



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería -Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de  
Materiales

## **Desarrollo de un sistema de protección superhidrofóbico y anticorrosivo a partir de polifenoles de fuentes naturales**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

ANDRÉS FELIPE JARAMILLO MUÑOZ  
CONCEPCIÓN-CHILE

2019

Profesor Guía: Manuel Melendrez Castro

Profesor Co-guía: David Rojas Jara

Dpto. de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

© 2019, ANDRÉS FELIPE JARAMILLO MUÑOZ. Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.



## AGRADECIMIENTOS

Creo que estas serían las palabras más difíciles de escribir de esta tesis, son muchos las personas que de una u otra manera han contribuido por el desarrollo de este trabajo que hoy veo culminado después de 4 años desde que salí de mi país. Primeramente, quiero agradecer a Dios por esta experiencia, por este tiempo vivido en Chile, por las personas y lugares que me ha permitido conocer y por todos los proyectos que he desarrollado. Quiero agradecerle también por toda la inspiración y la fuerza que me ha dado en los momentos de angustia, esmeros, alegrías y tristezas, momentos que caracterizaron el transitar por camino que hoy veo realizado por este proyecto llamado doctorado. Este proyecto que es Dios, yo solo soy su instrumento.

Quiero agradecer a mis padres y a mi hermana por todo el apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de mi vida y durante estos 4 años lejos de ellos, por sus consejos y el esmero que a diario ponen en mí. Los amo y este sacrificio es por ellos. Dios los bendiga siempre.

Es duro dejar las familia, el hogar, los familiares y amigos, tantas fiestas y momentos perdidos, pero que desde la distancia siempre los he acompañado, para ellos siempre lo mejor de mí en todo momento, todo mi cariño y aprecio. Gracias por todo su apoyo y compañía.

La lista es larga, y no quiero dejar de agradecer a la familia Bardisa Elgueta que desde el momento que llegue a Chile me acogieron como un miembro más. A mi tutor, el Dr. Manuel Melendrez por toda la confianza depositada en mí, por su consejos su motivación y sobre todo el apoyo durante este tiempo, gracias profesor, sin usted, esto tampoco hubiese sido posible. De igual manera agradezco a Dr. David Roja por toda la ayuda y colaboración dada durante estos 4 años.

Quiero agradecer también a todos mis compañeros, directivas, profesores y demás miembros del departamento de Ingeniería de Materiales, a Verónica Torres por toda su ayuda incondicional tanto laboral como personal, a ti Vero muchas gracias por todo lo que me has enseñado. A Juna Carlos, gracias por ayudarme a darle solución a cada reto del día con el que llegaba.

Creo que no alcanzarían las páginas de este documento para agradecer a todas las personas, sin embargo, tampoco quiero dejar pasar la oportunidad para que quede grabado en este libro, a todos ellos Dios los bendiga. Finalmente quiero agradecer a CONICYT por la beca doctorado nacional 2014- 63140015 a la dirección de posgrado y a la Universidad de Concepción por toda la colaboración prestada en este tiempo.

## TABLA DE CONTENIDO

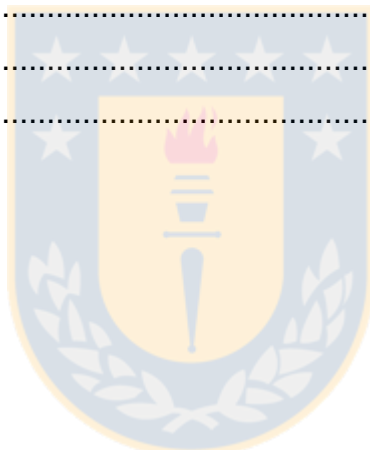
AGRADECIMIENTOS .....	iii
ABREVIACIONES.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES .....	xii
RESUMEN .....	xvii
ABSTRACT .....	xix
PRÓLOGO.....	xxi
1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Hipótesis de Trabajo: .....	5
1.2. Objetivo general:.....	5
1.3. Objetivos específicos .....	5
2. CAPÍTULO II: SÍNTESIS FÍSICA DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE ZnO Y FUNCIONALIZACIÓN CON GRUPOS ORGANOSILANOS.....	7
2.1. Marco teórico y estado del arte.....	7
2.1.1. Técnicas de síntesis por descomposición carbotermal asistida por microondas (MATD).....	10
2.1.2. Síntesis de nanopartículas metálicas por descarga de arco en atmosfera controlada (DARC-AC).....	12
2.1.3. Funcionalización de óxidos de zinc nanoestructurados con grupos organosilano.....	13
2.2. Metodología.....	16
2.2.1. Materiales y reactivos.....	16
2.2.2. Síntesis de material nanoestructurado de ZnO.....	17
2.2.3. Funcionalización Superficial de las nanoestructuras de ZnO.....	18
2.2.4. Ensayos y Caracterización.....	19
2.3. Análisis y discusión de resultados.....	20
2.3.1. Síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO por MATD.....	20
2.3.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO por DARC- AC.....	25
2.3.3. Funcionalización superficial de nanoestructuras de ZnO sintetizados por métodos físicos.....	27
2.4. Conclusión.....	37
3. CAPÍTULO III: ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIFENOLES DE FUENTES	



NATURALES ( <i>Pinus radiata</i> ) CON GRUPOS ISOCIANATOS Y NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC FUNCIONALIZADAS.....	39
3.1. Marco teórico y estado del arte.....	39
3.2. Metodología. ....	45
3.2.1. Materiales y reactivos.....	45
3.2.2. Preparación y caracterización de los extractos de corteza de pino. ....	45
3.2.3. Determinación de la concentración de grupos hidroxilos en polioles y punto de saturación de tanino en DMSO.....	46
3.2.4. Barrido experimental para el estudio visual del efecto de la razón molar ente grupos isocianato e hidroxilo (rNCO/OH) sobre las propiedades del PU formado. ....	47
3.2.5. Incorporación de nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas en la matriz polimérica de tanino con grupos isocianatos. ....	47
3.2.6. Ensayos de caracterización.....	48
3.3. Análisis y discusión de resultados. ....	49
3.3.1. Caracterización de los extractos de tanino de corteza de pino. ....	49
3.3.2. Determinación de la concentración de grupos hidroxilos en polioles y punto de saturación de tanino en DMSO.....	49
3.3.3. Barrido experimental para el estudio visual del efecto de la razón molar ente grupos isocianato e hidroxilo (rNCO/OH) sobre las propiedades de película del PU formado.....	51
3.3.4. Ensayos de caracterización.....	53
3.4. Conclusión. ....	59
4. CAPÍTULO IV: FORMULACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO Y SUPERHIDROFOBICO DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIFENOLES DE FUENTES NATURALES (Tanino de pino).....	60
4.1. Marco teórico y estado del arte.....	60
4.2. Metodología. ....	72
4.2.1. Formulación del recubrimiento de poliuretano, preparación superficial y aplicación sobre acero.....	72
4.2.2. Evaluación de las propiedades mecánicas.....	74
4.2.3. Evaluación de las propiedades térmicas. ....	74
4.2.4. Evaluación de las propiedades anticorrosivas.....	74
4.2.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	74
4.2.6. Evaluación de las propiedades superhidrofóbicas: Medida de ángulo de contacto.....	75

4.3.	Análisis y discusión de resultados. ....	75
4.3.1.	Formulación del recubrimiento de poliuretano, preparación superficial, aplicación sobre acero y caracterización de las propiedades de película y anticorrosiva. ....	75
4.3.2.	Evaluación de las propiedades mecánicas.....	77
4.3.3.	Evaluación de las propiedades térmicas. ....	77
4.3.4.	Evaluación de las propiedades anticorrosivas.....	79
4.3.5.	Microscopía electrónica de barrido.....	83
4.3.6.	Evaluación de las propiedades superhidrofóbicas .....	84
4.4.	Conclusión .....	86
5.	<b>CAPÍTULO V: FORMULACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO MULTIFUNCIONAL CON INHIBIDORES ORGANICOS (Tanino de pino) Y NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERHIDROFOBICAS Y ANTICORROSIVAS.</b> ....	87
5.1.	Marco teórico y estado del arte.....	87
5.2.	Metodología. ....	93
5.2.1.	Estudio de la capacidad de inhibición a la corrosión de tanino de pino de bajo peso molecular (tanino soluble) en solución. ....	93
5.2.2.	Formulación del recubrimiento epoxi y preparación superficial. ....	93
5.2.3.	Evaluación de las propiedades mecánicas de película. ....	96
5.2.4.	Evaluación de las propiedades térmicas. ....	96
5.2.5.	Evaluación de las propiedades anticorrosivas.....	96
5.2.6.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	97
5.2.7.	Evaluación de las propiedades superhidrofóbicas: Medida de ángulo de contacto.....	97
5.2.8.	Estudio de delaminación por Sonda Kelvin (SKP).....	97
5.3.	Análisis y discusión de resultados. ....	98
5.3.1.	Estudio de la capacidad de inhibición a la corrosión de tanino de pino de bajo peso molecular (tanino soluble) en solución. ....	98
5.3.2.	Evaluación de las propiedades mecánicas.....	100
5.3.3.	Caracterización de complejos tanino-hierro formados en el recubrimiento. ....	105
5.3.4.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	106
5.3.5.	Evaluación de las propiedades térmicas. ....	110
5.3.6.	Evaluación de las propiedades anticorrosivas (EIS).....	111

5.3.7. Estudio de delaminación por Sonda Kelvin (SKP).....	117
5.3.8. Evaluación de las propiedades superhidrofóbicas: medida de ángulo de contacto.....	121
5.4. Conclusión.....	123
6. CONCLUSIONES GENERALES.....	125
7. BIBLIOGRAFÍA.....	129
8. LISTA DE ANEXOS.....	144
8.1. Anexo 1.....	144
8.2. Anexo 2.....	154
8.3. Anexo 3.....	155
8.4. Anexo 4.....	158
8.5. Anexo 5.....	158
8.6. Anexo 6.....	159
8.7. Anexo 7.....	162
8.8. Anexo 8.....	165



## ABREVIACIONES

NPs	Nanopartículas
ZnO	Oxido de Zinc
MATD	Descomposición carbotermal asistida por microondas
DARC-AC	Descarga de arco en atmosfera controlada
ZnO-NWs	Nano alambres de óxido de zinc
ZnO-NPs	Nanopartículas de óxido de zinc
APTES	3-aminopropiltriethoxisilano
funct-ZnO-NPs	Nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas con APTES
MDI	Metilen difenil 4,4'-diisocianato
TS	Tanino soluble
TI	Tanino insoluble
DMSO	Dimetilsulfoxido
PU	Poliuretano
TS-ZnO-NPs	Tanino soluble con nanopartículas de óxido de zinc
TS-funct ZnO-NPs	Tanino soluble con nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas
TI-ZnO-NPs	Tanino insoluble con nanopartículas de óxido de zinc.
TI-funct ZnO-NPs	Tanino insoluble con nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas
PU-ZnO-NPs	Formulación de poliuretano con nanopartículas de óxido de zinc
PU-funct ZnO-NPs	Formulación de poliuretano con nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas
Epx-Tanino	Formulación epóxica con tanino soluble de pino
Epx-ZnO	Formulación epóxica con tanino soluble y nanopartículas de óxido de zinc
Epx-funct ZnO-NPs	Formulación epóxica con tanino soluble y nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1: Bandas relevantes de los espectros Raman de ZnO-NPs, APTES y funct-ZnO-NPs con su asignación. Fuente: Elaboración propia.....	36
Tabla 3-1: Caracterización de los extractos de tanino. Fuente: Elaboración propia...49	49
Tabla 3-2: Concentración de grupos hidroxilo calculada para cada poli. Fuente: Elaboración propia. ....	50
Tabla 3-3: Temperatura de degradación y masa residual de la reacción de polimerización entre TS y TI con ZnO-NPs y funct ZnO-NPs Fuente: Elaboración propia. ....	54
Tabla 3-4: Temperatura de transición vítrea (Tg) del recubrimiento de TS y TI con ZnO-NPs y funct -ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.....	57
Tabla 4-1: Clasificación de los procesos de corrosión, según diferentes criterios [145] .....	61
Tabla 4-2: Tipo de ligantes más usados y sus características [151] .....	63
Tabla 4-3: Proporciones de las materias primas utilizadas para la formulación base del recubrimiento de PU. Fuente: Elaboración propia.....	72
Tabla 4-4: Tratamientos superficiales para el acero previo al pintado según norma SSCP. Fuente: Elaboración propia. ....	73
Tabla 4-5: Composición química del acero ASTM A36. Fuente: Elaboración propia. 73	73
Tabla 4-6: Tratamientos superficiales del acero y medida de abrasión para recubrimientos de PU. Fuente: Elaboración propia.....	76
Tabla 4-7: Mediciones de adherencia en MPa para los distintos recubrimientos. Fuente: Elaboración propia. ....	77
Tabla 4-8: Mediciones de espesor en mm para los distintos recubrimientos. Fuente: Elaboración propia. ....	77
Tabla 4-9: Temperatura de degradación y masa residual del recubrimiento de PU con ZnO-NPs y funct -ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.....	79
Tabla 4-10: Parámetros obtenidos para los distintos recubrimientos a 0 horas de exposición. Fuente: Elaboración propia. ....	80
Tabla 4-11: Resistencia ofrecida por los distintos recubrimientos a 0 horas de exposición. Fuente: Elaboración propia. ....	81
Tabla 4-12: Parámetros obtenidos para los distintos recubrimientos a 44 horas de exposición. Fuente: Elaboración propia. ....	82
Tabla 4-13: Valores de los ángulos de contacto medido para las formulaciones de PU. Fuente: Elaboración propia. ....	85
Tabla 5-1: Tipo de inhibidores empleados para la corrosión [180–182].....	87
Tabla 5-2: Proporción de materias primas empleadas en la formulación del recubrimiento epóxico. Fuente: Elaboración propia. ....	93
Tabla 5-3: Resultados derivados de la medición de polarización potenciodinámica. Fuente: Elaboración propia. ....	99

Tabla 5-4: Medida de espesor de película seca para todas las formulaciones de recubrimiento epóxico. Fuente: Elaboración propia. ....	100
Tabla 5-5: Índice de desgaste para las distintas formulaciones. Fuente: Elaboración propia. ....	101
Tabla 5-6: Resultados de los ensayos de embutición los distintos tiempos de exposición ensayo de prohesión. Fuente: Elaboración propia. ....	102
Tabla 5-7: Resultados ensayo de flexibilidad con mandril cilíndrico, Fuente: Elaboración propia. ....	103
Tabla 5-8: Resultados ensayo de adherencia a los distintos tiempos. Fuente: Elaboración propia. ....	104
Tabla 5-9: Temperatura de degradación y masa residual del recubrimiento epoxi con ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	111
Tabla 5-10: Valores de los ángulos de contacto medido para las formulaciones de recubrimiento epóxico. Fuente: Elaboración propia. ....	122
Tabla 8-1: Volumen de KOH agregado a la muestra 1 de blanco y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	144
Tabla 8-2: Volumen de KOH agregado a la muestra 2 de blanco y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	145
Tabla 8-3: Volumen de KOH agregado a la muestra 1 de poliol comercial y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	146
Tabla 8-4: Volumen de KOH agregado a la muestra 2 de poliol comercial y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	147
Tabla 8-5: Volumen de KOH agregado a la muestra 1 de tanino soluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	148
Tabla 8-6: Volumen de KOH agregado a la muestra 2 de tanino soluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	149
Tabla 8-7: Volumen de KOH agregado a la muestra 3 de tanino soluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	150
Tabla 8-8: Volumen de KOH agregado a la muestra 1 de tanino insoluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	151
Tabla 8-9: Volumen de KOH agregado a la muestra 2 de tanino insoluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	152
Tabla 8-10: Volumen de KOH agregado a la muestra 3 de tanino insoluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia. ....	153
Tabla 8-11: Masas para la determinación del punto de saturación para TS. Fuente: Elaboración propia. ....	154
Tabla 8-12: Masas para la determinación del punto de saturación para TI. Fuente: Elaboración propia. ....	154
Tabla 8-13: Resina de poliuretano en base a MDI y tanino soluble a distintos r y proporciones de solventes. Fuente: Elaboración propia. ....	156
Tabla 8-14: Resina de poliuretano en base a MDI y tanino insoluble a distintos r y proporción 40:60 acetato de etilo/DMSO. Fuente: Elaboración propia. ....	157
Tabla 8-15: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	162

Tabla 8-16: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-Tanino para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	162
Tabla 8-17: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 1% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	163
Tabla 8-18: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 3% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	163
Tabla 8-19: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 5% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	163
Tabla 8-20: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 1% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	163
Tabla 8-21: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 3% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	163
Tabla 8-22: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 5% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	163
Tabla 8-23: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	164
Tabla 8-24: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-Tanino para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	164
Tabla 8-25: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 1% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	164
Tabla 8-26: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 3% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	164
Tabla 8-27: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 5% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	164
Tabla 8-28: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 1% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	164
Tabla 8-29: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 3% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	165
Tabla 8-30: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 5% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia. ....	165



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 2.1: Estructura de ZnO: (a) modelo de estructura de wurtzita; (b) celda de la unidad wurtzite [27].	8
Figura 2.2: Mecanismo de tres pasos para la formación de monocapa por silanos en superficies con OH [53].	14
Figura 2.3: Fórmula estructural del alcóxido utilizado en este trabajo. 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). Fuente: Elaboración propia.	16
Figura 2.4: Imagen del sistema de descomposición térmica asistida por microondas (MATD), utilizado para la síntesis de ZnO-NWs. El M1-M4 corresponde a diferentes lugares donde se recolectaron muestras para su caracterización y análisis. Fuente: Elaboración propia.	17
Figura 2.5: Esquema del proceso de síntesis para obtener ZnO-NPs por descarga de arco en atmósfera controlada (DARC-AC). El sistema consta de 3 zonas: la alimentación, la descarga y la acumulación. Fuente: Elaboración propia.	18
Figura 2.6: Micrografías de ZnO-NWs obtenidos por MATD. a), c) y d) Imágenes de ZnO-NWs correspondientes a la muestra M3 (contenedor interno). b) ZnO-NWs correspondientes a la muestra M4 (tubo de cuarzo de 20 cm). Fuente: Elaboración propia.	21
Figura 2.7: c) Imagen STEM de bajo aumento donde se muestra la gran cantidad de ZnO-NW obtenidos en la cámara de acumulación (muestra M4). a) EDX de NW se muestra en "c". b) Micrografía del material precursor (polvo de ZnO) utilizado en la reacción por MATD. d) Microfotografía TEM de NW obtenida donde se pueden ver los diámetros de ZnO-NW. Fuente: Elaboración propia.	22
Figura 2.8: XRD de ZnO-NWs obtenidos a 1000 W en el sistema de reacción. Las muestras (M1-M4) se recogieron de diferentes partes del reactor como se muestra en la Figura 1.4. Fuente: Elaboración propia.	23
Figura 2.9: Imágenes de las muestras de las diversas zonas del reactor. Se observa que la muestra M1 correspondiente al contenedor interno es más limpia que la otra y parece algodón. Fuente: Elaboración propia.	23
Figura 2.10: a) Análisis HRTEM de ZnO-NW. b) y c) Imagen de gran aumento donde se muestran los grosores de los nanoalambres. c) Distancia interplanar de 0.52 nm. d) Imagen de HRTEM y una sección de FFT de los nanoalambres que indican una dirección de crecimiento a lo largo de [001]. Fuente: Elaboración propia.	24
Figura 2.11: (Imagen superior) Micrografías TEM de las ZnO-NPs obtenidas mediante DARC-AC. El patrón de difracción de electrones indica las fases presentes. También se muestran los perfiles de tamaño de las nanopartículas de ZnO. (imagen inferior) Micrografías HRTEM de ZnO-NPs ilustran que el material es cristalino. Se observó una distancia interplanar de 0.026 nm correspondiente al plano (200) en ambas imágenes. Fuente: Elaboración propia.	27
Figura 2.12: Espectros FTIR de APTES, ZnO-NWs y funct-ZnO-NWs. Fuente: Elaboración propia.	28



