera utilizado comúnmente, como es el caso del acero A36. Este material se cortó en placas de dimensiones 3x3x0.635 cm y se lijó con cuatro lijas de diferente tamaño de grano con la intención de asegurar una mejor adhesión del polímero al sustrato y por ende protegerlo de agentes corrosivos.

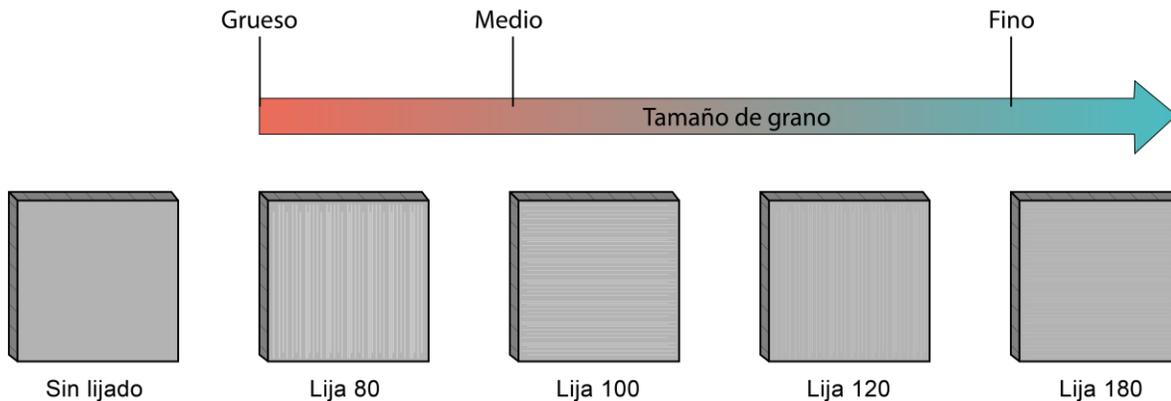


Figura 11: Preparación de los sustratos de acero A36

Inicialmente, las placas contaban con una capa de óxido muy grande debido al acabado dado por parte de los productores, la primera lija (80) cuenta con el mayor tamaño de grano con la intención de remover en su totalidad esta capa. El lijado se realizó en una sola dirección de modo que se generó un rayado en una dirección específica, este proceso se realizó con una lija humedecida para obtener resultados más suaves y rallar lo menos posible al sustrato. Una vez removida esa capa, se giró 90° la placa y se continuó con el siguiente sustrato, el cual se lijó hasta haber desaparecido todas las líneas perpendiculares dejadas por la lija anterior. Este proceso se repitió con cada lija hasta que todas las líneas se encontraron con la misma dirección y no se apreciaban imperfecciones en la superficie del sustrato. En la Figura 11 se muestra un esquema de los acabados de las superficies metálicas. Tras haber concluido con el

lijado, la placa se secó minuciosamente con aire y se almacenó en un ambiente libre de humedad.

Igualmente se utilizaron sustratos de acero inoxidable 304, utilizando el tratamiento previo empleado previamente en el grupo de trabajo (Maya-Cornejo et al., 2019). Este consiste en el mismo procedimiento de lijado mencionado anteriormente, pero añadiendo una lija (240) adicional después del último acabado. El segundo sustrato fue seleccionado con la intención de realizar una comparación directa entre los dos métodos de síntesis de Nps de SiO₂ y comparar los resultados obtenidos usando acero inoxidable con los resultados de acero al carbón.

5.1.5 Aplicación por inmersión del recubrimiento en los sustratos metálicos

Para la aplicación del recubrimiento se utilizó un sistema de inmersión esquematizado en la Figura 12. Este mecanismo permite colocar un sustrato y sujetarlo firmemente con una pinza, para posteriormente bajarlo a una velocidad establecida y controlada a un vaso de precipitados que contiene el recubrimiento híbrido, además el equipo brinda la opción de permanecer cierto tiempo al sustrato sumergido en la sustancia y finalmente también se puede establecer una velocidad de extracción.

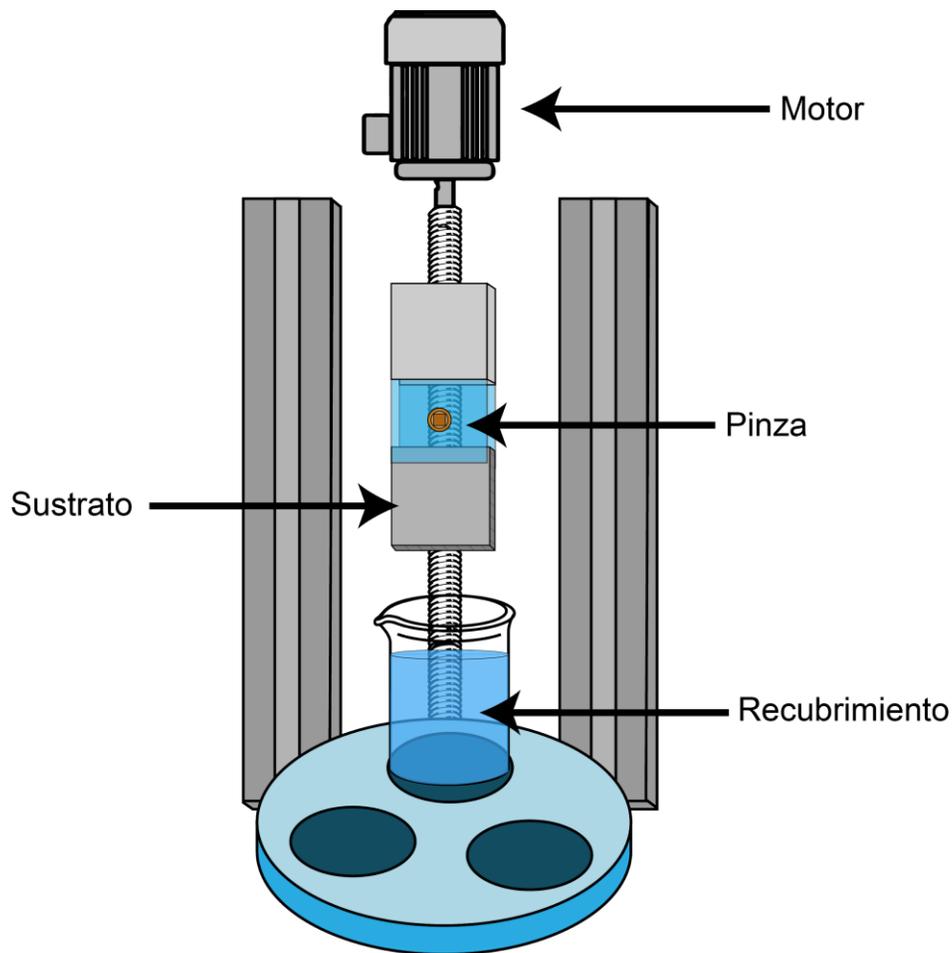


Figura 12: Sistema de inmersión

La Figura 13 ejemplifica el proceso de inmersión, en donde inicialmente se colocó el sustrato de tal manera que las líneas hechas por la última lija quedaran perpendiculares a la dirección en que la placa se sumergió en la mezcla. Una vez que se fijó bien la placa, se estableció una velocidad de entrada de 99 mm/min un tiempo de reposo de 30 segundos y una velocidad de extracción de 99 mm/min. Posterior a este proceso la placa se dejó reposar para evitar dañar el recubrimiento mientras la película se encontraba fresca. En general, pasando 15 minutos después de la inmersión, la placa estaba lista para almacenarse y tras una hora de reposo ya pueden efectuarse las pruebas de caracterización.

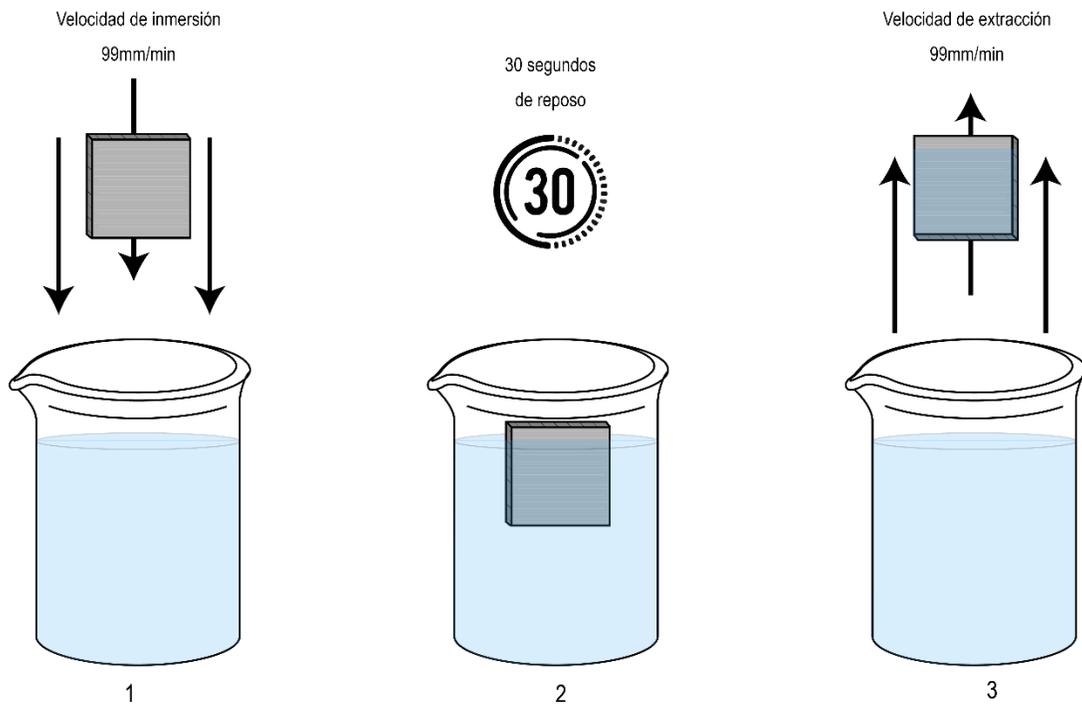


Figura 13: Proceso de inmersión de los sustratos

5.2 Caracterización

La caracterización de los materiales y del recubrimiento se llevó en tres diferentes etapas, que comprendieron la caracterización de los materiales de manera individual, la caracterización del acabado final del sustrato a recubrir y la caracterización del recubrimiento ya montado en el sustrato. En las próximas tres secciones, se explica a detalle las metodologías implementadas en cada una de las etapas.

5.2.1 Caracterización de SiO₂ y PMMA de sílice por SEM e FT-IR

Las micrografías del dióxido de silicio se obtuvieron con un equipo Hitachi SU8230, para la cual las muestras fueron dispersadas en etanol y sometidas a baño sónico por 10 minutos antes de ser montadas en el porta muestras. Finalmente, las micrografías fueron analizadas en el software *Image J* para obtener el diámetro de las nanopartículas. La caracterización FT-IR de las Nps SiO₂ se realizó en un espectrómetro Frontier FT-IR de Perkin Elmer, para la cual la muestra fue puesta en polvo a temperatura ambiente. En el caso del PMMA, se preparó una película por la técnica de inmersión presentada en la sección 5.1.5 y posteriormente esta película fue removida del sustrato y montada en el espectrómetro antes mencionado.

5.2.2 Caracterización electroquímica del PMMA en el sustrato

Con el fin de encontrar las mejores condiciones de adhesión del recubrimiento a la superficie de las placas de acero A36, se realizaron cuatro pruebas diferentes en donde el sustrato fue lijado con diferentes números de lijas usando el procedimiento descrito en la sección 5.1.4, después se realizó la inmersión usando únicamente PMMA y finalmente cada placa se expuso a una espectroscopía de impedancia electroquímica en un equipo Gill AC de la compañía ACM Instruments, utilizando un área de 0.5026 cm², una solución de NaCl (3.5% en peso) como electrolito, un electrodo de referencia de

Hg/Hg₂Cl₂ saturado con KCl y un contra electrodo de grafito. El barrido de frecuencia comprendió desde 10⁴ Hz hasta 10⁻¹ Hz.

5.2.3 Caracterización del recubrimiento PMMA- SiO₂

Una vez que los sustratos fueron recubiertos, se realizaron las pruebas de impedancia electroquímica y de adhesión del recubrimiento para determinar las propiedades de cada una de las muestras y poder determinar el efecto que ejercen las Nps de SiO₂ en las características anticorrosivas del recubrimiento.

5.2.3.1 *Pruebas de impedancia electroquímica*

Los sustratos ya recubiertos se caracterizaron por espectroscopia de impedancia electroquímica en un equipo Gill AC de ACM Instruments. Puesto que la resistencia del recubrimiento es muy grande para ser detectada por el equipo, se generó manualmente un defecto macroscópico en el recubrimiento y se utilizó esta región durante la prueba. Se utilizó un área de 0.5026 cm² expuesta al electrolito (NaCl 3.5% en peso), un electrodo de referencia de Hg/Hg₂Cl₂ saturado con KCl, y un contra electrodo de grafito. El barrido de frecuencia fue de 10⁴ Hz hasta 10⁻² Hz.

5.2.3.2 *Pruebas de adhesión del recubrimiento*

Las pruebas de adhesión del recubrimiento se realizaron tomando de referencia la norma ASTM D 4541-09, en la cual se fija a la superficie del recubrimiento un cilindro de acero inoxidable 304 de 8 mm de diámetro. El recubrimiento se fijó a la máquina con adhesivo J-B Weld ClearWeld y fue curado por doce horas. Este adhesivo proporciona una fuerza de adhesión de 4400 libras por pulgada cuadrada (psi) Posteriormente, el sustrato se sujetó con una mordaza y el cilindro superior ejerce una fuerza normal a la

superficie de la película a una velocidad de 10 mm/s hasta el desprendimiento del recubrimiento.

6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización SEM de las nanopartículas de SiO₂

En las micrografías presentadas en la Figura 14 se observa la morfología y tamaño de las partículas en función de las relaciones molares de agua y etanol. La morfología predominante es o tiende a ser esférica para todas las muestras mientras que las distribuciones del diámetro promedio van desde los 85 nm hasta los 820 nm dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas.

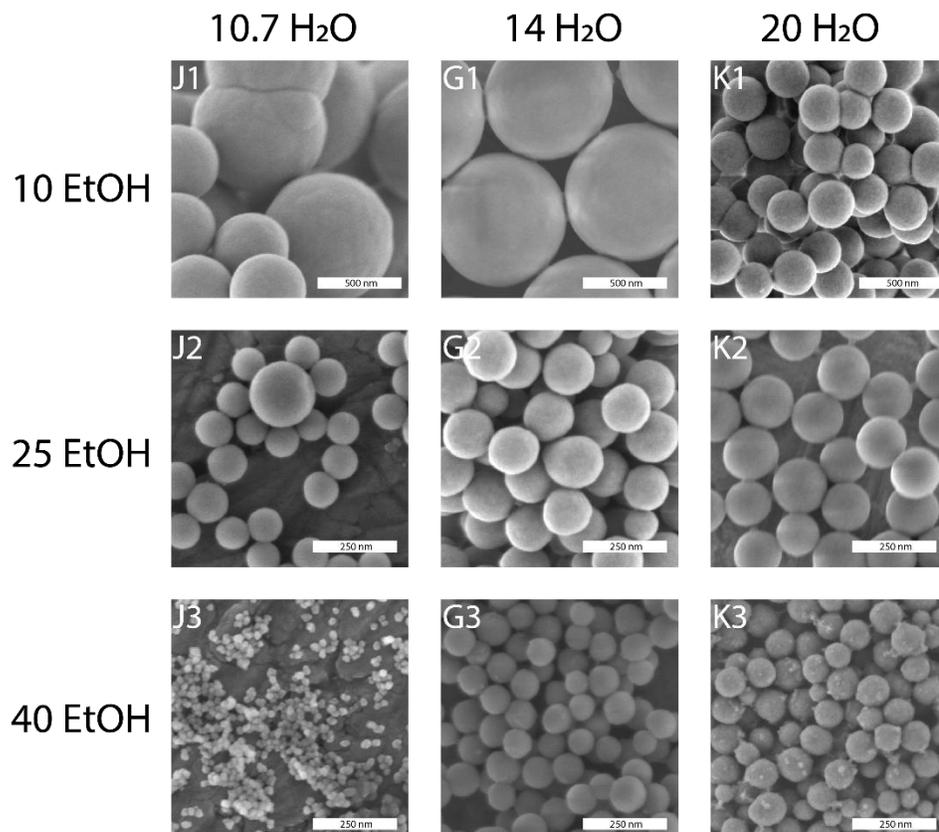


Figura 14: Micrografías SEM de SiO₂ Nps

En Figura 14 se puede apreciar que a menores relaciones molares de etanol y agua el tamaño incrementa considerablemente, puesto que las dos muestras de mayor tamaño, J1 y G1, se encuentran en esta sección. Esto se puede vincular con la etapa de nucleación, ya que hay una menor proporción de etanol y por lo tanto un volumen pequeño en donde las interacciones y colisiones entre las partículas son propicias para generar partículas de grandes dimensiones. En conjunto a esto, el agua es uno de los principales actores en el proceso de hidrólisis por lo que, al haber cantidades pequeñas de agua, se generan una cantidad de núcleos poco numerosa que posteriormente incrementará de tamaño por las colisiones de los demás actores de la reacción. Por el contrario, las relaciones molares más grandes implican volúmenes grandes y un mayor número de núcleos en un comienzo, además de que por la gran cantidad de volumen del medio no se presentan tantas colisiones con otras partículas que igualmente se encuentren en la etapa de condensación.

En el caso de la muestra J3, se observa el menor tamaño de nanopartícula de todas las muestras, sin embargo, también se observa una irregularidad mucho más definida en la morfología de las partículas. Esto puede deberse a que durante la nucleación no se presentaron tantas colisiones ya que se trataba de la relación de etanol más grande. Por lo que, en lugar de favorecerse un crecimiento en la etapa de condensación, se favoreció la nucleación de más partículas.

Las muestras J2, G2 y K2 contaban con la misma relación molar de etanol, una relación intermedia en comparación con las otras muestras, pero diferentes concentraciones de agua. En estas tres muestras se observa que el diámetro promedio de las partículas se mantuvo semejante (ver Figura 15). Únicamente, en el caso de la muestra J2 se observa una mayor distribución de tamaños que puede deberse a la concentración de agua o a la velocidad en la que fue agregado el catalizador (hidróxido de amonio).

Observando las micrografías de la Figura 14 se aprecia que los tamaños de partícula más pequeños se consiguieron a mayores proporciones de etanol. Sin embargo, la morfología presente en las tres muestras más pequeñas (J3,G3,K3) no siempre es tan definida y tiende a ser más clara para las muestras con mayor proporción de agua.

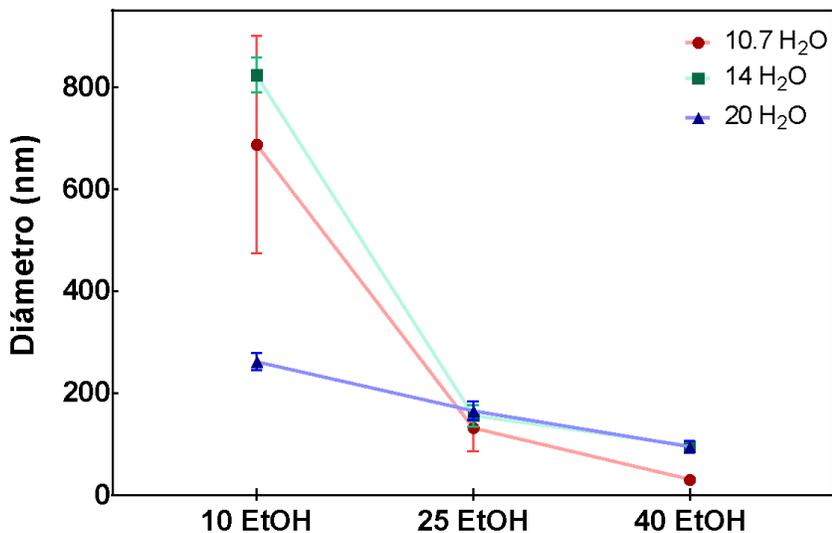


Figura 15: Diámetro promedio de las SiO₂ Nps

La Figura 15 muestra además del promedio de los diámetros de partícula, la distribución del tamaño de los diámetros de las muestras sintetizadas. Cabe resaltar que las muestras con menores relaciones molares de agua y etanol no solo cuentan con un diámetro promedio mayor, sino también cuentan con una dispersión de tamaños mucho más amplia.