Figura 2.13: a) Espectros RAMAN de ZnO-NWs y funct-ZnO-NWs, b) XRD de ZnO-NWs y funct-ZnO-NWs. Fuente: Elaboración propia.....	29
Figura 2.14: Patrones de difracción de rayos X (XRD) de ZnO-NP y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	30
Figura 2.15: Análisis termogravimétrico (TGA) de ZnO-NP y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	31
Figura 2.16: Espectros UV-Visible de ZnO-NP y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	31
Figura 2.17: Espectros FTIR de APTES, ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	32
Figura 2.18: c) Comparación de los espectros Raman de ZnO-NP, APTES y funct-ZnO-NP entre 200 y 4000 $\text{cm}^{-1}$ . a) La característica del espectro Raman de ZnO-NPs, con un modo principal $E_2$ y $E_2$ complementario (H) $-E_2$ (L), $A_1$ (LO), $E_1$ (TO) y $E_1$ (LO). b) Micrografía TEM de ZnO-NP. d) Zona de activación de modo $\text{CH}_2\text{vs}$ , $\alpha$ s, st, $\text{CH}_2\text{vs}$ , $\alpha$ (as), st, en APTES y $\text{CH}_3\text{m}$ , $\beta$ (as), st en la muestra funcionalizada (funct-ZnO-NPs). (s) simétrico, (as) asimétrico, (st) estiramiento, (vs) muy fuerte, ( $\alpha$ ) polarizado y ( $\beta$ ) despolarizado. Fuente: Elaboración propia. ....	34
Figura 2.19: a) Espectros Raman de los grupos $\text{NH}_2$ de APTES, ZnO-NP y funct-ZnO-NP. b) La señal de desconvolución de $\text{NH}_2$ en la muestra funcionalizada (funct-ZnO-NP). Fuente: Elaboración propia. ....	35
Figura 2.20: Comparación del cambio de intensidad para el modo $E_2$ para las muestras ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs, se muestra un crecimiento de esta banda en estos espectros. Fuente: Elaboración propia.....	36
Figura 2.21: Esquema de los mecanismos de interacción propuestos para ZnO-NP funcionalizadas con APTES. Fuente: Elaboración propia. ....	37
Figura 3.1: Resonancia en isocianatos [119]. ....	40
Figura 3.2: Isocianatos comunes [119]. ....	41
Figura 3.3: a) reacción de bisclorofomiatos con diamina, b) reacción de diisocianato con compuestos hidroxí di o polifuncional [119]. ....	42
Figura 3.4: Grafico masa de tanino vs concentración de tanino en DMSO para la determinación del punto de saturación. Fuente: Elaboración propia.....	51
Figura 3.5: a) relación másica de solvente de 90% acetato de etilo y 10% de DMSO, MDI y TS con una relación molar $\text{NCO}/\text{OH}$ $r=0.85$ , b) aplicación de mezcla sobre leneta. Fuente: Elaboración propia. ....	52
Figura 3.6: Espectro FTIR de la reacción de polimerización del recubrimiento de: a) TS y b) TI con MDI. Fuente: Elaboración propia.....	53
Figura 3.7: Análisis termogravimétrico (TGA) de: a) TS, c) TI y Termogravimetría diferencial (DTG) de: b) TS, d) TI. Fuente: Elaboración propia.....	56
Figura 3.8: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de: a) TS y b) TI con ZnO-NPs y funct ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	57
Figura 3.9: a-b) Imágenes SEM del recubrimiento de TS, c-d) Imágenes SEM y EDS del recubrimiento de TS con ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.....	58
Figura 3.10: Imágenes SEM del recubrimiento de TI: a) sin nanopartículas de ZnO b) con nanopartículas de ZnO. Fuente: Elaboración propia. ....	59

Figura 4.1 Esquema representativo del proceso de la corrosión en acero y la formación de óxido (Rust). Fuente: Elaboración propia. ....	60
Figura 4.2: Esquema de protección de un sistema de recubrimiento anticorrosivo. Fuente: Elaboración propia. ....	64
Figura 4.3: Propiedades de los recubrimientos funcionalizados [6] .....	66
Figura 4.4: Esquema representativo de los diferentes tipos de superficie de acuerdo al ángulo de contacto [159]. ....	67
Figura 4.5: Modelo de la interfaz entre la superficie superhidrofóbica y agua de mar [162,163]. ....	69
Figura 4.6: a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) Termogravimetría diferencial (DTG) del recubrimiento de PU con ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	78
Figura 4.7: Gráfica de Nyquist Z real vs -Z imaginario para recubrimientos con 0h de exposición. Fuente: Elaboración propia. ....	79
Figura 4.8: Circuito equivalente a 0 horas de exposición para los distintos recubrimientos. Fuente: Elaboración propia. ....	80
Figura 4.9: Gráfico de Bode  Z  vs f para distintos recubrimientos con 0 horas de exposición. Fuente: Elaboración propia. ....	81
Figura 4.10: a) Gráfico de Bode  Z  vs f para distintos recubrimientos con 44 horas de exposición, b) Gráfico de Nyquist Z real vs -Z imaginario para recubrimientos con 44 h de exposición. Fuente: Elaboración propia. ....	82
Figura 4.11: Imagen del SEM del recubrimiento de PU: a) PU, b) PU-funct ZnO-NPs 1%. Fuente: Elaboración propia. ....	83
Figura 4.12: Gota de agua depositada en el recubrimiento de PU para medida del ángulo de contacto: a) Pu, b) PU-ZnO-NPs 1%, c) PU-funct ZnO-NPs 1%. Fuente: Elaboración propia. ....	85
Figura 5.1: Esquema representativo del proceso de inhibición de los taninos que reaccionan con un sustrato de Fe. Fuente: Elaboración propia. ....	89
Figura 5.2: Lectura grindómetro posterior a 4 h de molienda. Fuente: Elaboración propia. ....	94
Figura 5.3: Aplicación recubrimiento en lenetas de contraste con aplicador Baker de 120 $\mu\text{m}$ . a) Defectos en la aplicación producto de la aglomeración y tamaño de partícula de ZnO. b) Eliminación del defecto en la aplicación después de molienda mecánica de las ZnO- NPs y funct ZnO- NPs con perlas en molino rotatorio. Fuente: Elaboración propia. ....	95
Figura 5.4: Curva potenciodinámica de acero en 3.5% p/p de NaCl con tres concentraciones de tanino soluble (0; 0.2; 0.6; 1.2). Fuente: Elaboración propia. ....	98
Figura 5.5: Ensayo de embutición a) Probeta 0 h de exposición ensayo de prohesión b) Probeta luego de 1000 h de exposición ensayo de prohesión. Fuente: Elaboración propia. ....	102
Figura 5.6: Ensayo de flexibilidad a) Probetas a 0 h de exposición ensayo de prohesión b) Probeta a 1000 h de exposición ensayo de prohesión. Fuente: Elaboración propia. ....	104

Figura 5.7: a) Superficie sustrato luego del ensayo de adherencia b) Superficie dollys luego del ensayo de adherencia. Fuente: Elaboración propia. ....	105
Figura 5.8: Análisis tanatos de hierro a) Visualización de tanatos en placa de acero, b) Espectro FTIR tanatos de hierro. Fuente: Elaboración propia. ....	106
Figura 5.9: Imagen SEM para recubrimiento con 0 h de exposición a ensayo de prohesión a) Imagen a 500x b) Imagen a 1000x con línea de barrido c) Espectros EDS línea de barrido de los distintos componentes de la pintura. Fuente: Elaboración propia. ....	107
Figura 5.10: Interfase sustrato-recubrimiento luego de 1000 h de ensayo de prohesión. Fuente: Elaboración propia. ....	107
Figura 5.11: Imágenes SEM y EDS de: a) Blanco, b) Epx-Tanino, c) Epx-ZnO-NPs 3%, d) Epx-funct ZnO-NPs 3%. Fuente: Elaboración propia. ....	109
Figura 5.12: a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) Termogravimetría diferencial (DTG) del recubrimiento epoxi con ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	110
Figura 5.13: Circuito de Haruyama. Fuente: Elaboración propia.....	112
Figura 5.14: CE para recubrimientos porosos. Fuente: Elaboración propia.....	112
Figura 5.15: Circuito de Bonora más una capa de óxido con macro defectos en solución salina. Fuente: Elaboración propia.....	113
Figura 5.16: Gráfico de Bode para ángulo de fase de todos los recubrimientos antes del ensayo de prohesión (0 h de exposición). Fuente: Elaboración propia. ....	113
Figura 5.17: Gráfico de Bode para el módulo de impedancia de todos los tipos de recubrimientos antes del ensayo de prohesión (tiempo 0 h). Fuente: Elaboración propia. ....	114
Figura 5.18: Gráfico de Bode para el módulo de impedancia, para todos los tipos de recubrimientos al término del ensayo de prohesión (tiempo 1000 h). Fuente: Elaboración propia. ....	115
Figura 5.19: Gráfico de Nyquist, para todos los recubrimientos antes del ensayo de prohesión (tiempo 0 h). Fuente: Elaboración propia. ....	115
Figura 5.20: Gráfico de Nyquist, para todos los recubrimientos al término del ensayo de prohesión (tiempo 1000 h). Fuente: Elaboración propia. ....	116
Figura 5.21: Gráfico de Bode para el ángulo de fase, para todos los recubrimientos a término del ensayo de prohesión (tiempo 1000 h). Fuente: Elaboración propia. ....	117
Figura 5.22: Mediciones de delaminación del recubrimiento epoxi: a) blanco, b) Epx-Tanino, c) Epx-ZnO NPs 1%, d) Epx- funct ZnO- NPs 1%. Fuente: Elaboración propia. ....	119
Figura 5.23 Esquema del proceso de auto-sanado. a) Recubrimiento autosanable que contiene nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas con grupos silanos (APTES) e inhibidores orgánicos. b) Daño del recubrimiento y liberación de material sobre la superficie metálica. c) Reacción de las nanopartículas de ZnO con los agentes agresivos del medio. d) La superficie dañada se vuelve pasiva producto de la formación de tanatos e hidrófoba debido a la unión de los silanos con la superficie de las ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia. ....	120

Figura 5.24: Velocidad de delaminación del recubrimiento epoxi: a) blanco, b) Epx-Tanino, c) Epx- ZnO NPs 1%, d) Epx- funct ZnO- NPs 1%. Fuente: Elaboración propia. .....	121
Figura 5.25: Gota de agua depositada en el recubrimiento epóxico para medida del ángulo de contacto: a) Blanco, b) Epx-Tanino. Fuente: Elaboración propia. ....	122
Figura 5.26: Gota de agua depositada en el recubrimiento epóxico para medida del ángulo de contacto: a) Epx-ZnO-NPs 1%, b) Epx-ZnO-NPs 3%, c) Epx-ZnO-NPs 5%, d) Epx-funct ZnO-NPs 1%, e) Epx-funct ZnO-NPs 3%, f) Epx-funct ZnO-NPs 5%. Fuente: Elaboración propia. ....	123
Figura 8.1: Inspección visual para la determinación del punto de saturación TS. Fuente: Elaboración propia. ....	155
Figura 8.2: Resina de poliuretano formada a partir de tanino insoluble con MDI. Fuente: Elaboración propia. ....	157
Figura 8.3: Placas de acero pintadas con PU y 2.5% y 10% de polioli comercial LHT 112. Fuente: Elaboración propia. ....	158
Figura 8.4: Pintura de PU-ZnO-NPs 1% luego de unos minutos de aplicación. Fuente: Elaboración propia. ....	158
Figura 8.5: Placa con tratamiento SP1 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia. .....	159
Figura 8.6: Placa con tratamiento SP2 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia. .....	159
Figura 8.7: Placa con tratamiento SP1+SP2 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia. ....	160
Figura 8.8: Placa con tratamiento SP3 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia. .....	160
Figura 8.9: Placa con tratamiento SP1+SP3 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia. ....	161
Figura 8.10: Placa con tratamiento SP4 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia. .....	161
Figura 8.11: Placa con tratamiento SP5 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia. .....	162

## RESUMEN

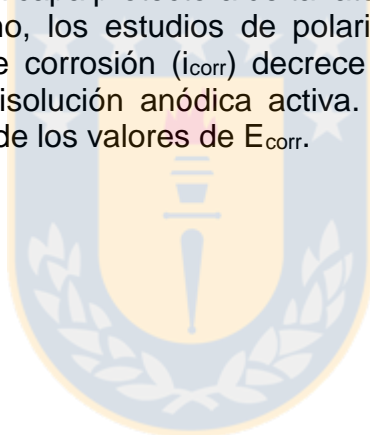
Recientemente, el desarrollo de nuevos revestimientos amigables para el medio ambiente destinados para la protección contra la corrosión de las superficies metálicas ha atraído la atención de la comunidad científica y de la industria. Estos recubrimientos también llamado funcionales o inteligentes, tales como los superhidrofóbicos y auto sanables, poseen ciertas características que potencian la protección del material frente a los agentes corrosivos del medio. En esta investigación se desarrolló un sistema de protección superhidrofóbico y anticorrosivo a partir de polifenoles de fuentes naturales (tanino de pino) incorporando materiales nanoestructurados de ZnO sin modificar y modificados superficialmente con grupos silanos. La síntesis de los materiales nanoestructurados se realizó por dos métodos físicos distintos para obtener dos tipos de nanoestructuras diferente (nanoalambres y nanopartículas de óxido de zinc), la modificación superficial o funcionalización se realizó por un método químicos con reflujo en presencia de tolueno como solvente y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) como molécula modificadora. Por otra parte, la reacción de polimerización se estudió utilizando los taninos como poliol y entrecruzándolo con grupos isocianatos para producir un recubrimiento de poliuretano, de la misma manera se evaluó su desempeño como inhibidor de la corrosión al ser incorporado en una resina epóxica. Se emplearon distintas técnicas de caracterización para estudiar la parte estructural, morfológica, térmica, anticorrosivas y superhidrofóbica, así como normas estandarizadas para evaluar las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

Los resultados arrojaron que los métodos de síntesis física son reproducible, económico y tienen un porcentaje de producción cercanos las 95 %. En cuanto a la reacción de funcionalización de la molécula de silano con los óxidos metálicos, se pudo verificar por medio de FTIR y Raman que no se dio la reacción de acoplamiento con los nanoalambres de óxido de zinc (ZnO-NWs) producto de las impurezas que queda de la síntesis, sin embargo, se pudo demostrar por estas mismas técnicas que la molécula de APTES interacciona con superficie de las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO-NPs), esto se pudo determinar al identificar los modos vibracionales que se expresan y los que desaparecen cuando las dos especies interaccionan, lo que permitió proponer que tal interacción se debe probablemente a un tipo de enlace Si-O-Zn y no dos o tres, debido a la tensión que se genera cuando interaccionan tres de estos enlaces y al impedimento estérico de las cadenas laterales del APTES.

Los resultados de la reacción de polimerización entre el tanino (soluble e insoluble) y los grupos isocianato mostraron que el isocianato alifático fue descartado por la incompatibilidad con el DMSO, mientras que para el MDI la relación rNCO/OH que dio mejor resultados fue la que contó con un  $r = 0.85$ . Aunque se pudo verificar la reacción de polimerización entre los dos tipos de tanino con el MDI, y complementar los resultados midiendo las propiedades térmicas y observando su morfología, se llegó a la conclusión de descartar el tanino insoluble para ser usado como poliol. El recubrimiento de poliuretano se formuló empleando solo el tanino soluble como poliol, entrecruzándolo con MDI y las nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas y no modificadas con los grupos silanos.

Los resultados de la evaluación de las propiedades anticorrosivas de la formulación del recubrimiento de poliuretano a partir de polifenoles arrojaron que el recubrimiento con partículas de óxido de zinc sin tratar presentó la mayor resistencia a la corrosión, sin embargo, las diferencias no fueron tan grandes y los valores de los módulos de la impedancia obtenida fueron semejantes a los que se obtienen para el sustrato sin pintar. De otra parte, las imágenes SEM mostraron una combinación de poros grandes y pequeños que se distribuyen homogéneamente en el recubrimiento. Dicha superficie rugosa, indirectamente desempeña un papel para que se dé la propiedad de hidrofobicidad del revestimiento compuesto.

Al descartar el uso de los taninos como poliol en la formulación de un recubrimiento anticorrosivo, por las pobres propiedades de barrera y por los resultados obtenidos en las evaluaciones electroquímicas, se estudió el uso del tanino como inhibidor de la corrosión al incorporarlo en una resina epóxica en presencia de nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas y sin modificar, con el propósito de potenciar las propiedades anticorrosivas y atribuirle propiedades superhidrofóbicas. En base a los resultados y análisis de éstos anteriormente expuestos, se concluye que los taninos efectivamente forman una capa protectora de tanatos de hierro, lo cual fue confirmado mediante FTIR. Asimismo, los estudios de polarización también revelaron que la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) decrece notablemente con la adición del extracto sin afectar la disolución anódica activa. Además, hubo un cambio en el desplazamiento anódico de los valores de  $E_{corr}$ .