Con base en los promedios y varianza en el diámetro de las partículas, se seleccionaron dos muestras para la elaboración de los recubrimientos. Las muestras con la relación molar de agua más alta, mostró una menor varianza, por lo que se decidió utilizar a las partículas K1 y K3 para la elaboración del recubrimiento y adicionalmente se trabajó una tercer muestra en donde se combinaron en proporción 1:1 en masa las partículas mencionadas anteriormente. Esta última muestra lleva por clave K1/3.

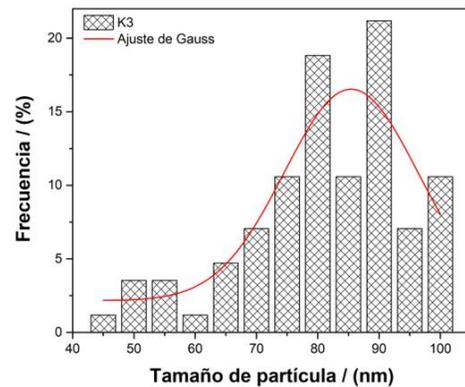
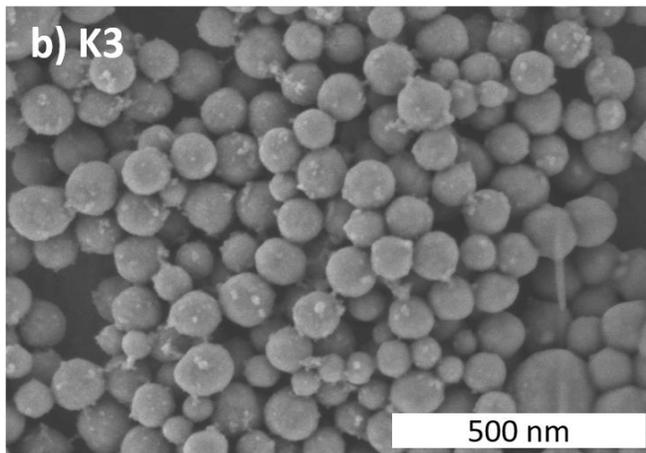
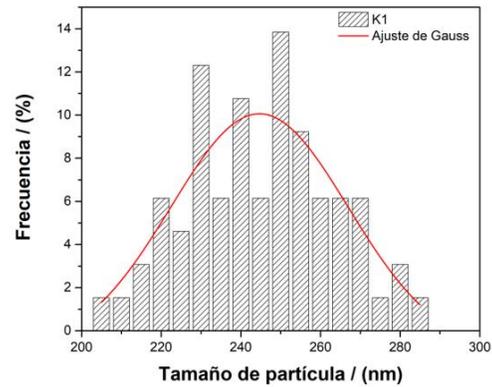
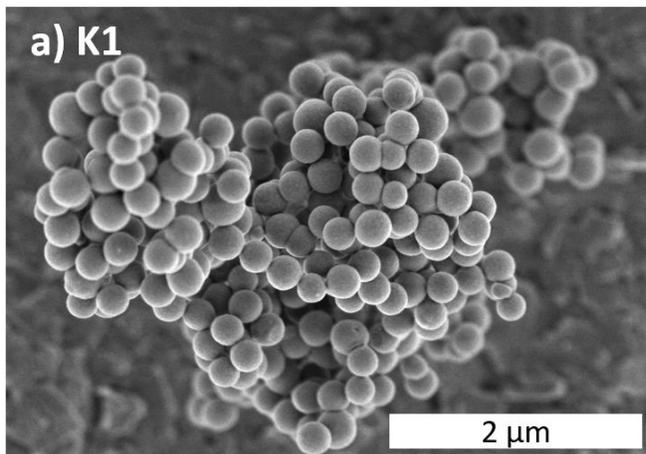


Figura 16: Histogramas de tamaño de partícula

En la Figura 16 se muestran dos micrografías correspondientes a las partículas seleccionadas para la elaboración del recubrimiento, así como un histograma de

tamaños de partícula. La Figura 16 a) presenta a la muestra K3 y en su histograma se puede apreciar que la distribución de tamaños va desde los 200 nm hasta los 290 nm aproximadamente, teniendo un mayor número de partículas para aquellas cercanas a los 230 nm y 250 nm. Es por el amplio intervalo de tamaños de diámetro que la distribución Gaussiana presenta un ensanchamiento en el histograma. Por otro lado, en la Figura 16 b) se observa que las partículas tienen un diámetro entre 40 nm y 100 nm, sin embargo, las mayores frecuencias están registradas para tamaños entre 80 nm y 90 nm teniendo una frecuencia mucho menor para partículas de menor tamaño. Este comportamiento en la distribución genera que la campana en el ajuste de Gauss se vea desplazada a la derecha. Es decir que la mayoría de las partículas en la muestra K3 se encuentra entre los 70 y 100 nm.

6.2 Caracterización FT-IR del SiO₂ y la matriz polimérica

Las nanopartículas de SiO₂ presentaron las bandas características de este material (Figura 17a). En el espectro se distingue inicialmente una región alrededor de los 3550 cm⁻¹ y 3230 cm⁻¹ provocada por las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H que yacen en la superficie de las nanopartículas (Shokri, Firouzjah, & Hosseini, 2009; Socrates, 2004). La banda más intensa del espectro se encuentra a 1055 cm⁻¹ y corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los grupos Si-O-Si (Gupta & Studies, 2016; Shokri et al., 2009). Posteriormente en los 951 cm⁻¹ se encuentra otra banda de menor intensidad que la pasada, la cual se atribuye a los estiramientos de los grupos silanol (Si-OH) (Shokri et al., 2009). A menores números de onda la banda a los 795 cm⁻¹ se puede relacionar con las flexiones de los grupos Si-O (Shokri et al., 2009).

El espectro infrarrojo de la película de PMMA, muestra información importante sobre los grupos funcionales presentes en la matriz (Figura 17b). Primeramente, se observan unas bandas en la región entre los 3020 cm⁻¹ y 2930 cm⁻¹ las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento de C-H (Reddy et al., 2016). Después a

los 1725 cm^{-1} se presenta una banda de gran intensidad que se le puede atribuir a la vibración de estiramiento del grupo funcional C=O (Alvarado & Almaral, 2015). Alrededor de los 1640 cm^{-1} se observa una banda de débil intensidad, generada por los modos vibracionales de estiramiento del grupo C=C, lo cual indica una polimerización incompleta debido a la presencia del monómero (Alvarado & Almaral, 2015). Entre los 1250 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} se aprecian varias bandas cuya señal puede deberse a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos C-O-C (Reddy et al., 2016). No obstante, dentro de esta región hay una banda de gran intensidad a 1146 cm^{-1} la cual se traslapa con la banda del grupo éter pero que a su vez debe tener una importante contribución, y corresponde al balanceo vibracional de los grupos C-C (Socrates, 2004).

Las nanopartículas de SiO_2 cuentan con grupos silanoles (Si-OH) en la superficie, mismos que pueden generar puentes de hidrogeno con algunos grupos de la matriz polimérica pero que también pueden formar puentes de hidrógeno con la superficie del sustrato. En dicho caso, la interacción de estos grupos funcionales con la superficie favorecería a la adhesión del recubrimiento.

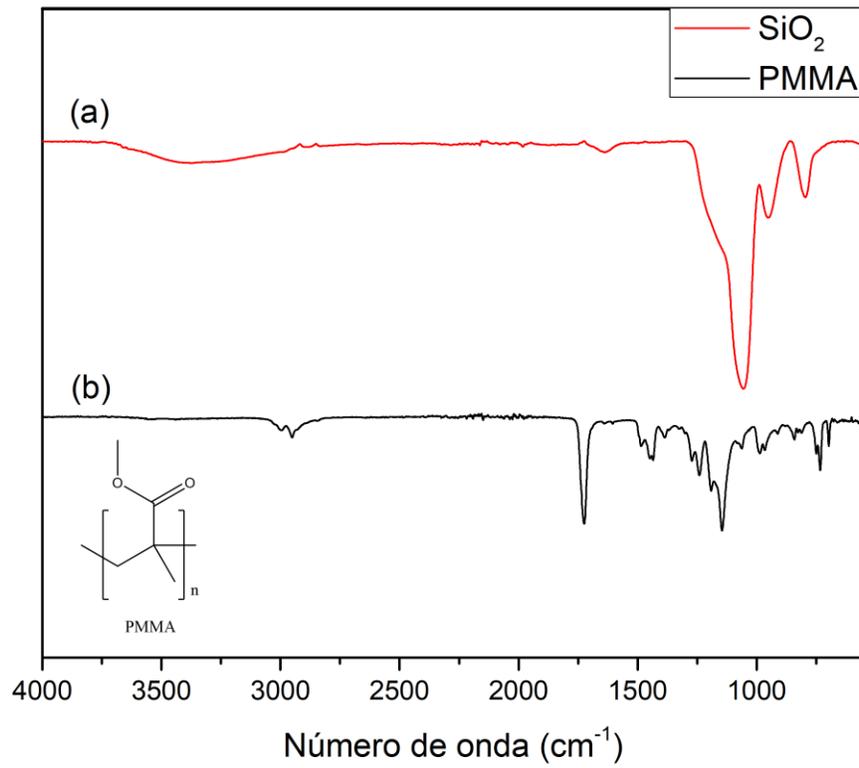


Figura 17: Espectro IR de SiO₂ Nps y matriz polimérica

6.3 Preparación de la placa

Las pruebas espectroscopía de impedancia electroquímica representadas por el diagrama de Bode (Figura 18) muestran el comportamiento electroquímico del PMMA en función de la preparación del sustrato de acero al carbón para un electrolito sintético de agua de mar. Utilizando los tamaños de grano de las lijas de 80, 100, 120 y 180 el módulo de la impedancia máximo se encuentra en valores aproximados a $100 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. A la par se puede observar un proceso capacitivo durante todo el barrido de frecuencias, sin embargo, en frecuencias menores a 10^2 Hz , algunas especies comienzan a llegar al sustrato metálico mostrando un cambio en la tendencia de los valores del ángulo de desfase (aproximadamente 90°), el cual no es tan notorio en los resultados del módulo de la impedancia. A pesar de ello, el PMMA impide la percolación del electrolito por lo que a valores mayores de 10^2 Hz continúan con el proceso capacitivo ya que la tendencia de ángulo de desfase es similar a la inicial.