## ABSTRACT

Recently, the development of new environmentally friendly coatings intended for protection against corrosion of metal surfaces has attracted the attention of the scientific community and the industry. These coatings also called functional or intelligent, such as superhydrophobic and self-healing, have certain characteristics that enhance the protection of the material against the corrosive agents of the medium. In this research, a superhydrophobic and anticorrosive protection system was developed from polyphenols from natural sources (pine tannin) incorporating unmodified ZnO nanostructured materials and modified superficially with silane groups. The synthesis of the nanostructured materials was carried out by two different physical methods to obtain two different types of nanostructures (nano-wires and zinc oxide nanoparticles), the surface modification or functionalization was carried out by a chemical method with reflux in the presence of toluene as solvent and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as a modifying molecule. On the other hand, the polymerization reaction was studied using the tannins as a polyol and cross-linking it with isocyanate groups to produce a polyurethane coating, in the same way its performance as a corrosion inhibitor was evaluated when it was incorporated in an epoxy resin. Different characterization techniques were used to study the structural, morphological, thermal, anticorrosive and superhydrophobic components, as well as standardized norms to evaluate the mechanical properties of the coatings.

The results showed that physical synthesis methods are reproducible, economical and have a production percentage close to 95%. As for the functionalization reaction of the silane molecule with the metal oxides, it could be verified by means of FTIR and Raman that the coupling reaction of the zinc oxide nanowires (ZnO-NWs) with the APTES could not be carried out product of the remaining impurities of the synthesis, however, it could be demonstrated by these same techniques that the APTES molecule interacts with the surface of the zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs). This could be determined by identifying the vibrational modes that are expressed and that disappear when the two species interact, which allowed us to propose that such interaction is probably due to a type of Si-O-Zn bond and not two or three, due to the tension that is generated when three of these bonds interact and the steric hindrance of the APTES side chains.

The results of the polymerization reaction between the tannin (soluble and insoluble) and the isocyanate groups showed that the aliphatic isocyanate was discarded due to incompatibility with DMSO, while for the MDI the rNCO / OH ratio that gave the best results was that it had an  $r = 0.85$ . Although it was possible to verify the polymerization reaction between the two types of tannin with the MDI, and to complement the results by measuring the thermal properties and observing their morphology, it was concluded to discard the insoluble tannin to be used as a polyol. The polyurethane coating was formulated using only the soluble tannin as a polyol, crosslinking it with MDI and the functionalized and unmodified zinc oxide nanoparticles with the silane groups

The results of the evaluation of the anticorrosive properties of the polyurethane coating formulation from polyphenols showed that the coating with untreated zinc oxide particles presented the highest resistance to corrosion, however, the differences were not so great and the values of the modules of the obtained impedance were similar to those obtained for the unpainted substrate. On the other hand, the SEM images showed a combination of large and small pores that are distributed homogeneously in the coating. Said rough surface indirectly plays a role in giving the hydrophobicity property of the composite coating.

By not using tannins as a polyol in the formulation of an anticorrosive coating, due to the poor barrier properties and the results obtained in the electrochemical evaluations, the use of tannin as a corrosion inhibitor was studied when incorporating it into an epoxy resin in the presence of functionalized and unmodified zinc oxide nanoparticles, in order to enhance the anticorrosive properties and attribute superhydrophobic properties. Based on the results and analysis of these previously exposed, it is concluded that the tannins effectively form a protective layer of iron tannates, which was confirmed by FTIR. Also, polarization studies also revealed that the corrosion current density ( $i_{\text{corr}}$ ) decreases markedly with the addition of the extract without affecting the active anodic solution. In addition, there was a change in the anodic displacement of the  $E_{\text{corr}}$  values.





## PRÓLOGO

Como manera de introducir y orientar al lector a la lectura de este documento, me dirijo a ustedes a través de este prólogo para explicar detalles de la organización y estructuración de esta tesis doctoral. He decidido dividir este documento en cinco secciones o capítulos, en cada uno de ellos se detallan la motivación, el estado del arte y los resultados más relevantes obtenidos del desarrollo experimental. El capítulo I corresponde a la introducción, y en ella se presentan la problemática sobre la cual se dio inicio a este trabajo, de la misma manera se presentan las hipótesis y objetivos generales y específicos sobre los cuales se desarrolló la metodología.

Todos los demás capítulos fueron escritos a estilo de artículo de investigación, en cada uno de ellos se contemplan un marco teórico y estado del arte de las investigaciones más relevantes que se han desarrollado, metodología, análisis y discusión de resultados y finalmente las conclusiones. Cada uno de estos capítulos se estructuraron siguiendo el mismo orden en el que se plantearon los objetivos específicos y que llevaron a comprobar las hipótesis. Esta forma de organización y presentación final de este documento se hizo con el propósito de hacer más entendible y amigable la lectura siguiendo un orden lógico, asimismo pensando en la redacción de los manuscritos que ya se han publicado y los que aún quedan por publicar.

Por último, pero no menos importante, espero que el contenido de esta tesis de investigación sea de su agrado y que contribuya de una u otra forma al desarrollo de trabajos futuros teniendo como referencia todo lo aquí planteado.

## 1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Unos de los problemas que más daño genera en los materiales usados por el hombre es la corrosión. Esta se entiende como la descomposición o destrucción de un material debido a reacciones químicas con su entorno, y que se intensifica con la exposición a determinadas atmósferas, disminuyendo así la vida útil del metal o aleación. Se ha determinado que la acción de la atmósfera sobre los metales o aleaciones constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión. Las estadísticas dicen que más del 50% de las pérdidas por corrosión se deben a la corrosión atmosférica [1,2]. De ahí la importancia de realizar estudios de corrosión encaminados a la protección de estos materiales, extendiendo la vida útil y disminuyendo los costos de operación y mantenimiento para el caso de la industria. Chile, se caracteriza por tener una diversidad de climas, al ser bordeado por el océano pacífico presenta contaminación de cloruro por aerosol marino, asimismo tiene zonas de emisión de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y que en presencia de humedad origina la lluvia ácida [1,2]. En diversos países se han realizado rigurosos estudios en los cuales se discuten los enormes costos que acarrea la corrosión, en ellos se señalan que aproximadamente un 20 a 25% de estos costos se podrían evitar si se emplearan los métodos adecuados de protección. En países industrializados como Estados Unidos, Japón y la Unión Europea tienen cuantificado el costo de la corrosión, el cual asciende hasta un 5% del producto interno bruto (PIB) cada año, esto implica 276 billones de dólares solo para Estados Unidos. Más del 80% de las superficies metálicas se encuentran expuestas al aire libre, es de esperar que la corrosión atmosférica represente entre el 30 y 50% de dichos costos. Por tanto, cualquier medida tendiente a la prevención del fenómeno de corrosión, aunque se obtenga solo éxitos parciales, puede suponer el ahorro de cuantiosas sumas de dinero [3].

A raíz de esto se han formulado normas internacionales que permite clasificar la agresividad del ambiente y de esa forma estimar el grado de deterioro que sufrirá el material. En este contexto, desde hace tiempo, la comunidad científica en temas de la corrosión y los técnicos responsables del diseño de sistemas de protección y del mantenimiento de estructuras metálicas expuestas a la atmósfera, han notado la necesidad de disponer de mapas y una amplia gama de materias primas enfocadas a estas necesidades. Recientemente, la Asociación Chilena de Corrosión (ACHCORR) adelanta estudios en la construcción de mapas de corrosividad atmosférica de Chile para metales y aleaciones de mayor interés tecnológico, con el objetivo de establecer bases para una futura normatividad nacional en el control y prevención de la corrosión [4].

Para minimizar esta problemática causada por el entorno en los materiales, se han empleado diferentes técnicas anticorrosivas o sistemas de protección (anódico y catódico), los cuales emplean en algunos casos diferentes tipos de aditivos o inhibidores a base de cromatos que pueden llegar a ser costosos y a su vez contaminar el medio ambiente y ocasionar daños en la salud [2]. No cabe duda de que son los recubrimientos poliméricos los más utilizados por las buenas propiedades que presentan, tales como propiedades de barrera, resistencia a la intemperie, adherencia, dureza, etc. Sin embargo, en las últimas décadas ha surgido un gran interés por la

industria y la comunidad científica de desarrollar mejores sistemas de protección económicos y ecológicos a partir de recubrimientos funcionales e inteligentes [5,6]. Para eso han sintetizado recubrimiento y superficies hidrofóbicas que mejoran dicha función anticorrosiva. Asimismo, se han puesto en la tarea de emplear inhibidores de corrosión extraídos a partir de fuentes naturales para minimizar los problemas de contaminación mencionados anteriormente [7–9].

Actualmente, el uso de inhibidores es uno de los métodos más utilizados para disminuir la velocidad de corrosión, ya que son sustancias que inhiben activamente el deterioro de un metal por corrosión, en caso de que un recubrimiento presente algún defecto tal como porosidad, fractura, etc. Es decir, son sustancias que se utilizan en bajas concentraciones para controlar los efectos de la corrosión en procesos industriales por el contacto con soluciones acuosas o también se aplican como compuestos inhibidores en la formulación de pinturas anticorrosivas para ambientes agresivos. Recientes desarrollos científicos y requerimientos de regulación indican que hay que añadir a las propiedades de corrosión las de ambientalmente aceptables (Inhibidores ecológicos), reducción de las propiedades de arrastre y tendencia humectable [10,11]. Son muchos los estudios que se han llevado a cabo con taninos procedentes de diversas fuentes como inhibidores de la corrosión, dentro de éstos se destacan aquellos obtenidos de corteza de pino y acacia [12], así como taninos provenientes de especies de manglares [13]. Esta propiedad de inhibición que confiere los taninos se debe a los grupos OH presentes en la molécula y que se integran en el sistema de recubrimiento y reacciona químicamente con el medio y los productos de corrosión que se producen en el sustrato inhibiendo así este fenómeno [14]. Chile es un país con una gran riqueza en recursos naturales (madera, algas, etc.) los cuales pueden servir de materia prima para producir una amplia gama de productos. Actualmente la industria de la madera abarca gran parte del mercado que se sustenta en 2.4 millones de hectáreas de *Pinus radiata*. Dicha producción genera un gran volumen de corteza en forma de desecho (1.292.000 m<sup>3</sup>/año), con un bajo valor agregado otorgado por la industria forestal (US\$15/ton). A raíz de esto y según los estudios hechos y que son citados anteriormente, se puede emplear y destinar este subproducto en la síntesis y formulación de pinturas anticorrosiva al actuar como un inhibidor natural debido a los componentes bioactivos que presenta, y a su vez generar un mayor valor agregado del que presenta actualmente.

Siguiendo con este mismo orden de ideas, otro de los métodos que se han desarrollado para mejorar las propiedades anticorrosivas es la incorporación de aditivos, rellenos y pigmentos en los recubrimientos orgánicos. Con respecto a esto, se han empleado diversos aditivos y pigmentos, es decir, precursores activos y no activos de silano, SiO<sub>2</sub> [6,15], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO. Los resultados de estos estudios muestran que los recubrimientos orgánicos que contienen aditivos y pigmentos mejoran las características de barrera del recubrimiento orgánico y, por lo tanto, las propiedades anticorrosivas. Otro mecanismo importante para mejorar el rendimiento de protección contra la corrosión es aumentar la fuerza de adhesión de los recubrimientos orgánicos al sustrato de metal a través de pretratamientos químicos. Uno de los factores que reducen la fuerza de adhesión entre el sustrato metálico y el revestimiento orgánico es la presencia de diversos contaminantes, es decir, aceite, polvo, óxido/hidróxido de metal y sales, sobre el sustrato metálico [6,15].

Dentro de los métodos que existen para aumentar la fuerza de adhesión entre el recubrimiento orgánico y el sustrato de metal, están, por ejemplo, limpieza con ácido, limpieza alcalina, chorro de arena, revestimientos de conversión y recubrimientos de silano basados en sol-gel. En el caso de los recubrimientos químicos de conversión (como cromatos y recubrimientos a base de fosfato) que se utilizan ampliamente como tratamiento de superficie antes de la aplicación de recubrimiento orgánico, mejoran significativamente la adherencia interfacial al aumentar la energía libre de superficie, la rugosidad de la superficie y cambiar la química y la física de la superficie. Sin embargo, los recubrimientos convencionales de conversión de fosfato contienen algunas microgrietas y porosidades y los recubrimientos de cromato tienen una naturaleza tóxica [16,17]. Otro tipo de pretratamiento químico es el revestimiento respetuoso con el medio ambiente basado en silano que puede aumentar la fuerza de adhesión de los recubrimientos orgánicos a la superficie del metal, lo que resulta en el aumento del rendimiento anticorrosivo del sustrato metálico. Los silanos son moléculas híbridas que contienen grupos alcoxi hidrolizables (es decir, grupos etoxi o metoxi), que después de la hidrólisis en presencia de agua pueden convertirse en grupos silanol hidrófilos (Si-OH) [16,17].

Los grupos Silano pueden interactuar con grupos de hidróxido de metal (Me-OH) existentes en el sustrato metálico a través de enlaces de hidrógeno. Durante la etapa de curado, la reacción de condensación tiene lugar en la interfase metal/revestimiento que da como resultado la formación de enlaces covalentes de metalo-siloxano (Me-O-Si) y posteriormente aumenta la adhesión de silanos a los sustratos metálicos. Los grupos Si-OH adicionales presentes en la estructura adsorbida forman cadenas de siloxano (Si-O-Si), lo que dificulta la penetración de los agentes agresivos hacia el sustrato metálico [18]. Sin embargo, estos recubrimientos no pueden ofrecer una protección contra la corrosión a largo plazo debido a la presencia de áreas con baja densidad de enlaces cruzados, microporos, y las microgrietas producidas por la evaporación del solvente en el proceso de formación de la película. Por lo tanto, estas áreas facilitan la difusión de agua y agentes corrosivos a la interfaz de recubrimiento/metal y son sitios preferenciales para el inicio de la reacción a la corrosión.

Para mitigar esto, se han venido realizado muchos esfuerzos para aumentar el efecto protector de los revestimientos a base de silano mediante la combinación de varios tipos de silanos junto con la adición de nanopartículas de barrera o inhibidores de corrosión orgánicos e inorgánicos [18]. A partir de lo planteado anteriormente, fue que se trazó como objetivo de este trabajo de investigación desarrollar un sistema de protección superhidrofóbico y anticorrosivo a partir de polifenoles de fuentes naturales (tanino de pino) incorporando materiales nanoestructurados de ZnO. Los resultados más relevantes de esta investigación se presentan en 4 capítulos que abarcan desde la síntesis y modificación superficial de los materiales nanoestructurados, siguiendo con el estudio de la reacción de polimerización de estos polifenoles empleado como polioliol con grupos isocianatos y los óxidos nanoestructurados, hasta finalizar con la evaluación del tanino como inhibidor de la corrosión incorporado dentro de una resina epóxica junto con las nanopartículas de óxido de zinc.

En el primer capítulo, se presenta el estudio de la reacción del acoplamiento de la molécula de 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) con las partículas de ZnO nanoestructuradas haciendo uso de varias técnicas entre ellas espectroscopía Raman. El acoplamiento fue estudiado siguiendo el cambio de las bandas producido por las vibraciones moleculares causadas por las interacciones químicas y superficiales que existen entre las APTES y las partículas de ZnO nanoestructuradas después de la funcionalización. La síntesis de las partículas nanoestructuradas de ZnO se realizó mediante el método físico de Descarga Continua de Arco en una Atmósfera Controlada (DARC-AC) y el método de Descomposición Carbotermal Asistido por Microondas (MATD), para obtener ZnO-NPs y ZnO-NWs respectivamente. Mientras tanto, la modificación o funcionalización se realizó por medio de un método químico con agitación y reflujo a temperatura ambiente. De forma similar, el material se caracterizó por FTIR, UV-Visible, TGA y XRD.

Seguidamente, en el segundo capítulo se presenta el estudio de la reacción de polimerización de un recubrimiento de poliuretano (PU) a partir de tanino de *Pinus radiata* como polioliol con dos tipos de isocianato, uno de naturaleza alifática (HDI), y otro aromático (MDI). De la misma forma, se estudia la reacción de polimerización de las nanopartículas de ZnO modificada superficialmente con el polímero de PU. Dentro de las técnicas de caracterización se emplearon FTIR para hacer seguimiento de la reacción de polimerización, TGA y DSC para determinar el grado de entrecruzamiento y propiedades térmicas como temperatura de degradación y transición vítrea respectivamente. De la misma manera, los taninos fueron caracterizado para determinar la capacidad antioxidante, fenoles totales y concentración de grupos hidroxilos. Una vez realizada la reacción de polimerización, en el siguiente capítulo se procedió con la formulación del recubrimiento superhidrofóbico y anticorrosivo de PU tomando como referencia la razón molar rNCO/OH (tanino/isocianato) que presentó mejores propiedades de película entre los taninos de pino con grupo isocianatos. El propósito de este nuevo recubrimiento es potenciar la protección frente a la corrosión, asimismo evaluar las propiedades de película del recubrimiento de PU.

La funcionalización fue necesario para mejorar la dispersión de nanopartículas en el recubrimiento y entre otras propiedades. Las evaluaciones de las propiedades anticorrosivas se realizaron empleando técnicas electroquímicas, de la misma forma se utilizaron técnicas estandarizadas para la evaluación de las propiedades de película, microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar la morfología de la película y goniometría para la medida de ángulo de contacto. Finalmente, en el último capítulo, se presenta la formulación de un recubrimiento epóxico multifuncional superhidrofóbico y anticorrosivo con inhibidores orgánicos (tanino de pino) y nanopartículas de óxido de zinc modificadas y sin modificar. Previo a esto, fue necesario evaluar el tanino como inhibidor en una solución de NaCl a distintas concentraciones empleando la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica para calcular la velocidad de corrosión. Esto permitiría determinar la capacidad inhibitoria del tanino. Para la caracterización se emplearon técnicas estandarizadas (evaluación de las propiedades mecánicas de película), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) como técnica para el estudio de las propiedades anticorrosivas, goniometría para determinar el ángulo de contacto y Sonda Kelvin (SKP) para estudiar la delaminación de la película con el sustrato.



### 1.1. Hipótesis de Trabajo:

- Los polifenoles de origen natural de alto y de bajo peso molecular son polimerizables con grupos isocianatos formando una red tridimensional impermeable, la cual combinada con nanoestructuras de óxido de zinc genera una estructura unitaria con propiedades superhidrofóbicas.
- El efecto antioxidante de los polifenoles extraídos de productos naturales (*Pinus radiata*) previene la corrosión electroquímica del acero al carbono ASTM A36, cuando son usados en la formulación de recubrimiento de un sistema de pintura.

### 1.2. Objetivo general:

Desarrollar un sistema de protección superhidrofóbico y anticorrosivo a partir de polifenoles extraído de fuentes naturales polimerizado con grupos isocianatos y materiales nanoestructurados de óxido de zinc funcionalizados, para potenciar la protección de acero al carbono frente a la corrosión.