De los cuatro acabados superficiales propuestos, la placa de acero al carbón preparada con el menor tamaño de grano (180) muestra menores cambios en la tendencia del ángulo de desfase en frecuencias menores a 10^2 Hz . Estas propiedades pueden atribuirse al acomodo de las cadenas poliméricas en la superficie metálica y a la adherencia del PMMA sobre el sustrato metálico mostrando buenas propiedades de barrera a lo largo de todo el barrido de frecuencia. Al haber una mayor cantidad de crestas y valles en el sustrato hay un mayor área superficial y el PMMA puede incorporarse en un mayor número de sitios, presentando un mayor espesor en función de las crestas y valles, así como aislar a las especies oxidantes que pudieran alcanzar al sustrato. En el caso de los tamaños de grano mayores, hay un menor número de crestas y valles en donde se puede adherir el polímero, no obstante, estos mismos espacios resultan ser mucho más grandes y el área superficial que cubre el PMMA es menor que con los tamaños de grano más pequeños por lo que más especies alcanzan a llegar al sustrato.

Cabe resaltar que las frecuencias más bajas polarizan al sustrato por largos periodos en la región anódica y catódica, lo que da oportunidad a los iones de migrar desde el seno del fluido hacia la matriz polimérica e inclusive percolar por defectos o poros y llegar al sustrato metálico. Este tipo de comportamiento no se presentaría bajo condiciones en las que sustrato metálico recubierto con el polímero se encuentren en contacto con un entorno marino, debido a que el sustrato metálico no se encontrará polarizado, simplemente existirá un potencial de equilibrio entre el entorno marino y la superficie de sustrato o PMMA. En dicho caso, los procesos que pudieran darse en el equilibrio son muy parecidos a los procesos que se llevan a cabo a frecuencias altas (procesos rápidos o de intercambio de electrones) por lo que es importante observar el comportamiento del recubrimiento en altas frecuencias.

Considerando los argumentos anteriores, se optó por utilizar como acabado final la lija 180 para realizar el depósito del recubrimiento PMMA-SiO₂ sobre los sustratos de acero al carbón. En cuanto los sustratos de acero inoxidable 304 estas pruebas fueron realizadas previamente y señalaron a la lija 240 como el acabado óptimo (Maya-Cornejo et al., 2019).

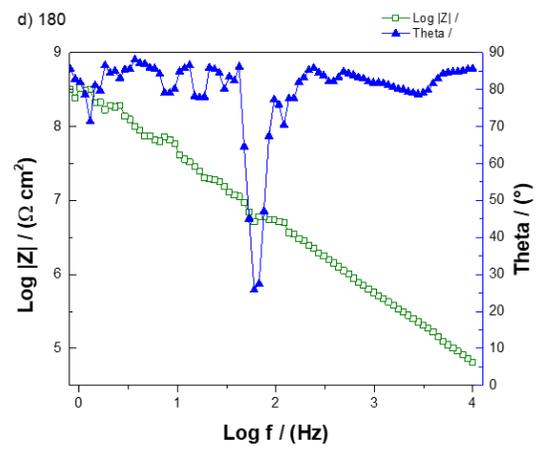
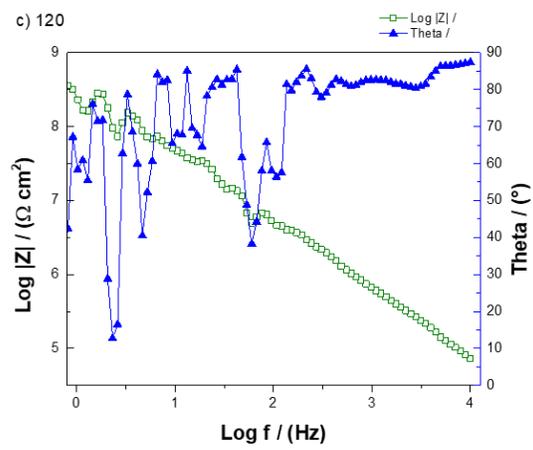
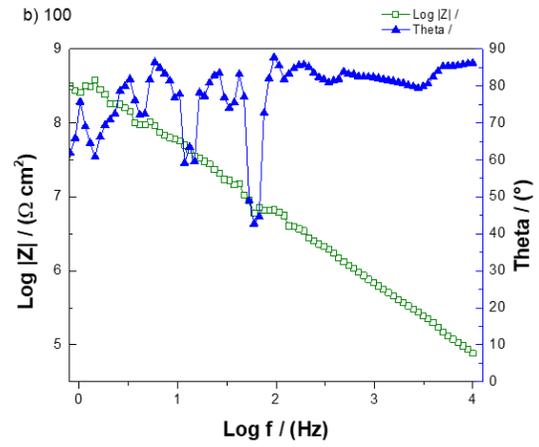
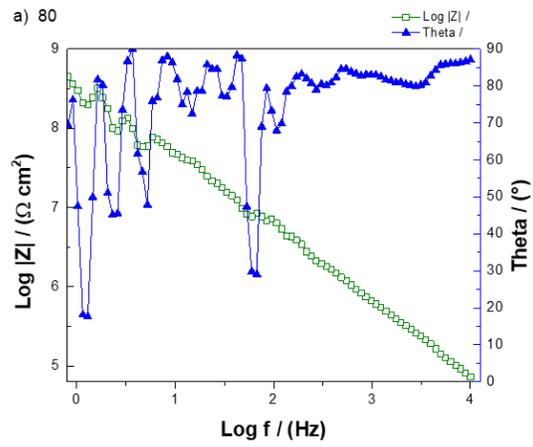


Figura 18: Diagrama de Bode de los acabados de las placas

6.4 Evaluación del recubrimiento PMMA-SiO₂

6.4.1 Acero A36

La Figura 19 y la Figura 20 muestran respectivamente el diagrama de Nyquist y Bode para los sustratos de acero A36. Las pruebas de impedancia en acero al carbón mostraron diferentes procesos durante el barrido de frecuencias. Inicialmente en el acercamiento de la Figura 19, la muestra K1 exhibe un proceso en forma de semicírculo correspondiente a un proceso de corrosión. Este proceso puede verificarse en el diagrama de Bode, (Figura 20) ya que en la región de entre 10⁴ Hz y 10² Hz se observa un proceso capacitivo debido a que no existe un cambio en la pendiente y posterior a una frecuencia menor de 10² Hz existe un cambio en la pendiente del módulo de la impedancia correspondiente a un proceso de corrosión. Lo anterior se puede corroborar con los cambios observados en el ángulo de desfase.

Las muestras K3 y K1/3 también presentan una tendencia a generar un semicírculo no tan bien definido en el diagrama de Nyquist, sin embargo, en estos dos casos el semicírculo tiene mayores valores de resistencia real en comparación con los 12 MΩ cm² que tiene la muestra K1. Retomando la Figura 20 se puede observar que el proceso capacitivo para las muestras K3 y K1/3 se extiende aproximadamente hasta frecuencias de 10¹ Hz, aunque el cambio en la fase ocurre ligeramente después que para la muestra K1, por otro lado, K3 y K1/3 no tienen una caída tan repentina por lo que a pesar de que algunas especies alcanzan al sustrato, la matriz y las Nps de SiO₂ mantienen el efecto barrera por algunas frecuencias más bajas. En este caso la mezcla de nanopartículas K1/3 alcanza ligeramente un mayor valor en el módulo de la impedancia. Sin embargo, la muestra K3 que cuenta con partículas con un diámetro promedio de 85 nm, presenta un compartimiento casi idéntico al de la mezcla, por lo que, en retrospectiva, no aporta demasiado contar con dos diferentes distribuciones de partículas.

La Figura 19 ilustra claramente que las partículas pequeñas aportan una mejor protección de barrera. Esto puede deberse a su tamaño y área superficial, ya que debido a su tamaño pueden difundirse con mayor facilidad en diferentes espacios de la matriz polimérica al momento de ser dispersadas. Esto en conjunto con su mayor área superficial resulta idóneo para una mejor cobertura ante las especies químicas oxidantes, es decir son efectivas para un mejor efecto barrera.

El valor del módulo de la impedancia asociado al proceso de corrosión para la muestra K1 fue de 91 $M\Omega\text{ cm}^2$. Los valores del módulo de impedancia para las muestras K3 y K1/3 fueron 1,071 $M\Omega\text{ cm}^2$ y 1,479 $M\Omega\text{ cm}^2$ respectivamente.

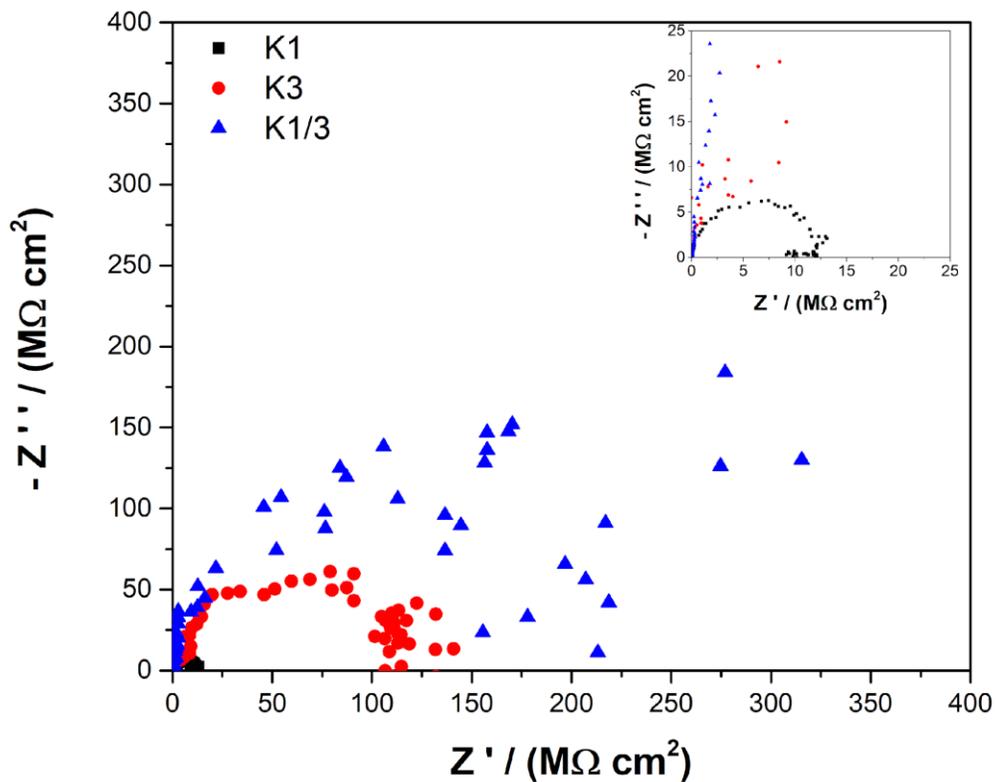


Figura 19: Diagrama de Nyquist Acero al carbón A36

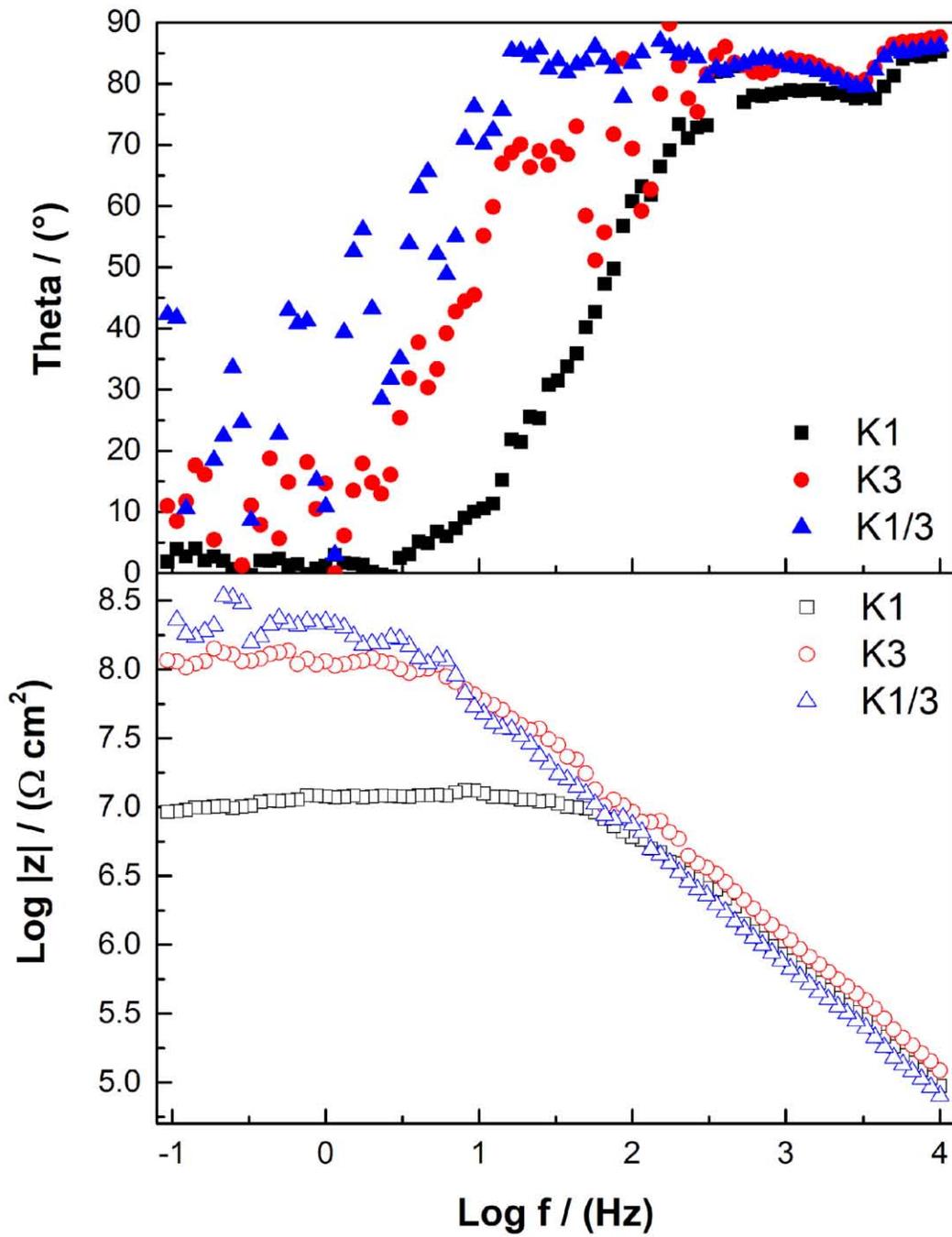


Figura 20: Diagrama de Bode Acero al carbón A36

6.4.2 Acero inoxidable 304

En la Figura 21 y la Figura 22 se pueden observar los diagramas de Nyquist y Bode para las muestras K1, K3 y K1/3 depositadas sobre acero inoxidable 304. En el acercamiento de la Figura 21 se observa como las tres muestras tienen una tendencia de línea recta correspondientes a procesos capacitivos del recubrimiento polimérico. Al igual que en el caso de los sustratos de acero al carbón, los demás procesos dejan de ser claros en el diagrama de Nyquist, sin embargo, la resistencia real para las tres muestras tiende a mayor a $175 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$.

Los procesos capacitivos mencionados anteriormente pueden ver con mayor claridad en el diagrama de Bode de la Figura 22. En este último diagrama se pueden observar en el intervalo de frecuencias de entre 10^1 Hz y 10^4 Hz un solo proceso capacitivo donde el módulo de la impedancia tiene un valor cercano a $30 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, y mantiene un ángulo de desfase poco invariante dentro de esta región. Posteriormente en regiones inferiores a 10^1 Hz , la fase comienza a variar al igual que el módulo de la impedancia en menor proporción. Es durante estas frecuencias que algunas especies empiezan a atravesar el recubrimiento, pero llega a haber una recuperación por parte del material híbrido y el sustrato que evitan un proceso corrosivo y continúan con el proceso capacitivo. Finalmente, ya en frecuencias bajas menores a 10^1 Hz el ángulo de desfase comienza a fluctuar y más especies comienzan a alcanzar al sustrato. Los valores en el módulo de la impedancia tan altos son la suma de las contribuciones de la resistencia del PMMA con las nanopartículas de SiO_2 y la capa pasiva de óxidos del acero inoxidable en comparación con los resultados del módulo de la impedancia del PMMA con nanopartículas depositadas en el acero al carbón.

Cabe resaltar, al igual que en el sustrato anterior, son las altas frecuencias las de interés para usos marinos, puesto que es en estas frecuencias que se dan los procesos en un sistema en equilibrio como lo puede ser el océano. Adicionalmente, en ambos

sustratos se realizaron las pruebas con un defecto macroscópico que expuso directamente al acero con el electrolito. En ambos sustratos, el módulo de la impedancia resulta ser del orden de decenas de $M\Omega\text{ cm}^2$ para frecuencias de 10^4 Hz. Bajo estos criterios, la impedancia para la placa sin defecto debe ser aún mayor por lo que el efecto barrera del recubrimiento ronda el orden de centenas de $K\Omega\text{ cm}^2$ incluso con defecto.