### 1.3. Objetivos específicos

- Sintetizar, funcionalizar y caracterizar morfológica y estructuralmente las nanoestructuras de óxido de zinc con alquisilanos.
- Desarrollar la reacción de polimerización de los polifenoles con los dos tipos de isocianatos (aromáticos y alifáticos).
- Formular y caracterizar la capa intermedia del recubrimiento de poliuretano a partir de la mejor reacción de polimerización polifenol/isocianato incorporando los materiales nanoestructurados de óxido de zinc funcionalizados.
- Evaluar las propiedades mecánicas, propiedades de hidrofobicidad y las propiedades anticorrosivas de la capa intermedia del recubrimiento de poliuretano por medio de técnicas electroquímicas, corrosión acelerada, goniometría y estándares normalizados.
- Evaluar el desempeño como inhibidor del tanino de *Pinus radiata* en solución e incorporado en una formulación de un recubrimiento epóxico.

- Evaluar las propiedades mecánicas, propiedades de hidrofobicidad y las propiedades anticorrosivas del recubrimiento epoxi con inhibidores orgánicos de tanino de *Pinus radiata* y materiales nanoestructurados de ZnO por medio de técnicas electroquímicas, corrosión acelerada, goniometría y estándares normalizados.



## 2. CAPÍTULO II: SÍNTESIS FÍSICA DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE ZnO Y FUNCIONALIZACIÓN CON GRUPOS ORGANOSILANOS.

### 2.1. Marco teórico y estado del arte.

Los nanomateriales han despertado un gran interés debido a su notable desempeño en campos como la electrónica, óptica y fotónica. Estos se clasifican básicamente en tres grupos: 0-dimensional, 1-dimensional y 2-dimensional. Las nanoestructuras 0-dimensionales, denominados puntos cuánticos o nanopartículas con una relación de aspecto cercana a la unidad, se han utilizado ampliamente en aplicaciones biológicas [1, 2]. Los nanomateriales bidimensionales, como las películas delgadas, también se han utilizado ampliamente como recubrimientos ópticos, protección contra la corrosión y dispositivos de película delgada semiconductoras. De igual manera, las nanoestructuras unidimensionales (1D), como nanoalambres y nanotubos, han sido de gran interés tanto en investigación académica como en aplicaciones industriales debido a su potencial uso como refuerzos para otras estructuras, principalmente como carga en matrices poliméricas en el desarrollo de nanocompuestos [19]. También desempeñan un papel importante como interconexiones y unidades funcionales en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, electroquímicos y electromecánicos [19–21].

Uno de los materiales más utilizados para el estudio de la síntesis de materiales nanoestructurados es el óxido de zinc (ZnO). Este material tiene potencial como material transductor para aplicaciones de detección química y biológica, tiene una superficie muy reactiva; es biocompatible y químicamente estable; muestra fotoluminiscencia intensa a temperatura ambiente bajo irradiación con láser [21]. ZnO es un semiconductor de banda ancha II, muy conocido, con una banda prohibida de 3.37 eV y una gran energía de unión excitónica de 60 meV, que permite una emisión excitónica eficiente incluso a temperatura ambiente [22,23]. Debido a sus propiedades únicas, los investigadores han estudiado sus posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [24], emisores de campo [25], celdas solares [6] y sensores [26].

Este material, cristaliza en dos formas principales, wurtzita hexagonal y blende cúbico. En condiciones generales, ZnO exhibe una estructura de wurtzita hexagonal. La naturaleza cristalina de ZnO podría indexarse a estructuras conocidas de ZnO hexagonal, con  $a = 0.32498$  nm,  $b = 0.32498$  nm, y  $c = 5.2066$  nm. La relación de  $c/a$  de aproximadamente 1.60 es cercana al valor ideal para una celda hexagonal  $c/a = 1.633$  [20]. La estructura de ZnO podría describirse como una serie de planos alternados compuestos por  $O^{2-}$  y  $Zn^{2+}$  coordinados transitoriamente de manera alterna a lo largo del eje  $c$  (Figura 2.1 (a)). El  $O^{2-}$  y el  $Zn^{2+}$  forman una unidad tetraédrica, y toda la estructura carece de simetría central (Figura 2.1 (b)) [27,28].



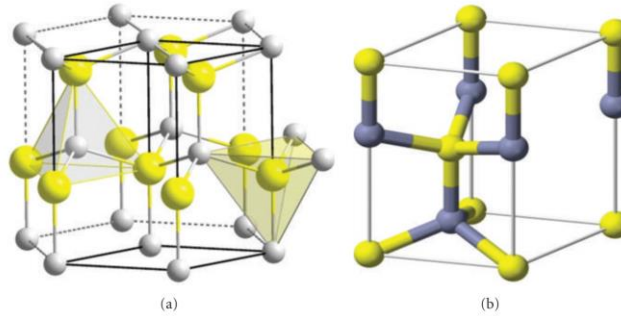


Figura 2.1: Estructura de ZnO: (a) modelo de estructura de wurtzita; (b) celda de la unidad wurtzite [27].

Debido a sus interesantes propiedades, el óxido de zinc ha sido objeto de estudio por muchos investigadores. Esto ha llevado al desarrollo de una gran variedad de técnicas para sintetizar el compuesto dentro de las cuales se incluye la evaporación térmica, la deposición electroquímica, métodos químicos, sol-gel, síntesis hidrotérmica, etc. [19,20,27,29]. Sin embargo, estos métodos para producir nanoestructuras de ZnO (1D) requieren un control estricto del proceso sintético y procedimientos complicados. De lo contrario, los productos a menudo están contaminados y es difícil y costoso purificarlos. Algunos métodos de síntesis requieren altas temperaturas, lo que resulta en altos gastos de energía; además, el uso de precursores, catalizadores y algunos reactivos en la síntesis puede causar la contaminación del producto final por la interacción de estos con la superficie de la nanoestructura de ZnO. Esta contaminación afecta sustancialmente las propiedades físicas y químicas de los productos de ZnO [30–33].

Es bien sabido que la síntesis de nanoestructuras sigue siendo uno de los problemas actuales en nanotecnología y que este problema se aborda a través de dos enfoques de investigación: i) nuevos métodos de síntesis y ii) síntesis masiva de nanoestructuras. Desafortunadamente, los métodos que funcionan en el laboratorio no siempre se pueden aplicar a escala industrial, donde es importante que el proceso sea económicamente efectivo, de alto rendimiento y simple de implementar. El interés en las nanopartículas de metal puras ha aumentado significativamente en los últimos años, así como su número de aplicaciones. La creciente demanda de la industria de partículas metálicas desafía a los científicos e ingenieros de todo el mundo a desarrollar procesos que sean fácilmente escalables y produzcan un producto con la pureza adecuada [20,28,34–36].

Uno de los primeros procesos empleados para la síntesis de nanopartículas es el proceso mecano-químico, este es un método barato y simple para obtener nanopartículas a gran escala. Implica una molienda en seco de alta energía, que inicia una reacción a través de impactos de polvo de bola en un molino de bolas a baja temperatura. Se agrega un diluyente al sistema en forma de un sólido (generalmente NaCl), que actúa como un medio de reacción y separa las nanopartículas que se forman. Una dificultad fundamental en este método es la molienda uniforme del polvo y la reducción de los granos al tamaño requerido, que disminuye al aumentar el tiempo

y la energía de la molienda. Desafortunadamente, un tiempo de molienda más largo conduce a una mayor cantidad de impurezas. Las ventajas de este método son los bajos costos de producción, los pequeños tamaños de partículas y la limitada tendencia de las partículas a aglomerarse, así como la alta homogeneidad de la estructura cristalina y la morfología [19,34].

Otro de los métodos empleados para la obtención de ZnO es la precipitación controlada, este método implica la reducción rápida y espontánea de una solución de sal de zinc usando un agente reductor, para limitar el crecimiento de partículas con dimensiones específicas, seguido de la precipitación de un precursor de ZnO de la solución. Posteriormente, este precursor se somete a tratamiento térmico, seguido de molienda para eliminar las impurezas. Es muy difícil descomponer los aglomerados que se forman, por lo que los polvos calcinados tienen un alto nivel de aglomeración de partículas. El proceso de precipitación se controla mediante parámetros como el pH, la temperatura y el tiempo de precipitación [34].

Algunos métodos húmedos como el sol-gel e hidrotermal se han implementado para la síntesis de nanopartículas de diferentes metales u óxidos. El interés de estos métodos radica en la simplicidad del proceso, bajo costo, fiabilidad, repetibilidad y condiciones de síntesis relativamente fáciles [37,38]. Para el método hidrotermal, la síntesis tiene lugar en un autoclave, donde la mezcla de sustratos se calienta gradualmente a una temperatura de 100-300 °C y se deja durante varios días. Como resultado del calentamiento seguido de enfriamiento, se forman núcleos de cristal, que luego crecen. Este proceso tiene muchas ventajas, incluida la posibilidad de llevar a cabo la síntesis a bajas temperaturas, las diversas formas y dimensiones de los cristales resultantes, el alto grado de cristalinidad del producto y la alta pureza del material obtenido [39].

Es sabido que, una de las limitantes que tienen los métodos de síntesis de nanomateriales vía húmedos (síntesis químicas) mencionados anteriormente, es que los residuos y subproductos de reacción interaccionan con la superficie del óxido metálico, desde sus etapas iniciales de crecimiento y nucleación, esto limita mucho el uso de estos materiales por ejemplo en desarrollo de dispositivos eléctricos. Ahora, si se pretende funcionalizar dicha superficie a la molécula que se va a anclar, esta no encontrará suficiente espacio disponible para enlazarse. Es por esta razón, que los métodos físicos son más provechosos que los químicos. En esta investigación se usaron dos métodos de síntesis físicos novedosos para obtener diferentes formas de nanoestructuras. Uno de ellos es el método síntesis continua en cual solo se utiliza gas de alta pureza y alambres de Zn al 99.99% [40], el segundo es un método de síntesis carbotermal asistido por microondas, en el cual se emplea nitrato de zinc y un material precursor de grafito [30]. Estos métodos físicos hacen que la superficie de estos óxidos no estén pasivados ya que no hay subproductos del proceso de síntesis, lo que permite a su vez la interacción directa con moléculas para ser funcionalizadas. El éxito de la reacción de funcionalización va a depender también de la pureza del producto final [41]. A continuación, se presenta las principales características y ventajas de cada uno de estos dos métodos físicos empleados para esta investigación.

### **2.1.1. Técnicas de síntesis por descomposición carbotermal asistida por microondas (MATD).**

La síntesis asistida por microondas de óxidos inorgánicos se puede realizar mediante varias metodologías alternativas: ya sea por irradiación directa de una mezcla de los reactivos precursores sólidos, o combinación de microondas con otros procedimientos tales como el sol-gel e hidrotermal. Las reacciones de combustión para la síntesis de materiales de óxido generalmente implican la mezcla de nitratos metálicos y un combustible sólido (urea, glicina, sacarosa, grafito) en cantidades adecuadas, donde el último proporciona la energía necesaria para encender la reacción (exotérmica). El encendido se puede realizar a partir de la energía proporcionada en forma de microondas [30,36,42].

El término "Síntesis de microondas en estado sólido" se refiere a la irradiación de microondas de precursores sólidos. El procedimiento sintético consiste en mezclar los precursores y empaquetarlos en un sedimento, que luego se deposita en un crisol adecuado (generalmente porcelana, alúmina o SiC) y se coloca en un horno de microondas multimodal convencional. La parte más importante de un horno de microondas es el magnetrón, que genera la radiación de microondas. Esta generación de energía en forma de electrones se emite desde el cátodo del magnetrón moviéndose a lo largo de una trayectoria en espiral, inducida por el campo magnético, hacia el ánodo [43]. La frecuencia de microondas generada en el ánodo es captada y transmitida a la cavidad del microonda, la cual refleja la energía por las paredes aumentando la absorbancia en la muestra que se irradia en el material y que puede absorberse parcialmente en cada paso. Sin embargo, el método se ha aplicado a una amplia gama de materiales durante los últimos años [43].

Algunos autores han reportado la síntesis de nanoalambres (NWs) de Pb (núcleo)/ZnO (coraza) mediante un método simple y novedoso de transporte de vapor y condensación en un paso mediante la descomposición asistida por microondas. La síntesis se realizó usando un horno convencional a 1000 W. El proceso de síntesis utilizado en este estudio para la preparación de Pb (núcleo)/ZnO (coraza) -NWs es simple, de bajo costo, y se realizó en estado sólido en ausencia de reactivos químicos y sin molécula precursora de crecimiento preferencial. Además, el tiempo de reacción no excedió más de 5 minutos y fue suficiente para completar la reacción del material y del grafito añadido al sistema de reacción, el cual debía realizar la descomposición reductora del material de partida y facilitar la evaporación del material. La efectividad de la técnica utilizada para obtener el Pb (núcleo)/ZnO (coraza) -NW se evidencia por el gran porcentaje de NWs que se observaron. Además, la tasa de conversión fue superior al 90% y la pérdida de material solo se debe a los procesos de recogida y limpieza del material en la cámara de condensación. El análisis HRTEM reveló que el producto consiste en una estructura cúbica Pb (núcleo) con estructura cristalina fcc que crece preferentemente en la dirección [111] y una wurtzita hexagonal para ZnO (coraza) que crece en la dirección [001]. La longitud del NWs fue superior a 5  $\mu\text{m}$  y un análisis estadístico determinó que los diámetros del núcleo fueron  $21 \pm 3$  y  $4 \pm 1$  nm, respectivamente [44].

Otras investigaciones han reportado un nuevo método para obtener nanoclavos de óxido de zinc (ZnO-NNs) mediante deposición de vapor químico asistido por plasma de microondas (MAP-CVD). Esta técnica es una modificación del procedimiento original para obtener nanoalambres de Pb (núcleo)/ ZnO (coraza) por descomposición térmica asistida por microondas previamente informada. La presencia de una descarga eléctrica (en forma de plasma) dentro del reactor permite que las moléculas de gas se exciten a estados de energía más altos, aumentando así la velocidad de reacción. Generalmente, estas descargas se producen a una corriente de alta frecuencia para aumentar la eficiencia del proceso de deposición. Por lo tanto, es posible trabajar a diferentes frecuencias dentro del rango de radiofrecuencia y microondas. La frecuencia de excitación de la descarga fue de 2.45 GHz, que es una frecuencia adecuada para disociar moléculas de gas. En este sistema asistido por plasma de microonda, la presión de trabajo era  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  torr. En el dispositivo, no fue posible polarizar los sustratos por algún potencial para atraer iones positivos o negativos del plasma de descarga y aumentar la energía de los átomos que se van a depositar [31].

Como se ha mencionado anteriormente, La síntesis asistida por microondas de óxidos inorgánicos se puede realizar mediante varias metodologías alternativas. Varios estudios han demostrado que el uso de reactores de microondas en los procesos de síntesis hidrotérmica brinda beneficios significativos. Las microondas permiten calentar las soluciones a partir de las cuales se obtienen los productos de síntesis, al tiempo que evitan la pérdida de energía al calentar todo el recipiente. Muchas síntesis químicas proceden con mayor velocidad y rendimiento cuando se utilizan microondas que en el caso de los métodos tradicionales. El uso de un reactor de microondas hizo posible acortar el tiempo de reacción, y también la producción de producto más puro. Aunque el método hidrotermal es versátil, uno de los principales inconvenientes es la cinética lenta de solución/cristalización a cualquier temperatura dada. Es por eso, que para acelerar la cinética de solución/cristalización, se pueden usar microondas para calentar la solución, debido al excelente acoplamiento del microondas a las moléculas de agua en la solución. Además de los parámetros característicos de microondas de potencia y tiempo, el método de síntesis hidrotérmica asistida por microondas implica parámetros adicionales tales como el pH de la solución, la temperatura de reacción y la presión.

Cabe recordar que unos de los métodos de síntesis que se empleó para el desarrollo de esta investigación para producir ZnO-NWs fue el de síntesis por descomposición térmica asistida por microondas (MATD), este método como se ha detallado anteriormente se basa en la descomposición térmica del ZnO comercial en presencia de grafito, asistido por radiación de microondas. Esta técnica tiene la ventaja de separar el producto de reacción de los subproductos y residuos del proceso de síntesis; adicionalmente, como no se usan precursores de crecimiento preferenciales, la superficie de la nanoestructura no se altera y conserva sus propiedades físicas y químicas. Un beneficio adicional es que la gran fracción del producto obtenido es solo en forma de NWs: las mezclas con nanopartículas u otras nanoestructuras no se producen de manera significativa [30,36,42].

### **2.1.2. Síntesis de nanopartículas metálicas por descarga de arco en atmósfera controlada (DARC-AC).**

La descarga continua de arco en atmósfera controlada (DARC-AC) es una técnica continua de deposición física de vapor, en la que un alambre delgado utilizado como precursor metálico se vaporiza mediante una fuerte descarga de arco eléctrico. En el proceso, el cable metálico se alimenta al sistema a velocidad constante. Debido a la alta corriente que pasa a través del cable, se produce un arco continuo. Como resultado, el precursor metálico se transforma en una nube de vapor sobrecalentado, que se expande, colisiona con las moléculas de la atmósfera y se enfría para producir una nucleación homogénea de las nanopartículas. La descarga de arco ocurre cuando una corriente alta aplicada entre dos electrodos forma un plasma entre ellos. El plasma, un gas altamente ionizado, se forma cuando la energía dada por la corriente es lo suficientemente alta como para ionizar y disociar los átomos de gas (o moléculas). La cantidad de energía depende principalmente del gas y su energía de ionización (también energía de disociación para gases moleculares). Pero también importan otros factores como la distancia de separación, la forma y el material (trabajo de emisión) de los electrodos [45].

Son varias las publicaciones que se encuentran en la bibliografía relacionada a la síntesis de nanopartículas empleando esta técnica. Trabajos realizados por Mahoney et al., muestran el desarrollado un proceso de arco transferido que sintetiza nanopartículas de metales, óxidos metálicos, nitruros o carburos. La evaporación del material se realiza por evaporación de arco, que se enciende por contacto de los electrodos y separados en un espacio de arco de aproximadamente 0.5 cm. Ellos reportaron que la tasa de evaporación la cual se define como la cantidad másica de material por tiempo, que se administra en el proceso de formación (en la fase gaseosa) y que puede controlarse mediante la corriente aplicada (10 A - 70 A), que por otro lado afecta la tensión (8 V - 13 V) y por lo tanto la entrada de energía. Dependiendo del caudal de gas en la región de arco y enfriamiento, se han logrado tamaños de partícula de 1 a 100 nm. Chen et al. han presentado una fuente de plasma de mini arco simple y versátil para la síntesis de nanocristales. El arco se enciende por contacto entre un cátodo de tungsteno y un ánodo de crisol de grafito a través de un soldador TIG comercial. Debido al diseño del crisol, los parámetros del arco (potencia, etc.) son independientes del material de alimentación.