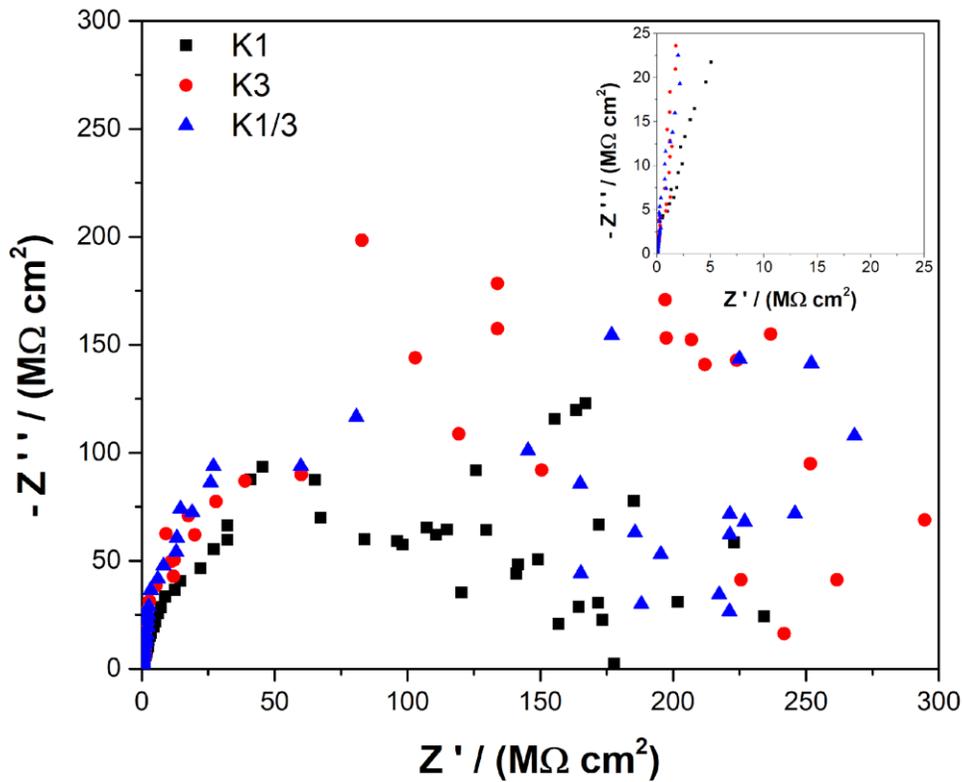


Figura 21: Diagrama de Nyquist Acero inoxidable 304

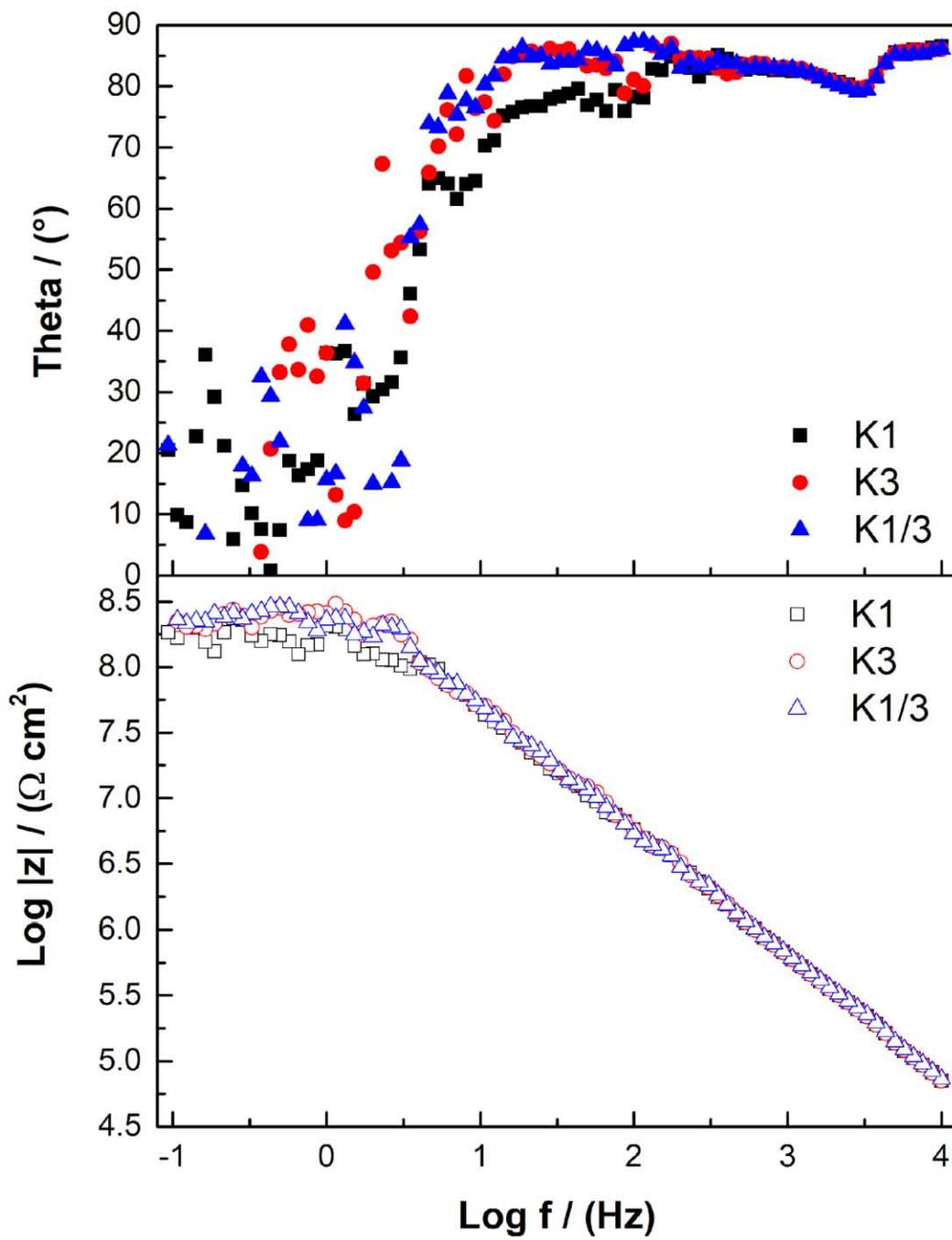
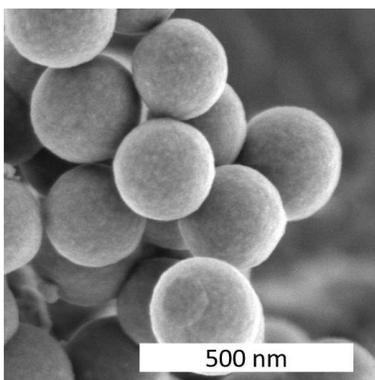


Figura 22: Diagrama de Bode Acero inoxidable 304

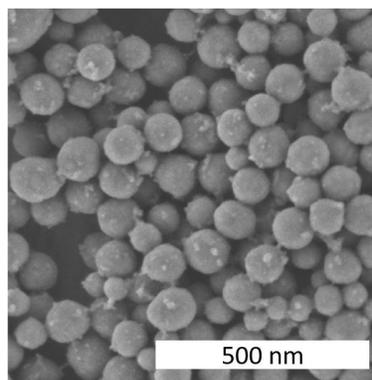
6.4.3 Análisis de la influencia del tamaño de partícula y morfología en el recubrimiento PMMA-SiO₂

La Figura 23 ilustra las muestras de Nps de SiO₂ utilizadas en este trabajo K1 y K3 (Figura 23 a y b) y las partículas usadas previamente por el equipo de trabajo con otro método de síntesis bajo la clave S1 (Figura 23 c) (Maya-Cornejo et al., 2019). En esta muestra S1 se puede percibir irregularidad en las morfologías además de que algunas partículas se encuentran ya coalescidas lo cual produce la formación de aglomerados. Estos aglomerados pueden encontrarse después de la dispersión e incluso pueden observarse con facilidad. En el caso de K1 y K3 son pocas las aglomeraciones vistas en las micrografías de las partículas y en conjunto con la dispersión en baño sónico antes de su incorporación a la matriz polimérica, no hay cúmulos macroscópicos de sílice visibles en la superficie del recubrimiento, es decir, la dispersión llega a ser muy homogénea. A pesar de que el tamaño de partícula pudiera ser incluso menor para el caso de la muestra S1, los aglomerados reducen el área superficial de la partículas, por lo que inclusive si tuvieran diámetros semejantes, habrá una mayor protección con las partículas que no presentan cúmulos, además de que la dispersión resultaría más sencilla.

a) K1



b) K3



c) S1

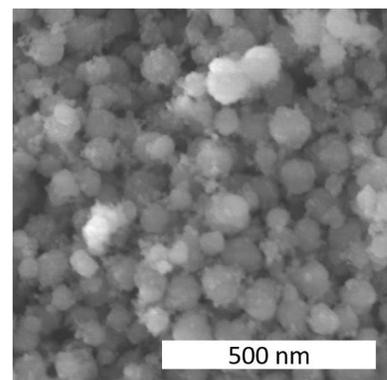


Figura 23: SiO₂ Nps usadas en recubrimientos PMMA-SiO₂

Adicionalmente se realizó una comparación de los resultados de impedancia entre las muestras K3 depositadas sobre acero A36 y acero inoxidable 304 en conjunto con el recubrimiento con las partículas S1 (ver Figura 24 y Figura 25).

El diagrama de Nyquist de la Figura 24 muestra recubrimientos PMMA-SiO₂ con las partículas presentadas en las micrográficas anteriores (Figura 23). En este diagrama se puede observar un solo proceso capacitivo para la muestra S1, no obstante, la resistencia real para esta muestra llega poco después de los 5 MΩ cm² mientras que la muestra K3 sobre el mismo sustrato rebasa los 10 MΩ cm² y en el caso del sustrato de acero al carbón la resistencia real también tiende a ser mayor a 10 MΩ cm².

El diagrama de Bode de la Figura 25 proporciona información más detallada sobre los tres recubrimientos. A frecuencias de 10⁴ Hz se puede observar un módulo de la impedancia de alrededor de un orden de magnitud mayor para los recubrimientos K3 para ambos sustratos. Después, en frecuencias menores a 10¹ Hz se observa que ambos recubrimientos K3 terminan su proceso capacitivo, pero este proceso permanece para la muestra S1 durante todo el barrido de frecuencias. Observando el ángulo de desfaseamiento se puede notar un cambio en la tendencia para las muestras K3 a frecuencias de alrededor de 500 Hz esto puede relacionarse con el paso de algunas especies oxidantes, sin embargo, el proceso capacitivo logra retomarse y continuar. Este proceso es menos notorio en la muestra S1, que finalmente también logra mantener el proceso capacitivo.

Los tres recubrimientos proporcionaron una alta impedancia a las especies oxidantes aun contando con un defecto macroscópico en su superficie. Es notorio como controlar la dispersión y la morfología esférica de las partículas de las Nps de SiO₂ potenció considerablemente la impedancia del recubrimiento, incrementando esta propiedad en un orden de magnitud como se muestra en la Figura 25. Posiblemente disminuyendo el diámetro de las partículas se podrían conseguir abarcar una mayor área

superficial y evitar así el paso de especies oxidantes obteniendo mejores barreras físicas. Aunque de igual manera se tendría que analizar el efecto de las partículas sobre la fuerza de adhesión del recubrimiento, ya que podría verse afectada por el tamaño y concentración de las partículas dispersadas en la matriz polimérica.

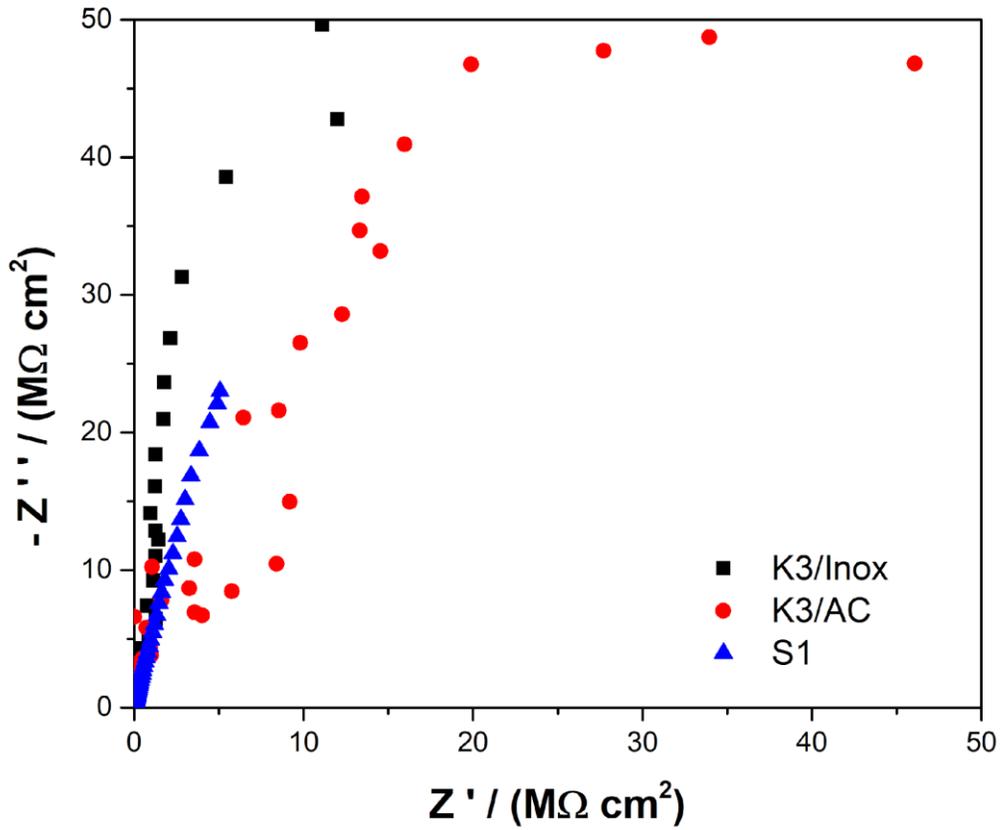


Figura 24: Diagrama de Nyquist de comparación de recubrimientos PMMA-SiO₂

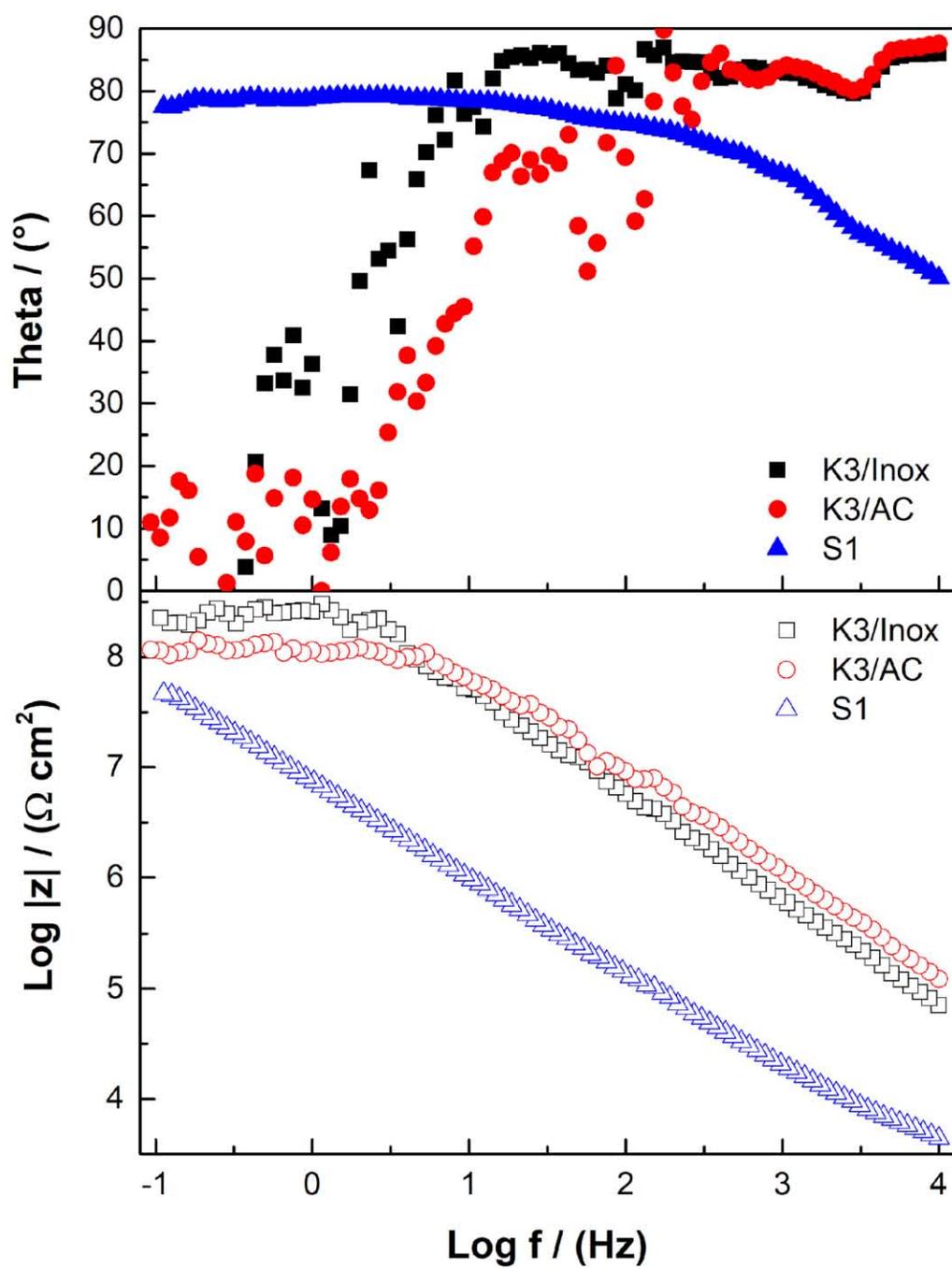


Figura 25: Diagrama de Bode de comparación de recubrimientos PMMA-SiO₂

6.5 Pruebas de adhesión del recubrimiento

Los resultados de las pruebas de adhesión pueden verse en la Figura 26. En esta gráfica de la muestra de K3 se observa la fuerza de adhesión del mismo recubrimiento sobre los dos sustratos utilizados. En la muestra K3 sobre el sustrato de acero inoxidable 304, se pueden percibir varios eventos. El primer evento ubicado alrededor de los 7 psi, puede relacionarse con el desprendimiento de la película que se encuentra directamente debajo del área del adhesivo. Posterior a este evento la película comenzó a desprenderse uniformemente hasta que esta presentó un fallo, lo cual corresponde al mayor esfuerzo de tensión para esta muestra fue de 65 psi. En el caso del recubrimiento depositado sobre acero A36, se observa un único evento alrededor de los 1,550 psi. Sobre el sustrato de acero al carbón el desprendimiento de la película fue más abrupto y localizado, ya que únicamente se desprendió una pequeña área.

Los resultados de la prueba de adhesión muestran que el recubrimiento tiene mejor adherencia en sustratos de acero al carbón. Asimismo, el área desprendida del recubrimiento fue mucho menor en sustratos A36 y esto es muy notorio en la Figura 26, ya que en el sustrato de acero inoxidable 304 hubo una deformación menor y varios eventos relacionados con el desgarre de la película polimérica ya desprendía, en comparación con el único evento de desprendimiento en el sustrato de acero al carbón. Además del tipo de sustrato, otro factor importante a considerar es la preparación previa de la placa misma que varía dependiendo del tipo de sustrato.

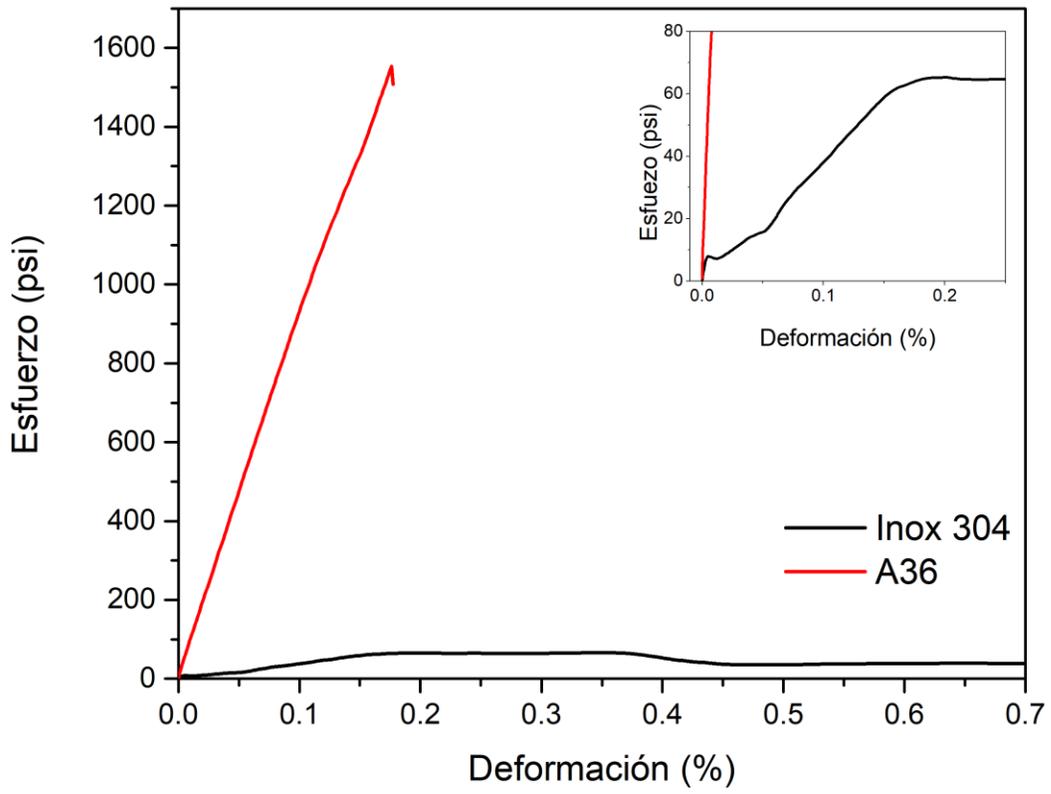


Figura 26: Gráfica esfuerzo-deformación para recubrimientos K3

7. Conclusiones

Se logró establecer los parámetros de síntesis para obtener diferentes tamaños de partícula. Las micrografías muestran que a mayores relaciones molares de etanol y agua el diámetro disminuye, pero las morfologías pueden llegar a perder simetría. Asimismo, la síntesis usando un baño sónico evita la formación de cúmulos y coalescencia de partículas.