En otras investigaciones, Henning et al. [46] han descrito un método de arco transferido para la producción de polvo ultrafino de cualquier material conductor, como metales, aleaciones, etc. Lograron un proceso con altas tasas de evaporación (0.5 kg/h) para sintetizar partículas puras en su mayoría de 1  $\mu\text{m}$ . Si bien no se menciona la tasa de producción de partículas, se desarrolla un novedoso proceso de enfriamiento para controlar el crecimiento de partículas, reducir las pérdidas de partículas y aumentar la eficiencia de producción. Wei et al. [47] han generado nanopartículas de cobre mediante un proceso de arco transferido, que muestra alta pureza, una sola fase y forma esférica. Haidar [48] utilizó un arco transferido para producir nanopartículas de óxido de aluminio y aluminio en un sistema de baja presión. Cole et al. [49] han sintetizado nanopartículas de oro y óxido de zinc mediante descarga de arco para construir nanoestructuras tridimensionales.



Asimismo, en investigaciones realizadas por Lim et al. [50], pudieron demostrar que la eliminación de impurezas en el cobre por fusión de arco de plasma mejora cuando se agrega 20% en volumen de hidrógeno o argón. En otros estudios se han realizado modelos matemáticos para estudiar la influencia de diferentes gases en arcos eléctricos de alta intensidad.

### **2.1.3. Funcionalización de óxidos de zinc nanoestructurados con grupos organosilano.**

La modificación superficial de óxidos metálicos con alquilsilanos se ha convertido en uno de los métodos más comúnmente usados para preparar monocapas producto de las reacciones de acoplamiento que se logran con superficies portadoras de OH y que tienen usos o aplicaciones en áreas muy diversas [51]. La principal ventaja se debe a la rápida formación de enlaces covalentes entre el sustrato y el grupo de anclaje. Este enlace covalente permite la estabilización de la monocapa y también hace que exista una fácil modificación química adicional sin comprometer la integridad de la película superficial que se forma. Se han investigado en detalle las propiedades de estas películas, es decir, la composición química, el espesor, la orientación y el orden lateral de las cadenas alquílicas sobre una amplia gama de superficies, tales como sílice, óxido de aluminio y óxido de zinc [52].

Para la modificación de la superficie con silanos se pueden usar dos enfoques: reacciones en solución o en la fase de vapor. En las reacciones en fase de solución, típicamente a temperatura ambiente, los factores críticos son la viscosidad y la polaridad del disolvente y la cantidad de agua en el medio líquido para hidrolizar las moléculas de silano. Para la modificación de la fase de vapor, la superficie generalmente se expone a un silano durante varias horas o días a temperaturas elevadas (50-120 °C). Se forman monocapas más densas (es decir, más compactas) en condiciones de fase de vapor que en condiciones de fase de solución. A pesar de la extensa investigación dedicada a este campo, las monocapas de silano uniformes todavía son difíciles de obtener [53].

Un análisis de los extensos datos bibliográficos conduce al siguiente mecanismo de tres pasos para la formación de monocapas a partir de silanos de tipo  $RSiX_3$  ( $X = Cl, OCH_3$ ). En el primer paso, los organosilanos se hidrolizan mediante moléculas de agua que ya están adsorbidas en la superficie del óxido polar, para crear el correspondiente hidroxisilano (típicamente  $RSi(OH)_3$ ). En el segundo paso, tiene lugar un amplio orden lateral: estos hidroxisilanos están unidos por enlaces de hidrógeno a la superficie del óxido polar, pero aún son capaces de moverse lateralmente a través de la superficie. Esto produce agregación impulsada por fuerzas atractivas tales como las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas de hidrocarburos colgantes, las interacciones dipolo-dipolo y de enlace de hidrógeno. Una vez agregadas, estas moléculas monoméricas se vuelven significativamente menos móviles. Finalmente, se produce condensación entre los grupos Si-OH para formar enlaces Si-O-Si, no solo con los grupos -OH de superficie, sino también con los grupos silanol vecinos. De esta manera, se forma una red reticulada entre los silanos que también contiene muchos enlaces covalentes con el sustrato subyacente tal como se muestra en la Figura 2.2. [53].

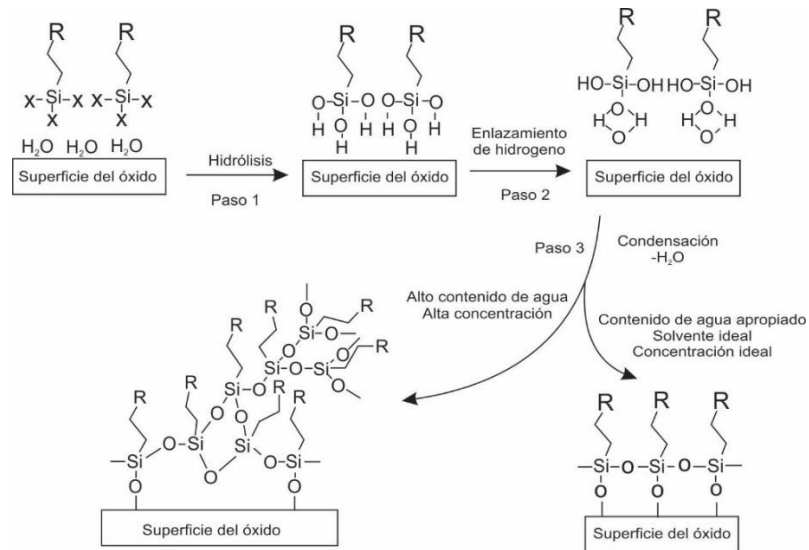


Figura 2.2: Mecanismo de tres pasos para la formación de monocapa por silanos en superficies con OH [53].

La hidrólisis inicial de los enlaces Si-Cl o Si-OR genera el hidroxisilano que hace posible el autoensamblaje. Este paso es probablemente el más crítico y controla la calidad final y la morfología de las monocapas autoensambladas. Las dificultades con frecuencia experimentadas en la fabricación reproducible de monocapas de alta calidad se refieren a esta etapa, ya que la hidrólisis incompleta o la hidrólisis excesiva dan como resultado monocapas incompletas o formación de polisiloxanos en la superficie, respectivamente. Esto también significa que las superficies que no contienen moléculas de agua adsorbidas reaccionan mal, como los óxidos metálicos sin grupos -OH, o silicio, carbono y polímeros orgánicos, lo que explica su posición en la escala de reactividad del silano [53].

Algunos organosilanos aminofuncionales tales como el 3-amino-propiltrietoxisilano (APTES), tiene amplias aplicaciones como modificador de superficie, agentes de acoplamiento y aditivos que se deben principalmente a la bifuncionalidad de APTES, puesto que este posee dos grupos funcionales reactivos, un grupo aminopropilo y grupos etoxi que pueden interactuar con una superficie o con moléculas circundantes [54]. Estas moléculas pueden extender un grupo funcional reactivo a la periferia de la nanoestructura con el propósito de hacer reacciones químicas, como se ha visto en trabajos recientes realizados por S. Mallakpour y M. Madani [55], en los cuales prepararon un nanocompuestos de poli(amida-imida)/ZnO con nanopartículas de ZnO modificadas. Para este propósito y lograr una interacción química con las moléculas del polímero matriz, la superficie de las nanopartículas de ZnO se modificó con  $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano como agente de acoplamiento. Ellos investigaron el efecto de la degradación de la superficie sobre la dispersión de nanopartículas, la estabilidad térmica y las propiedades de absorción UV de los nanocompuestos obtenidos. Como resultado obtuvieron que la adición de nanopartículas de ZnO mejoraron la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

Otros estudios mostraron que la modificación de la superficie con agentes de acoplamiento de silano proporciona una capa delgada sobre la superficie del ZnO [56–58]. Además de que los tipos y cantidades de agentes de acoplamiento de silano influyen en las propiedades de los nanocompuestos, tales como morfología, procesabilidad, propiedades mecánicas y de barrera [59]. Igualmente, otros estudios han mostrado que debido a la pobre dispersión de nanopartículas en la matriz polimérica y a las pobres interacciones entre las nanopartículas y el polímero o recubrimientos, se han utilizado agentes de acoplamiento de silano como APTES, 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), etc. para modificar la superficie de las nanopartículas [60–62].

Actualmente se sigue trabajando usando alquilsilanos, pero se presentan algunos inconvenientes en el proceso de síntesis, tales como determinar con exactitud o aproximadamente la cantidad de molécula que se ancló covalentemente a la superficie del óxido, tampoco se sabe con certeza si esta interacción es igual en todas las direcciones del cristal, por lo que pueden dar lugar a diferentes tipos de fuerzas de enlaces, junto con esto, tampoco se logra diferencias cual es el mecanismo de anclaje a la superficie. Algunos autores han reportado que el proceso de anclaje de moléculas de organosilano tienen dos procesos: uno que es hidrolisis y otro de condensación, esta última tiene que ver con la interacción de tres enlaces O-Si con la superficie metálica y como subproducto el alcohol correspondiente a los grupos alquílicos enlazados al Silicio. Sin embargo, esta interacción produce una fuerte tensión e impedimento estérico que no lo hace del todo estable. Algunos autores como N. Nahar Rabin, et.al. [63] y O. Paquet, et al. [64], reportaron mecanismos de funcionalización como los descritos anteriormente. Estos autores avalan su mecanismo de interacción por medio de medidas espectroscópicas, sin embargo, los análisis no dan certeza de un mecanismo de anclaje a través de los enlaces O-Si. Esto es de gran importancia ya que si se lograra funcionalizar y cuantificar el grupo enlazado a una superficie de metales u óxidos metálicos como es el caso de ZnO, se podrían mejorar la dispersión de las nanoestructuras homogéneamente en diferentes solventes, así como la química superficial del segundo grupo reactivo, además se podrían emplear para diferentes aplicaciones como sensores, actuadores, tintas semiconductoras, asimismo, como material para nuevas aplicaciones en el desarrollo de recubrimientos funcionales que potencien la protección contra la corrosión [60].

Además, los desarrollos tecnológicos en la espectroscopía Raman han convertido esta técnica en una poderosa herramienta para estudiar semiconductores debido a las propiedades ópticas y simétricas relacionadas con los tamaños de cristal y la buena potencia de baja densidad de flujo asociada con la fuente de luz en el límite clásico de Raman [65]. También es una herramienta útil para estudiar o controlar las reacciones de modificación de la superficie del organosilano con óxidos inorgánicos. Por esta razón, en esta investigación se estudió la reacción del acoplamiento de moléculas de APTES con las partículas de ZnO nanoestructuradas haciendo uso de varias técnicas entre ellas espectroscopía Raman. El acoplamiento fue estudiado siguiendo el cambio de las bandas producido por las vibraciones moleculares causadas por las interacciones químicas y superficiales que existen entre APTES y las partículas de ZnO nanoestructuradas después de la funcionalización. De forma similar, se utilizaron



otras técnicas de caracterización química para verificar la reacción de modificación de la superficie y para estimar una aproximación cuantitativa de la cantidad de agente silano anclado a la superficie de las nanopartículas. La síntesis de las partículas nanoestructuradas de ZnO se realizó mediante el método físico de descarga continua de arco en una atmósfera controlada (DARC-AC) y el método de descomposición termal asistido por microondas (MATD), para obtener ZnO-NPs y ZnO-NWs respectivamente [30,41]. Mientras tanto, la modificación o funcionalización se realizó por medio de un método químico con agitación y reflujo a temperatura ambiente. Finalmente, a través de la espectroscopía Raman, fue posible diferenciar diferentes interacciones, que aquellas reportadas previamente. Estos estudios fueron corroborados con TGA, una técnica capaz de estimar la cantidad de agente de acoplamiento anclado en la superficie de ZnO-NP. De forma similar, el material se caracterizó por FTIR, UV-Visible y XRD. Cabe decir que esta primera parte de este trabajo de investigación es la base para el desarrollo de los siguientes capítulos en los que se busca incorporar estos materiales nanoestructurados funcionalizados en un recubrimiento para conferir propiedades como hidrofobicidad y potenciar la protección de sustratos metálicos frente a la corrosión. Puesto que las mejoras en las propiedades de película, así como la dispersión en el recubrimiento, la adherencia y entre otras propiedades, se debe a la interacción química con la matriz polimérica (pintura) [62].

## 2.2. Metodología.

### 2.2.1. Materiales y reactivos.

Los materiales que se utilizaron como materia prima para la síntesis de las nanopartículas de ZnO (ZnO-NPs) por el método físico de descarga de arco en atmósfera controlada (DARC-AC) fueron alambres de Zn de alta pureza (99.99%) suministrado por Sulzer (Winterthur, Suiza) de 2 mm de diámetro y oxígeno. Para la funcionalización de las nanopartículas de ZnO (func-ZnO-NPs) fueron empleados 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) suministrado por Sigma Aldrich, tolueno y etanol grado analítico suministrado por Merck. Por otro lado, los materiales utilizados para la síntesis de los nanoalambres de ZnO (ZnO-NWs) por el método físico de descomposición termal asistida por microondas (MATD) fueron nitrato de zinc y grafito. En la Figura 2.3 se muestra la fórmula estructural del silano utilizado para la funcionalización del material nanoestructurado de ZnO.

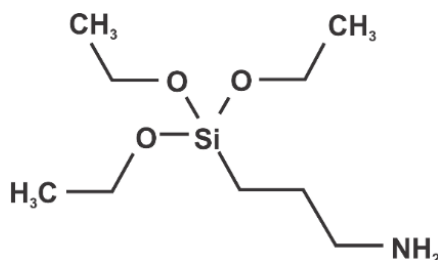


Figura 2.3: Fórmula estructural del alcoxisilano utilizado en este trabajo. 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). Fuente: Elaboración propia.

### 2.2.2. Síntesis de material nanoestructurado de ZnO.

Todos los reactivos utilizados en la reacción fueron de grado analítico. El método de síntesis de los nanoalambres utilizado fue descomposición térmica asistida por microondas (MATD). Este proceso consiste en un reactor con forma de reloj de arena dentro de un horno microondas convencional (Figura 2.4). El reactor tiene contenedores internos y externos, ambos hechos de cuarzo y con una capacidad de 1.0 L. Están conectados por un tubo de cuarzo de 20 cm de diámetro. El contenedor externo tiene una tapa extraíble para recoger el material sintetizado, y se introduce un flujo de oxígeno de 5 sccm a la reacción a través del fondo del contenedor interno (también se puede usar aire). El material de partida utilizado para la síntesis fue ZnO 99.99% comprado a Sigma-Aldrich (también se puede usar grado no analítico de óxido de zinc, y se obtienen los mismos resultados). Para una reacción típica, se colocó un recipiente de cerámica con material precursor de ZnO (1.0 g) mezclado homogéneamente con grafito (2.0 g) en el centro del dispositivo MATD. La mezcla se colocó en un horno durante 2 h a 100°C para eliminar la humedad del material. Después de insertar la muestra en el centro del microondas, se cubre con el recipiente interno y comienza el flujo de oxígeno. El tiempo de reacción máximo fue de 3 min, y el niveles de potencia de reacción utilizado fue de 1200 W. El recipiente con el material precursor se coloca en una placa de cerámica fijada en el mismo lugar en el horno, la muestra no gira durante el proceso de síntesis. Después de la reacción, se recogieron cuatro muestras (M1-M4) de diferentes zonas del reactor como se muestra en la Figura 2.4 para su posterior caracterización.

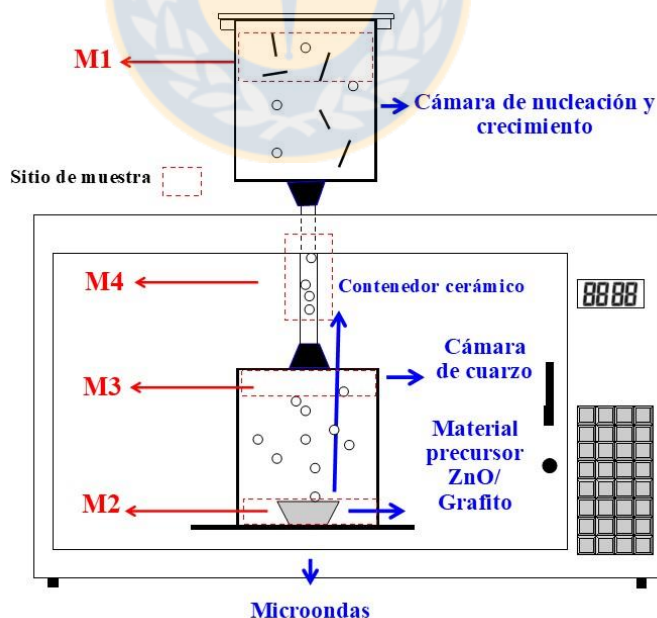


Figura 2.4: Imagen del sistema de descomposición térmica asistida por microondas (MATD), utilizado para la síntesis de ZnO-NWs. El M1-M4 corresponde a diferentes lugares donde se recolectaron muestras para su caracterización y análisis. Fuente: Elaboración propia.

Para la síntesis de las nanopartículas por el método de descarga de arco en atmosfera controlada (DARC-AC) se utilizó el dispositivo que se muestra en la Figura 2.5, este dispositivo consta de 3 partes: una zona de alimentación donde está el alambre precursor y los gases, una zona de reacción donde se realiza la descarga de arco y por último una cámara de nucleación y acumulación donde se deposita el producto final. La síntesis por DARC-AC utiliza alambres de Zn de alta pureza (99.99%) suministrado por Sulzer (Winterthur, Suiza), en presencia de oxígeno que se usa como un gas transportador y oxidante. Una típica reacción para la producción de ZnO-NPs consistió en usar un flujo de O<sub>2</sub> de 50 sccm, velocidades de alambre precursor de 1.5 cm/s, ángulo de contacto de los electrodos de 45° y el voltaje de reacción fue de 220 V. La reacción se realizó por pulsos para evitar el sobrecalentamiento del reactor y el tiempo de nucleación, crecimiento y relajación fue de 60 minutos. Las nanopartículas son recolectadas en la cámara de acumulación que se encuentra en atmosfera inerte [40].

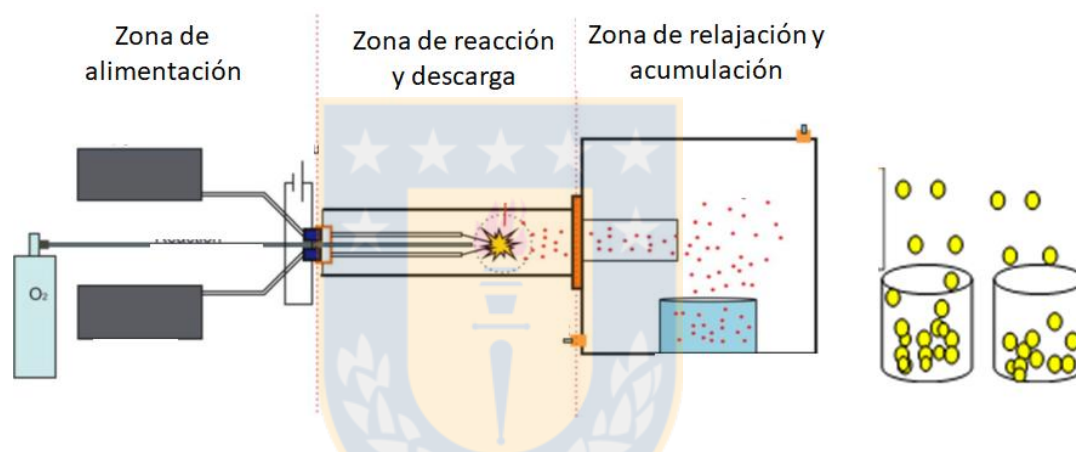


Figura 2.5: Esquema del proceso de síntesis para obtener ZnO-NPs por descarga de arco en atmósfera controlada (DARC-AC). El sistema consta de 3 zonas: la alimentación, la descarga y la acumulación. Fuente: Elaboración propia.

### 2.2.3. Funcionalización Superficial de las nanoestructuras de ZnO.

La introducción de grupos reactivo de silano sobre la superficie de las nanoestructuras de ZnO se consiguió mediante la reacción de acoplamiento de APTES y grupos hidroxilo de la superficie de ZnO, 2 g de polvo de ZnO-NPs y ZnO-NWs y 80 mL de tolueno se añadieron a un matraz de fondo redondo y se agitó a temperatura ambiente usando un agitador magnético. Después de 5 min, la suspensión se trató en un baño de ultrasonidos durante 10 min. Se añadió 1 g de APTES a la suspensión y se agitó a temperatura ambiente. Después de obtener una dispersión transparente, la mezcla se sometió a reflujo continuo durante 24 horas. Los disolventes en la dispersión se evaporaron usando un evaporador de rotación. Después de eso, el polvo de ZnO modificado con APTES se lavaron para eliminar las moléculas de APTES sin reaccionar con etanol (tres veces). El polvo se secó a 80°C durante 12 h [66,67].

## **2.2.4. Ensayos y Caracterización.**

### **Difracción de Rayos X (DRX).**

Los espectros de difracción de rayos X se tomaron en el difractómetro Bruker Endeavor modelo D4/MAX-B. El difractómetro se operó a 20 mA y 40 kV con lámpara catódica de cobre ( $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ). El barrido de  $2\Theta$  fue de  $4^\circ$  a  $80^\circ$  con paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de conteo de 1s.

### **Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).**

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se realizó en un microscopio analítico con corrección de aberración de la sonda JEM-ARM200F con una resolución de 0.08 nm. La difracción de electrones del área seleccionada se realizó en un JEOL 2010F que funciona a 200 kV (resolución de punto de 0.19 nm). La microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de ultra alta resolución FEG Hitachi S-5500 (0.4 nm a 30 kV) con un detector Duo-STEM BF/DF y en un FEI-Nanonova 100 FESEM. La muestra se preparó colocando una gota de una suspensión diluida de nanopartículas en una rejilla de cobre de malla 300 con recubrimiento de carbono. Se efectuó el análisis elemental de las partículas mediante el patrón de difracción.

### **Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)**

El espectro FTIR del material modificado se registró usando un espectrómetro infrarrojo marca Perkin-Elmer 1720x usando pastilla de KBr. Cada espectro se obtuvo por exploraciones consecutivas con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  dentro de la gama de intervalo  $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Espectroscopia Raman**

El análisis vibracional fue adquirido a través de espectroscopia Raman usando un microscopio confocal de alta resolución LabRamHR Evolution Horiba Jobin Yvon, con una fuente de láser de excitación de 633 nm y una potencia de 13.3mW. El láser se enfocó en la muestra usando un lente objetivo Olympus 100x VIS y cámara NUV (B/S UV 50/50+Lens F125 D25).

### **Análisis Termogravimétrico (TGA).**

El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo utilizando el analizador de Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Aproximadamente 5 mg de muestra fueron sometidas a un ciclo de calentamiento en el intervalo de  $25\text{-}600^\circ\text{C}$ . La velocidad de calentamiento fue de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . El sistema se purgó con nitrógeno a una velocidad de flujo de  $50 \text{ mL}/\text{min}$ . Las muestras se analizaron en crisoles de aluminio.

## **Espectroscopia UV-Visible.**

Los espectros UV-Vis se obtuvieron en el intervalo (200/1200 nm) usando un espectrofotómetro Lambda 2 Perkin Elmer. Las propiedades de absorción UV de las partículas funcionalizada se evaluaron y se compararon con las de las partículas sin funcionalizar.

## **2.3. Análisis y discusión de resultados.**

### **2.3.1. Síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO por MATD.**

En el método (MATD), la descomposición térmica de ZnO en presencia de grafito se produce con la ayuda del calentamiento por microondas. Este método es una modificación de un método previamente diseñado e informado [44]. Las modificaciones están destinadas a separar los materiales precursores de los productos de reacción mediante el uso de un contenedor interno de cuarzo con una capacidad de un litro, denominada zona de reacción, y un contenedor externo de cuarzo, denominado zona de nucleación, crecimiento y acumulación. Esta configuración permite la separación de los productos de reacción para evitar la contaminación por grafito residual, y el flujo constante de oxígeno (5 sccm) otorga un rico vapor de especies de oxígeno, que previene la formación de vacantes de estos elementos. La formación de vacantes es probablemente la fuerza motriz para el crecimiento preferencial en diferentes direcciones desde [001], generando diferentes tipos de nanoestructuras de ZnO hexagonal (wurtzita) [31].

Después de la síntesis, se obtuvo un material esponjoso de color blanco como el algodón en el contenedor externo. La potencia de reacción permaneció en aproximadamente 1000 W porque por debajo de este valor, no fue posible obtener NWs. Además, el tiempo de reacción no excedió los 3 minutos porque este tiempo fue suficiente para la reacción completa del material. Se añadió grafito al sistema de reacción para reducir la descomposición del material de partida y facilitar la evaporación de los productos. Los resultados experimentales se muestran en la Figura 2.6 a -d). Las imágenes revelaron varios materiales sintetizados que se recogieron en las diferentes zonas descritas en el procedimiento experimental (M1, M3 y M4).



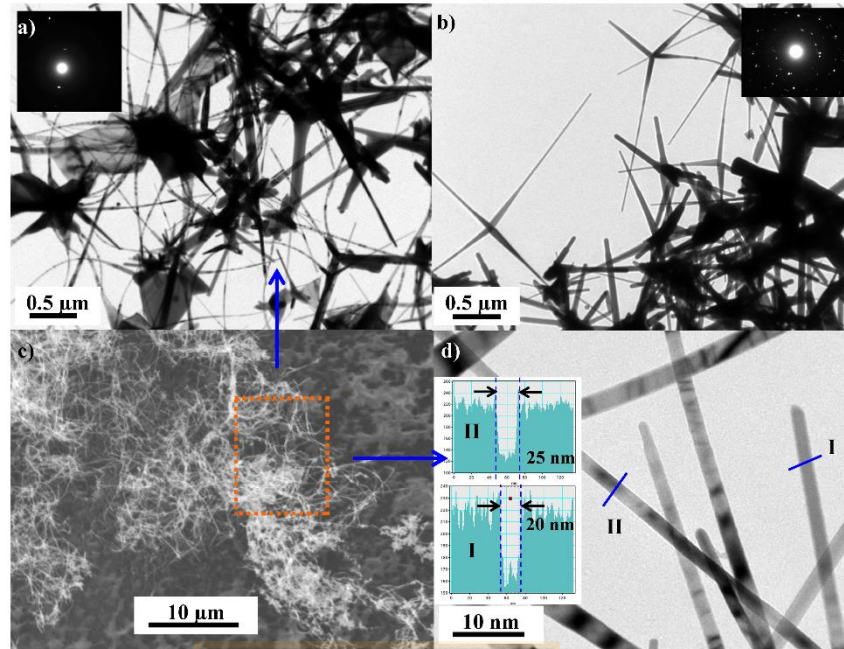


Figura 2.6: Micrografías de ZnO-NWs obtenidos por MATD. a), c) y d) Imágenes de ZnO-NWs correspondientes a la muestra M3 (contenedor interno). b) ZnO-NWs correspondientes a la muestra M4 (tubo de cuarzo de 20 cm). Fuente: Elaboración propia.

Las imágenes que se muestran en la Figura 2.6 a y b) corresponden a las muestras M3 y M4, respectivamente. La Figura 2.6 c) muestra una imagen SEM de bajo aumento de NWs obtenidos en el contenedor interno (muestra M3). Estos NWs presentaban una forma de tetrápodos con diámetros entre 20 nm y 100 nm además de formas irregulares con algunas partes más delgadas y anchas. Ambas muestras (M3 y M4) presentaron características morfológicas similares. Este tipo de estructura se encuentra típicamente en la síntesis de nanoestructuras de ZnO obtenidas por métodos físicos [68] o métodos químicos [69] usando una proporción óptima de Zn/O en la fase de vapor durante el proceso de síntesis. La Figura 2.7 c y d muestran los ZnO-NWs correspondientes a la muestra M1. La imagen de bajo aumento (Figura 2.7 c)) demuestra que es posible producir una alta fracción de NWs con el método MATD. Este resultado fue corroborado al analizar el material producido en el contenedor externo. Los ZnO-NWs mostraron diámetros entre 20 nm y 70 nm (Figura 2.7 d)). Sin embargo, algunos de estos diámetros no fueron uniformes, presentando zonas más anchas o más delgadas con diámetros que varían de 70 nm a 100 nm y de 15 nm a 20 nm, respectivamente. La longitud de los ZnO-NW varió de 5 a 10 mm. En el proceso de síntesis, el gas precursor transporta el vapor al recipiente exterior, provisto de una válvula de filtro de grafito, para evitar la salida del material sintetizado. El material recogido en este contenedor (M1) corresponde al 80% del material inicial. El 20% restante permanece en el contenedor interno con el material precursor y en el tubo de interconexión de cuarzo (M2-M4). Este material no utilizado puede reprocesarse, aumentando la cantidad obtenida de NWs al 95%.



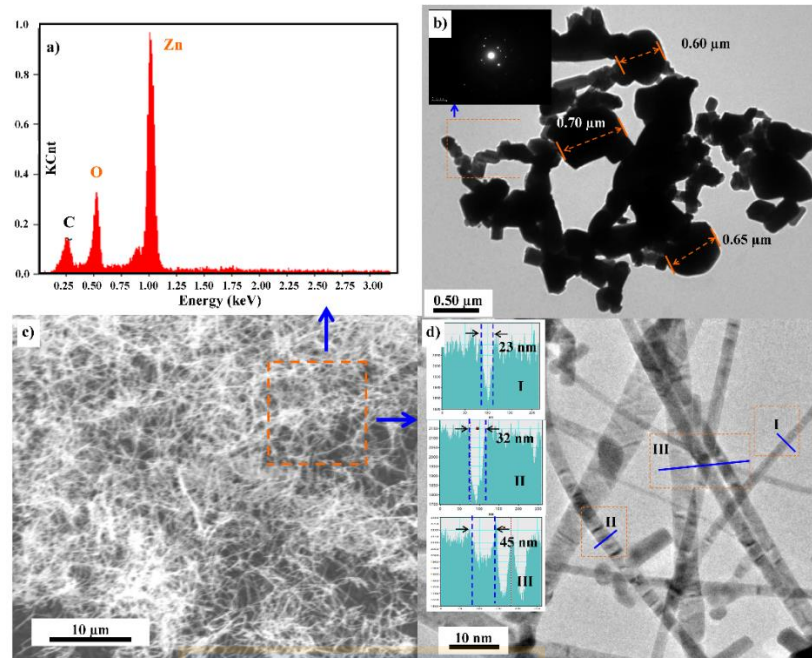


Figura 2.7: c) Imagen STEM de bajo aumento donde se muestra la gran cantidad de ZnO-NW obtenidos en la cámara de acumulación (muestra M4). a) EDX de NW se muestra en "c". b) Micrografía del material precursor (polvo de ZnO) utilizado en la reacción por MATD. d) Microfotografía TEM de NW obtenida donde se pueden ver los diámetros de ZnO-NW. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 2.7 a) muestra el análisis de EDS realizado en los NWs de la muestra M1. Los espectros muestran las señales características de Zn (L), Zn (K) y oxígeno O (K). El grafito observado en este análisis corresponde a la cuadrícula donde se colocaron las muestras. Este resultado fue corroborado por el análisis de XRD, en el cual no se observó una señal de grafito (carbono) (Figura 2.8). El material precursor utilizado en el proceso de síntesis se muestra en la Figura 2.7 b), donde la dispersión del tamaño de las partículas está entre 0.2 y 0.7 mm. Durante la reacción, el polvo de ZnO se descompone en presencia de grafito, produciendo los nanoalambres mostrados en la Figura 2.7 d). Se realizaron varios análisis de XRD en diferentes zonas para determinar la pureza y la estructura del producto. Los análisis XRD se presentan en la Figura 2.8, en esta se detalla que las muestras M1 (recogidas en el contenedor externo) corresponden a ZnO con una estructura tipo wurtzita hexagonal (JCPDS 75-0576) ( $a = 0.3249 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5205 \text{ nm}$ ) [70].

Como se mencionó anteriormente, la muestra no estaba contaminada con grafito en su totalidad porque las señales de grafito no se observaron en el análisis de XRD. Las muestras M3 y M4 también corresponden a nanoalambres de ZnO, como lo corroboraron las señales de ZnO en los difractogramas Sin embargo, estas muestras fueron contaminadas con algo de grafito en el proceso de síntesis. Los difractogramas mostrados en la Figura 2.8 revelan señales de grafito, verificando la contaminación de las muestras.

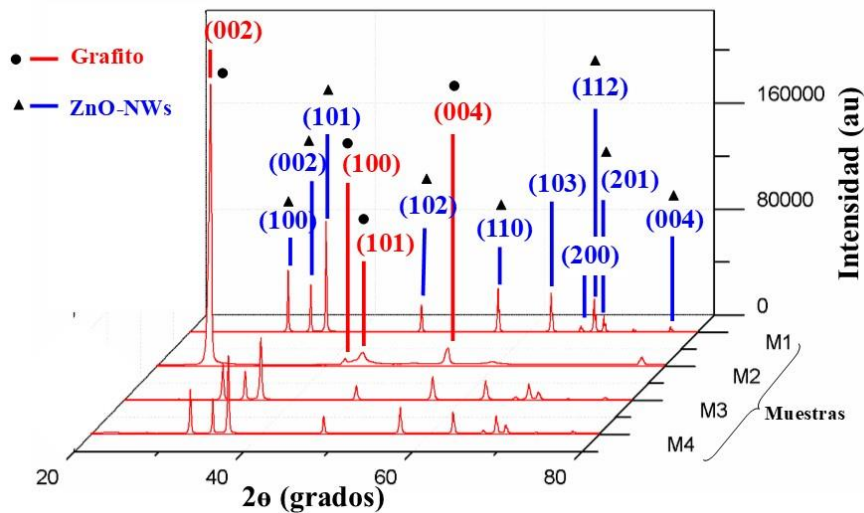


Figura 2.8: XRD de ZnO-NWs obtenidos a 1000 W en el sistema de reacción. Las muestras (M1-M4) se recogieron de diferentes partes del reactor como se muestra en la Figura 1.4. Fuente: Elaboración propia.

Además, este resultado fue confirmado por el color de las muestras (M1-M4) mostradas en la Figura 2.9. Esta figura presenta las imágenes de las muestras después del proceso de reacción, las muestras M3 y M4 mostraron un gris claro que indica contaminación con grafito comparado a M1, que parece de algodón (sin contaminación parcial con grafito).

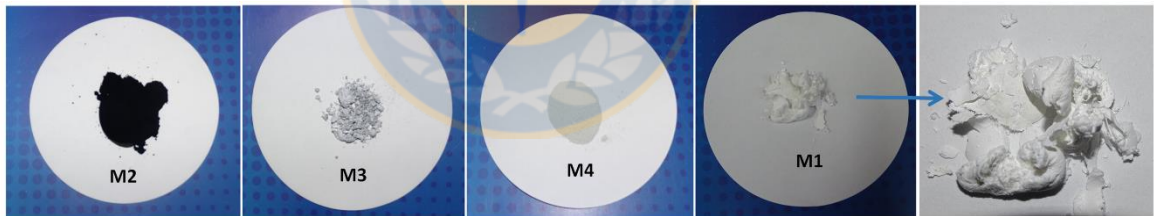


Figura 2.9: Imágenes de las muestras de las diversas zonas del reactor. Se observa que la muestra M1 correspondiente al contenedor interno es más limpia que la otra y parece algodón. Fuente: Elaboración propia.

La imagen de TEM de alta resolución tomada de la porción cuadrada de la Figura 2.10 b) muestra claramente las franjas de los planos de ZnO (001) con espaciado interplanar de aproximadamente 0.52 nm y confirma la cristalinidad única con crecimiento preferencial en la dirección [001] (Figura 2.10 c)). El análisis de Transformada Rápida de Fourier Inversa (FFT) confirma que los nanoalambres sintetizados son de una sola fase cristalina con wurtzita hexagonal y crecen en la dirección [001] (Figura 2.10 d)). Este resultado concuerda con el análisis de XRD, demostrando que los nanoalambres de ZnO sintetizados eran completamente cristalinos. Por HRTEM también fue posible determinar el diámetro de los NWs con mayor precisión. Los diámetros variaron de 20 a 50 nm.

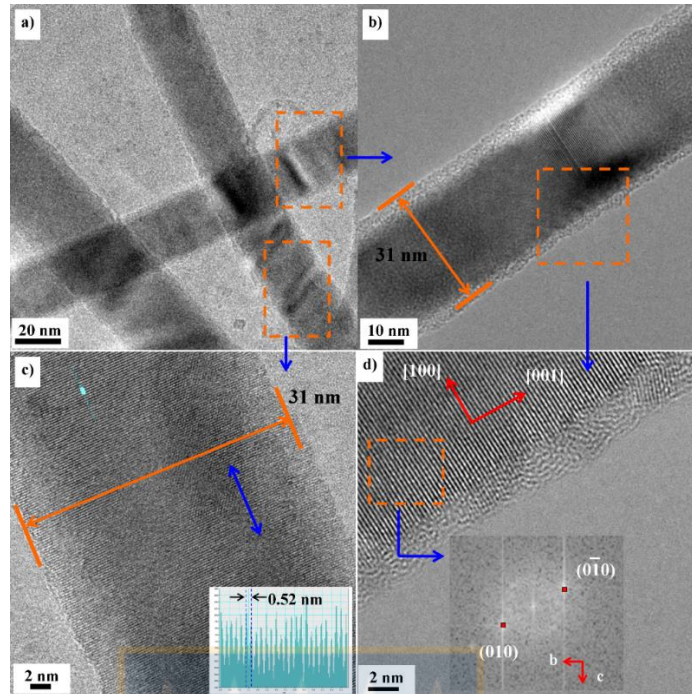


Figura 2.10: a) Análisis HRTEM de ZnO-NW. b) y c) Imagen de gran aumento donde se muestran los grosores de los nanoalambres. c) Distancia interplanar de 0.52 nm. d) Imagen de HRTEM y una sección de FFT de los nanoalambres que indican una dirección de crecimiento a lo largo de [001].  
Fuente: Elaboración propia.