Se desarrolló un tratamiento previo para los sustratos de acero al carbón A36 en el cual existe menor percolación de iones para el acabado con el mayado más pequeño (180). En estos acabados el ángulo de desfasamiento de la espectroscopia de impedancia electroquímica no presenta mucha variación en la tendencia, con valores de alrededor de 90° , es decir, que el proceso capacitivo continua y no se presenta ningún otro evento.

Las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica muestran que los recubrimientos PMMA-SiO₂ con el diámetro promedio de partícula más pequeño (85 nm) exhibieron mejores propiedades de barrera que los tamaños de partícula grandes (250 nm) para los dos tipos de sustrato. Teniendo módulos de impedancia mayores a 10^8 MΩ cm², aun presentando un defecto. Es decir, que incluso teniendo expuesto al sustrato con el electrolito la hidrofobicidad del PMMA y de las Nps de SiO₂ impiden el paso de especies oxidantes.

El recubrimiento K1/3, referente a la mezcla de partículas de 85nm y 250nm de diámetro, demostró características ligeramente superiores a la de la muestra con las partículas de menor diámetro, por lo que analizando el beneficio no es conveniente realizar dos síntesis de parámetros diferentes para la elaboración de este recubrimiento.

Todas las formulaciones usadas para el desarrollo de los recubrimientos muestran un comportamiento capacitivo en frecuencias altas, lo cual resulta de interés para la aplicación del recubrimiento. Esto se debe a que los procesos que pudieran ocurrir entre un sustrato recubierto y el entorno son procesos rápidos de intercambio de electrones.

Los resultados de las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica para los sustratos de acero inoxidable 304, aparentan tener mejor desempeño puesto que no se percibe ningún proceso corrosivo gracias a la capa pasiva propia del sustrato. Sin embargo, los recubrimientos depositados sobre acero A36 muestran módulos de impedancia de al menos $10^7 \Omega \text{ cm}^2$. Considerando que una gran cantidad de estructuras cotidianas están compuestas una amplia variedad de aceros al carbón, se abre un gran área de oportunidad para la aplicación de este tipo de recubrimientos.

Los resultados muestran que la morfología y distribuciones controladas de tamaños tienen también gran impacto en las propiedades de barrera del recubrimiento, ya que la coalescencia de las Nps de SiO_2 y la mala dispersión de estas en la matriz de PMMA, pueden reducir el módulo de la impedancia del recubrimiento hasta en un orden de magnitud.

Finalmente, la adhesión del recubrimiento resulta ser 25 veces más alta para sustratos de acero al carbón A36 en comparación con acero inoxidable 304. Es claro que el recubrimiento muestra mejores propiedades en sustratos de acero al carbón en cuestiones de adhesividad, sin embargo, los resultados para acero inoxidable pueden mejorarse ajustando diferentes factores en el procedimiento de síntesis del recubrimiento o de preparación de los sustratos.

8. Referencias

- Alvarado, C. G., & Almaral, J. (2015). Dielectric Gate Applications of PMMA-TiO₂ Hybrid Films in ZnO-Based Thin Film Transistors, (August).
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical methods and applications*. New York: Wiley-Interscience.
- Bu, Y., & Ao, J.-P. (2017). A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals. *Green Energy & Environment*, 2(4), 331–362. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.02.003>
- Callister, W. D. (2007). *Materials Science And Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons.
- During, E. D. D. (1997). *Corrosion Atlas: A Collection of Illustrated Case Histories*. Elsevier. Recuperado de <https://books.google.com.mx/books?id=m6i7QgAACAAJ>
- Dwivedi, D., Lepková, K., & Becker, T. (2017). Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. *RSC Adv.*, 7(8), 4580–4610. <https://doi.org/10.1039/C6RA25094G>
- Ertaş, F. S., Kaş, R., Mikó, A., & Birer, Ö. (2013). Anticorrosion efficiency of ultrasonically deposited silica coatings on titanium. *Applied Surface Science*, 276, 810–816. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.176>
- Ferraz, O., Cavalcanti, E., & Di Sarli, A. R. (1995). The characterization of protective properties for some naval steel/polimeric coating 3% NaCl solution systems by EIS and visual assessment. *Corrosion Science*, 37(8), 1267–1280. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00031-E](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00031-E)
- Greasley, S. L., Page, S. J., Sirovica, S., Chen, S., Martin, R. A., Hanna, J. V, ... Jones, J. R. (2016). Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.065>
- Guo, S., Li, H., An, H., Sun, Q., Hao, X., & Liu, Y. (2019). Steel product prices transmission activities in the midstream industrial chain and global markets. *Resources Policy*, 60(July 2018), 56–71. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.11.014>
- Gupta, R., & Studies, E. (2016). Effect on superhydrophobic surfaces on electrical porcelain insulator , improved technique at polluted areas for longer life and reliability, (July). <https://doi.org/10.14419/ijet.v4i4.5405>
- International Organization for Standardization. (2017). ISO 12944-2.
- Lambourne, R., & Striverns, T. . (1999). *PAINT AND SURFACE COATINGS: Theory and practice*. Woodhead Publishing. Cambridge.
- Lv, X., Li, X., Li, N., Zhang, H., Zheng, Y., Wu, J., & Tao, X. (2019). Surface & Coatings Technology ZrO₂ nanoparticle encapsulation of graphene microsheets for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings. *Surface & Coatings Technology*, 358(November 2018), 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.045>

- Maia, F., Tedim, J., Lisenkov, A. D., Salak, A. N., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. S. (2012). Silica nanocontainers for active corrosion protection. *Nanoscale*, 4(4), 1287. <https://doi.org/10.1039/c2nr11536k>
- Maya-Cornejo, J., Rodríguez-Gómez, F., Molina, A., Galindo-de-la-Rosa, J., Ledesma-García, J., Hernández-Martínez, Á., Estévez, M. (2019). Electrochemical study of a hybrid polymethyl methacrylate coating using SiO₂ nanoparticles toward the mitigation of the corrosion in marine environments. Manuscrito enviado para publicación. *Materials*.
- Montemor, M. F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258, 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>
- Outokumpu. (2013). Handbook of Stainless Steel. *Sandvikens Tryckeri*, 1–89.
- Patil, C. K., Jirimali, H. D., & Paradeshi, J. S. (2019). Progress in Organic Coatings Functional antimicrobial and anticorrosive polyurethane composite coatings from algae oil and silver doped egg shell hydroxyapatite for sustainable development. *Progress in Organic Coatings*, 128(November 2018), 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.002>
- Reddy, M. R., Subrahmanyam, A. R., Reddy, M. M., Kumar, J. S., Kamalaker, V., & Reddy, M. J. (2016). ScienceDirect X-RD , SEM , FT-IR , DSC Studies of Polymer Blend Films of PMMA and PEO. *Materials Today: Proceedings*, 3(10), 3713–3718. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.11.018>
- Refaey, S. A. M., & Rehim, S. S. A. El. (1996). Inhibition of chloride pitting corrosion of tin in alkaline and near neutral medium by some inorganic anions. *Electrochimica Acta*, 42(4).
- Ruhi, G., Modi, O. P., & Dhawan, S. K. (2015). Chitosan-polypyrrole-SiO₂ composite coatings with advanced anticorrosive properties. *Synthetic Metals*, 200, 24–39. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.12.019>
- Sharifalhosseini, Z., & Entezari, M. H. (2015). The new aspects of the anticorrosive ZnO@SiO₂ core-shell NPs in stabilizing of the electrolytic Ni bath and the Ni coating structure; electrochemical behavior of the resulting nano-composite coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 455, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.047>
- Shibli, S. M. A., Meena, B. N., & Remya, R. (2015). A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. *Surface and Coatings Technology*, 262, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.054>
- Shokri, B., Firouzjah, M. A., & Hosseini, S. I. (2009). FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD. *Proceedings of 19th International Plasma Chemistry Society*, 1–4. <https://doi.org/www.ispc-conference.org>
- Sinko, J. (2001). Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, 42, 267–282.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. Wiley. Recuperado de <https://books.google.com.mx/books?id=LDoAAjMnwEIC>
- Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., & Weinell, C. E. (2009a). Anticorrosive coatings: A review. *Journal of Coatings Technology Research*, 6(2), 135–176. <https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>

- Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., & Weinell, C. E. (2009b). Influence of substrate topography on cathodic delamination of anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 64(2–3), 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.027>
- Stober, Werner. (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 69, 62–69.
- Suarez, E. M., Lepkova, K., Kinsella, B., & Machuca, L. L. (2019). International Biodeterioration & Biodegradation Aggressive corrosion of steel by a thermophilic microbial consortium in the presence and absence of sand. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 137(July 2018), 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.12.003>
- World Steel in Figures*. (2017). Bruselas, Bélgica. Recuperado de worldsteel.org
- Xu, X., Zhang, Z., Guo, F., Yang, J., & Zhu, X. (2011). Fabrication of superhydrophobic binary nanoparticles/PMMA composite coating with reversible switching of adhesion and anticorrosive property. *Applied Surface Science*, 257(16), 7054–7060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.136>
- Zheludkevich, M. L., Miranda, I., & Ferreira, M. G. S. (2005). Sol – gel coatings for corrosion protection of metals, 5099–5111. <https://doi.org/10.1039/b419153f>
- Zheludkevich, M. L., Salvado, I. M., & Ferreira, M. G. S. (2005). Sol–gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*, 15(48), 5099. <https://doi.org/10.1039/b419153f>