Los nanoalambres de ZnO pueden crecer independientemente o en ciertos sustratos. Sin embargo, el crecimiento verticalmente alineado en un sustrato tiene más ventajas para las aplicaciones fotocatalíticas. La anisotropía de la estructura cristalina de ZnO ayuda al crecimiento de los nanoalambres. La superficie polar más común es el plano basal (001) con un extremo del plano polar basal que termina en puntos de la red Zn parcialmente positivos y el otro extremo termina en puntos de red de oxígeno parcialmente negativos. El crecimiento anisotrópico de los nanoalambres tiene lugar a lo largo del eje c en la dirección [0002] [71]. Las velocidades de crecimiento bajo condiciones hidrotérmicas a lo largo de las diferentes direcciones siguen el patrón  $V(0001) > V(1011) > V(1010)$  [40]. La tasa de crecimiento relativa de estas caras de cristal determinará la forma final y la relación de aspecto de las nanoestructuras de ZnO.

El método de síntesis utilizado en este estudio es más simple, y el porcentaje de producción de material es significativamente mayor en comparación con otros métodos informados para la síntesis de nanoestructuras de ZnO 1D. Las dimensiones de los alambres producidos son similares a las obtenidas por la producción a través de métodos húmedos como la síntesis hidrotérmica y química [42,72]. Algunos métodos físicos para obtener este tipo de materiales (por ejemplo, Vapor-Líquido-Sólido (VLS)) producen diámetros mayores que 100 nm; esto se debe principalmente a la coalescencia del catalizador de semilla en el sustrato debido a las altas temperaturas de proceso [73,74]. Sin embargo, al controlar la movilidad de las semillas, es posible reducir el diámetro de los NWs [75]. Otros métodos, como la descomposición térmica

de la sal de Zn, la oxidación térmica de la película de Zn y el crecimiento de ZnO directamente sobre la lámina de Zn permiten la producción de NWs con diámetros más pequeños [76,77]. Sin embargo, estos métodos requieren altas temperaturas y tiempos de reacción que exceden las 5 h.

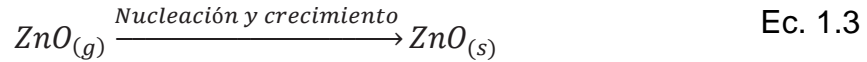
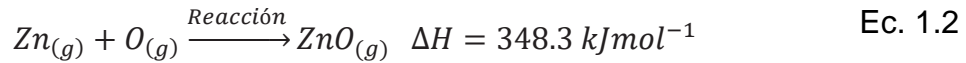
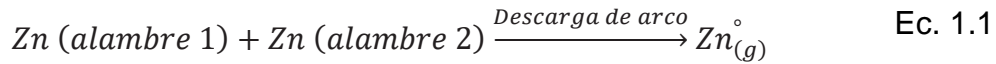
Las ventajas del método MATD utilizado en este trabajo es que los tiempos de reacción no superan los 3 min, se obtiene un alto porcentaje y una alta pureza del material, lo que indica que se trata de un proceso económico. Además, las muestras contaminadas con carbono (equivalentes al 20%, muestras M4 y M3) se pueden reutilizar en una nueva reacción MATD, lo que permite que el porcentaje de nanoalambres obtenidos sea superior al 95%. Otra característica importante es que, debido a que el método MATD no utiliza precursores distintos de ZnO, la superficie ZnO-NW no se pasiva. Esta falta de pasivación es necesaria cuando los materiales se usan en aplicaciones optoelectrónicas y fotocatalíticas.

### **2.3.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO por DARC- AC**

La síntesis de las nanopartículas de ZnO se llevó a cabo mediante un proceso continuo de descarga de arco en atmósfera controlable (DARC-AC). La ventaja de este método radica en que solo utiliza un alambre precursor de alta pureza y oxígeno, por esta razón las nanopartículas obtenidas no presentan residuos de reacción o subproductos absorbidos sobre su superficie, la cual pueda afectar el proceso de funcionalización debido a que no hay una interacción directa de la molécula que se desea anclar con la superficie de la nanoestructura. En el proceso el alambre metálico alimenta un arco eléctrico a una velocidad constante en presencia de un flujo de oxígeno. Luego debido al alta corriente que pasa por los alambres se produce un arco eléctrico continuo, el metal es vaporizado en átomos metálicos los cuales reacción rápidamente para formar el óxido, un esquema del dispositivo usado es mostrado en la Figura 2.5. El dispositivo está dividido en tres zonas: la primera es la zona de alimentación, después esta la zona de descarga y reacción donde se produce el arco eléctrico y por último esta la zona de acumulación y relajación en donde la nube de óxido formada en la zona dos es transportada por el gas para terminar el proceso de nucleación y crecimiento. El proceso tiene un rendimiento del 95% y el residuo de reacción es separado de las nanopartículas para evitar su contaminación.

Los resultados del proceso de síntesis se muestran en la Figura 2.11, la morfología de estas nanopartículas fue preferentemente esférica, con una cantidad pequeña de rods de diferentes tamaños. La distribución de tamaños varió entre 15 y 45 nm y la síntesis tuvo un rendimiento del 95%. Si bien este método produce gran cantidad de material sintetizado, uno de sus inconvenientes es la alta distribución de tamaños y formas obtenidos. El patrón de difracción de la Figura 2.11 no mostró fases correspondientes al Zn metálico, todas las fases que se observaron son del ZnO hexagonal tipo Wurzita. Lo anterior indica que durante el proceso de reacción mediante descarga de arco el oxígeno logra oxidar todos los átomos de Zn que se encuentran en estado gaseoso, según las siguientes reacciones.





En la descarga de arco los alambres precursores son fundidos debido al aumento excesivo de la temperatura generando un plasma, esto provoca la evaporación del metal (Ec. 1.1), el cual reacciona con el oxígeno para producir ZnO gaseoso (Ec. 1.2) y es transportado hasta la cámara de acumulación donde se complementa el proceso de nucleación y crecimiento (Ec. 1.3). Como la reacción se hace siempre en presencia de oxígeno no se forman vacancias debido a este elemento, por lo que la estequiometría del producto final no cambia. La deficiencia de oxígeno en este tipo de reacciones al igual que en la síntesis de ZnO por descomposición carbotermal produce estructuras las cuales crecen en dirección diferente a la [100], dando lugar a formas poco inusuales con este tipo de material [30]. Las micrografías HRTEM de la parte inferior de la Figura 2.11, indican que las nanopartículas de ZnO obtenidas son cristalinas, no se evidencia una dirección de crecimiento preferencial en ninguna partícula. Los análisis de transformada rápida de Fourier por sus siglas en inglés (FTTs) (imágenes inferiores) y los perfiles de los planos cristalinos permitieron identificar la distancia interplanar del plano (200) la cual fue de (0.26 nm) [40,41].



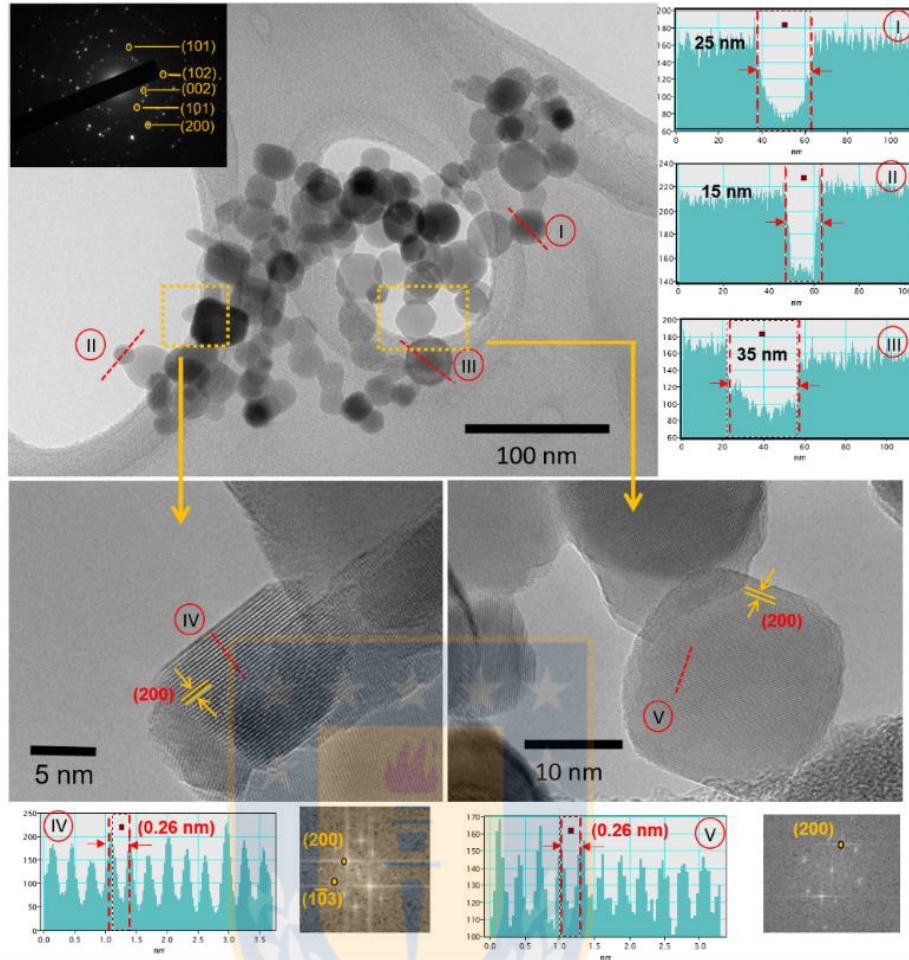


Figura 2.11: (Imagen superior) Micrografías TEM de las ZnO-NPs obtenidas mediante DARC-AC. El patrón de difracción de electrones indica las fases presentes. También se muestran los perfiles de tamaño de las nanopartículas de ZnO. (imagen inferior) Micrografías HRTEM de ZnO-NPs ilustran que el material es cristalino. Se observó una distancia interplanar de 0.026 nm correspondiente al plano (200) en ambas imágenes. Fuente: Elaboración propia.

### 2.3.3. Funcionalización superficial de nanoestructuras de ZnO sintetizados por métodos físicos.

#### Funcionalización de nanoalambres de óxido de zinc sintetizados por MATD.

Algunos estudios han reportado que el tratamiento superficial de los ZnO-NWs con un agente modificador permite mejorar la compatibilidad de los NWs con la matriz y reduce la aglomeración del material nanoestructurado en el compuesto, todo esto pensando en la aplicación que se le da a estos materiales nanoestructurado y que se estudiará en los capítulos siguientes. En este estudio, la superficie de los ZnO-NWs se trató en tolueno usando 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) con agitación y reflujo continuo. En estas condiciones, los grupos  $-OCH_2CH_3$  del agente de acoplamiento de silano se hidrolizan y puede tener lugar una reacción de condensación entre ellos y los grupos hidroxilo superficiales de los ZnO-NWs [62].



Para verificar la reacción de anclaje del APTES en la superficie de los ZnO-NWs, se empleó la técnica de FTIR. Por medio de esta, no se pudo confirmar que la reacción se haya realizado (Figura 2.12), puesto que no se nota la presencia de nuevas señales atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H como tampoco de los enlaces Si-O-Si y Zn-O-Si, propio de la interacción de acoplamiento del APTES a los ZnO-NWs.

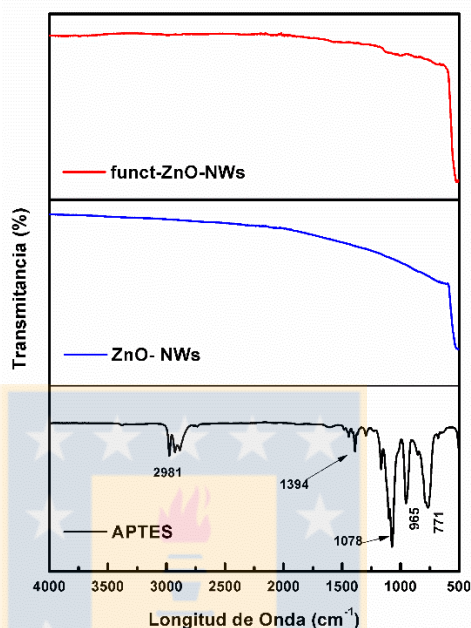


Figura 2.12: Espectros FTIR de APTES, ZnO-NWs y funct-ZnO-NWs. Fuente: Elaboración propia.

Para dar una explicación del por que no se dio la reacción, se realizarón las tecnica espectroscopia Raman y difracción de rayos X En la Figura 2.13 a) se presenta el espetro Raman de los ZnO-NWs y de los nanoalambres funcionalizados (funct-ZnO-NWs), se puede notar claramente las señales propias del ZnO (los cuales se estudiarán mas adelante en este capítulo) y tres señales intensas a los 1334 cm⁻¹, 1585 cm⁻¹ y 2675 cm⁻¹ que se les atribuye al grafito [78]. Igualmente se puedo verificar los XRD la presencia de grafito en los ZnO-NWs producto de la reacción de síntesis. En el espectro XRD del la Figura 2.13 b) se revela una señal aguda e intensa a 2 Theta = 26.6° atribuido al grafito presente en las muestras de ZnO-NWs y funct-ZnO-NWs [79]. Estas impuresas presentes en pequeña cantidad en este material nanoestructurado sintetizado por el metodo MATD, es la razón de que no se llevara a cabo la reacción de acoplamiento de la molecula de APTES en la superficie de los ZnO-NWs puesto que no hay una interacción directa de la molecula a la superficie de la nanoestructura.

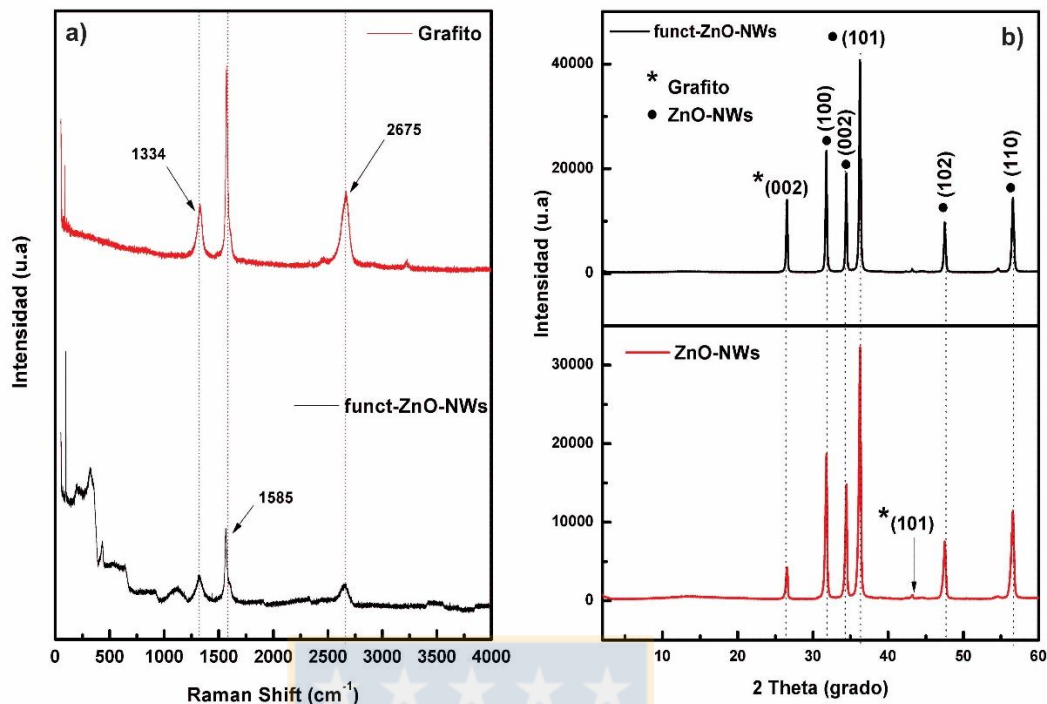


Figura 2.13: a) Espectros RAMAN de ZnO-NWs y funct-ZnO-NWs, b) XRD de ZnO-NWs y funct-ZnO-NWs. Fuente: Elaboración propia.

### Funcionalización de nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas por DARC- AC.

La reacción de modificación superficial de las ZnO-NPs se llevó a cabo a temperatura ambiente. APTES exhibió solubilidad absoluta en tolueno y no se detectó ninguna indicación de insolubilidad en forma de agregado en la reacción. Puesto que APTES autocataliza su propia hidrólisis y condensación debido al carácter básico de su grupo amino, no se usó ningún catalizador adicional en el proceso de modificación. Las funct-ZnO-NPs se modificaron mediante la reacción entre el 3-aminopropiltrietoxisilano y los grupos hidroxilo en la superficie de las ZnO-NPs en presencia de tolueno como disolvente.

El patrón de difracción de las nanopartículas de ZnO se caracteriza por seis señales observadas en los ángulos  $2\theta$  de la Figura 2.14 y que indica la estructura cristalina característica del ZnO. El patrón XRD de la muestra está en buena concordancia con la fase hexagonal estándar del ZnO que también se obtuvo por TEM. Se observaron señales de difracción bien cristalizadas y no se observaron señales características de impurezas en la muestra, lo que sugiere que la muestra de ZnO preparada en las presentes condiciones experimentales presentan alta pureza.

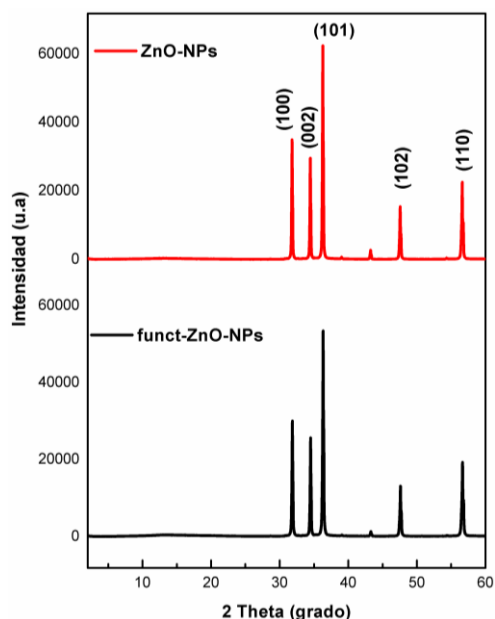


Figura 2.14: Patrones de difracción de rayos X (XRD) de ZnO-NP y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Los patrones XRD de las ZnO-NPs y las funct-ZnO-NPs se presentan en la Figura 2.14. Para las ZnO-NPs el patrón XRD muestra señales típicas a  $2\theta = 31.7^\circ$ ;  $33.9^\circ$ ;  $36.2^\circ$ ;  $47.3^\circ$ ;  $56.4^\circ$ ;  $62.7^\circ$  y  $67.8^\circ$  correspondientes a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), respectivamente, que pueden ser indexados a una estructura de ZnO hexagonal wurtzite en los datos estándar de X'Pert HighScore. El patrón de funct-ZnO-NPs presenta las mismas señales de las ZnO-NPs, pero con distintas intensidades. Este resultado puede ser explicado por la superficie funcionalizada de las ZnO-NPs con APTES [80,81]. También se observa que después de la modificación, las señales características se han ensanchado reduciendo su intensidad y coinciden con la fase cristalina del ZnO, indicando que la molécula anclada no influye en la estructura cristalina del material.

Por otro lado, La Figura 2.15 muestra los análisis de termogravimetría (TGA) de las nanopartículas de ZnO sin funcionalizar y funcionalizadas con APTES, en una escala de temperatura entre  $25^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ . Se puede detallar que se pierde alrededor del 3.19% del peso total de las ZnO-NPs. La pérdida de peso de las ZnO-NPs puede deberse a la evaporación del agua adsorbida en la superficie. La curva TGA de las funct-ZnO-NPs reveló una pérdida de masa mayor (5.61%) a la misma temperatura que las ZnO-NPs, lo que nos indica que el APTES fue anclado a la superficie del óxido nanoestructurado. La pérdida de peso se debió a la evaporación del agua adsorbida y a la combustión del grupo silano injertado [56,81]. Para el óxido de zinc funcionalizado, la interpretación de la pérdida de peso por debajo de  $250^\circ\text{C}$  es la misma que para el óxido de zinc no funcionalizado, pero por encima de esta temperatura, puede atribuirse a la descomposición térmica de la fracción de organosilano que se estima aproximadamente en 2% en peso y que corresponde a la cantidad de agente de acoplamiento sobre la superficie de las nanopartículas.

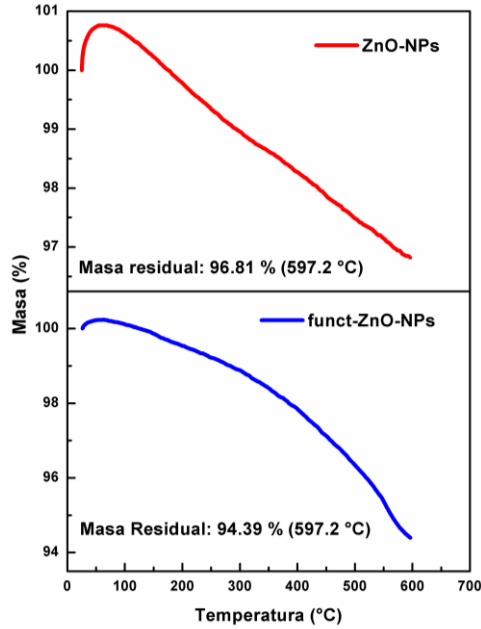


Figura 2.15: Análisis termogravimétrico (TGA) de ZnO-NP y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Para probar que las capas de APTES ancladas en la superficie de nanopartículas de ZnO podrían reducir la actividad fotocatalítica de ZnO, se midió la absorción UV-Vis de ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs (Figura 2.16). Se evaluaron las propiedades de absorción UV-Vis de las ZnO-NPs y se compararon con las de las funct-ZnO-NPs. Los espectros de absorción UV-vis de ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs se obtuvieron al dispersar 0.01% en peso de ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs en una solución de isopropanol.

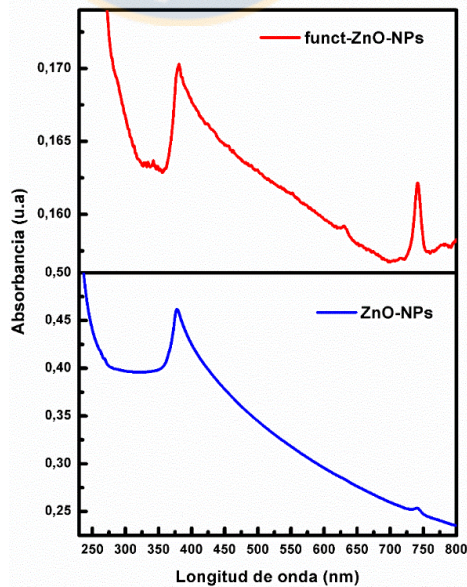


Figura 2.16: Espectros UV-Visible de ZnO-NP y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Para las ZnO-NPs se observó la absorción en el intervalo de 360-230 nm. Este resultado está de acuerdo con aquellos obtenidos con Hong et al. [81]. En comparación con las funct-ZnO-NPs, estas absorben en el mismo intervalo de longitudes de onda, pero la absorbancia correspondiente es menor. Es decir, la absorción UV del ZnO modificado se reduce después de que la superficie es modificada por APTES. Esto podría explicar en cierta medida la reducción de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO funcionalizadas [81–83].

Por otra parte, se utilizó la espectroscopia infrarroja de transformación de Fourier (FTIR) para confirmar la presencia de APTES en la superficie de las ZnO-NPs. La Figura 2.17 muestra los espectros FTIR de APTES, ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. El espectro de APTES muestra una banda a  $2981\text{ cm}^{-1}$  característica de los grupos  $\text{NH}_2$ . Las bandas a  $2940\text{ cm}^{-1}$  y  $2840\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . La banda a  $1078\text{ cm}^{-1}$  es relativa a la vibración Si-O y la banda característica entre  $965\text{ cm}^{-1}$  y  $771\text{ cm}^{-1}$  provienen del tramo simétrico de Si-O- $\text{CH}_3$ . El espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO muestra las señales a  $3451\text{ cm}^{-1}$  debido a las vibraciones de estiramiento del grupo OH sobre la superficie de las nanopartículas de ZnO y a una banda ancha de alta intensidad alrededor de  $455\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración de Zn-O.

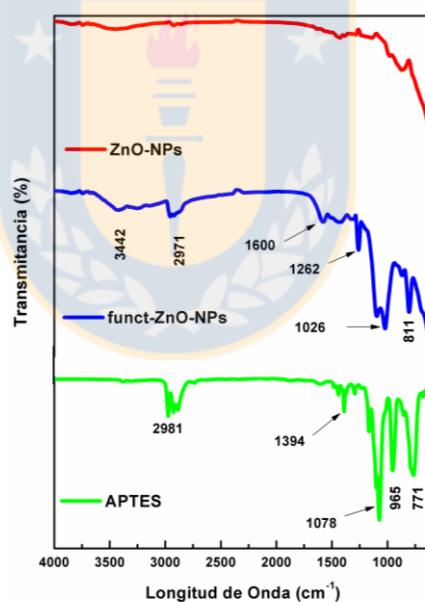


Figura 2.17: Espectros FTIR de APTES, ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

El espectro de las funct-ZnO-NPs muestra nuevas señales en comparación con el no funcionalizado. Se detectan las bandas a  $2971$  y  $2889\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H para los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  respectivamente. Asimismo, se detalla un corrimiento y vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O en la banda de los  $1026\text{ cm}^{-1}$ . En este espectro, la desaparición de las señales a  $965$  y  $771\text{ cm}^{-1}$ , característico de Si-O- $\text{CH}_3$ , y la presencia de una nueva señal a  $811\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar al enlace Si-O-Zn. Finalmente, la banda ancha

alrededor de  $3442\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a los enlaces N-H. Estos valores son consistentes con la literatura [55,56,84]. La aparición de estas bandas muestra que el agente de acoplamiento se injerta en la superficie de la ZnO-NPs.

Las ZnO-NPs con estructura hexagonal tipo wurtzita pertenecen al grupo espacial  $P63mc$  o  $C_{6v}^4$ , y que según la teoría de grupos predice los fonones ópticos  $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ . A partir de las reglas de selección los modos  $E_1 + 2A_1 + E_2$  son asociados en Raman, en donde  $A_1$  y  $E_1$  corresponden a los modos ópticos Zn, estos modos están divididos en  $E_1$  (LO) y  $A_1$  (TO) (LO, Longitudinal optical; TO, Transversal optical) debido a la propagación perpendicular respecto al eje C de simetría, los modos  $E_1T$  y  $A_1L$  como resultado de la polarización en el infrarrojo se propagan paralelamente a C [35-37]. En la primera zona de Brillouin se expresa  $A_1$ ,  $E_1$  doblemente degenerado al igual que  $E_2$  y B. Los modos  $A_1$  y  $E_1$  son debido a la actividad Raman e Infrarroja,  $E_2$  es activado solo con Raman, mientras que B es inactivo [85–87].

Por tanto, en la espectroscopia RAMAN se observó la actividad vibracional del modo  $E_2$  (TO)- $E_2$  (LO) en  $332\text{ cm}^{-1}$  y  $A_1$  (TO) en  $380\text{ cm}^{-1}$ . El modo  $E_1$  (TO) se encontró en  $412\text{ cm}^{-1}$ , con la mayor intensidad se detectó el modo  $E_2$  en  $437\text{ cm}^{-1}$  y como último modo de vibración en  $583\text{ cm}^{-1}$  se activó  $E_1$  (LO), como se ilustra en la Figura 2.18 a [88]. La obtención de estos modos indica que el proceso de resonancia de multifonones en la estructura de ZnO-NPs se puede observar [89]. La actividad vibracional de  $A_1$  (TO) en  $380\text{ cm}^{-1}$  permite que la vibración en baja frecuencia de  $E_2$  se incremente, siendo este fonón ( $E_2$ ) característico de la fase tipo wurtzita del ZnO. Se puede observar que la señal del modo  $E_2$  en  $437\text{ cm}^{-1}$  es dominante en intensidad y muy agudo respecto al resto de señales, lo cual es una característica de buena cristalinidad en la estructura de la ZnO-NPs. Este resultado es acorde con los resultados de XRD mostrados arriba. La activación de los fonones ópticos (OL) se ha atribuido a formación de defectos de oxígeno intersticial en los portadores libres de Zn [90].

La comparación de los espectros Raman de ZnO-NPs, APTES y funct-ZnO-NPs son mostrados en la Figura 2.18 c. La zona comprendida entre  $2700$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a las vibraciones de  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de la molécula de APTES. La muestra funcionalizada (funct-ZnO-NPs) presentó un decrecimiento en la intensidad de las señales indicando una desactivación de grados de libertad del APTES al momento de funcionalizar superficialmente con las ZnO-NPs [91]. Esto se puede observar claramente en la Figura 2.18 d en donde se encontró para la muestra de APTES una vibración de  $\text{CH}_{2\text{vs},\alpha}^{\text{s,st}}$  en  $2885\text{ cm}^{-1}$  y un modo de  $\text{CH}_{2\text{vs},\alpha}^{\text{as,st}}$  en  $2928\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la muestra de funct-ZnO-NPs presentó una única señal de  $\text{CH}_{3\text{m},\beta}^{\text{as,st}}$  en  $2907\text{ cm}^{-1}$  con un decrecimiento de 40% en intensidad respecto al espectro APTES. Lo cual indica una redistribución de los grupos  $\text{CH}_2$  del APTES para interactuar con la superficie de las ZnO-NPs permitiendo la activación de los modos  $\text{CH}_{3\text{m},\beta}^{\text{as,st}}$  en la cadena de APTES [92].



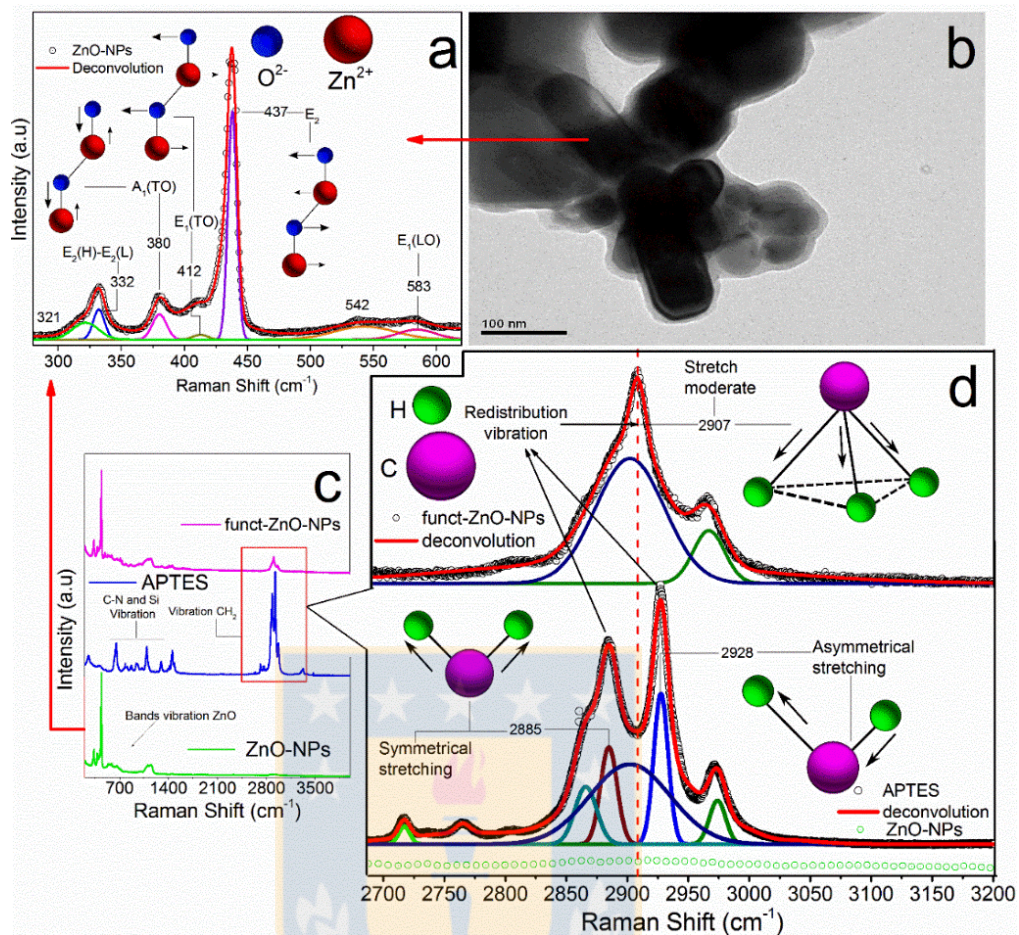


Figura 2.18: c) Comparación de los espectros Raman de ZnO-NP, APTES y funct-ZnO-NP entre 200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . a) La característica del espectro Raman de ZnO-NPs, con un modo principal  $E_2$  y  $E_2$  complementario (H) - $E_2$  (L),  $A_1$  (LO),  $E_1$  (TO) y  $E_1$  (LO). b) Micrografía TEM de ZnO-NP. d) Zona de activación de modo  $\text{CH}_2\text{vs}$ ,  $\alpha$  s, st,  $\text{CH}_2\text{vs}$ ,  $\alpha$  (as), st, en APTES y  $\text{CH}_3\text{m}$ ,  $\beta$  (as), st en la muestra funcionalizada (funct-ZnO-NPs). (s) simétrico, (as) asimétrico, (st) estiramiento, (vs) muy fuerte, ( $\alpha$ ) polarizado y ( $\beta$ ) despolarizado. Fuente: Elaboración propia.

Además de esto, se encontró una vibración del grupo funcional  $\text{NH}_2^r$  en  $1391 \text{ cm}^{-1}$  del APTES como se muestra en la Figura 2.19 a, la muestra funct-ZnO-NPs mostró un corrimiento de esta vibración del 0.34% activada en  $1380 \text{ cm}^{-1}$  como se muestra en la Figura 2.19 b, lo cual está de acuerdo con los resultados FTIR, mostrados arriba. Este corrimiento se debe a la pérdida de grados de libertad por parte de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  ubicados en la frontera de la molécula permitiendo la interacción de los átomos de oxígeno en el APTES con la superficie de la ZnO-NPs.

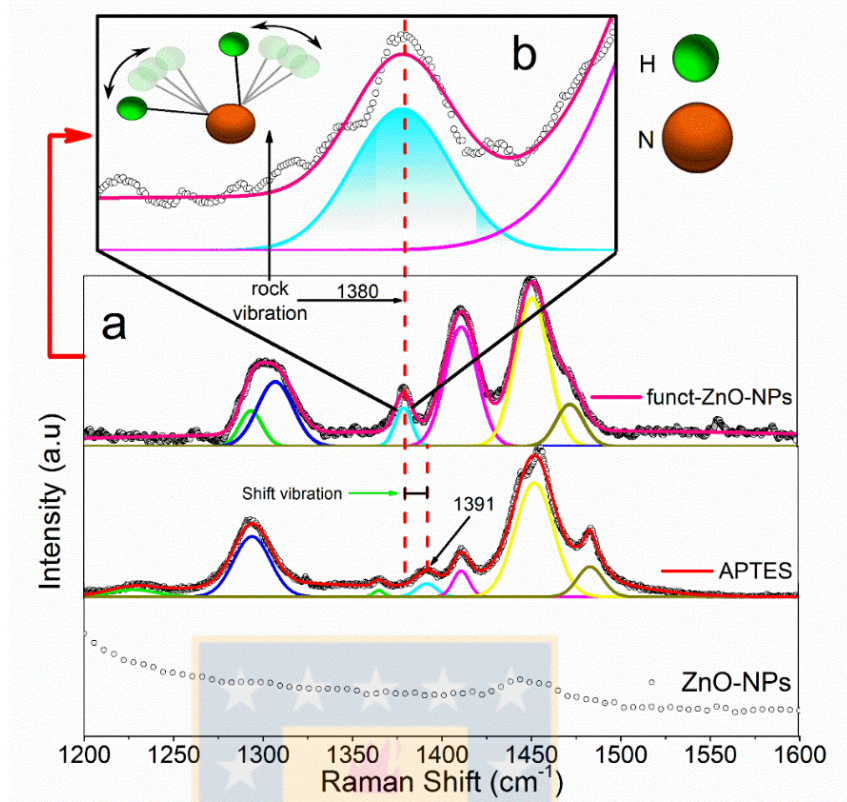


Figura 2.19: a) Espectros Raman de los grupos NH<sub>2</sub> de APTES, ZnO-NP y funct-ZnO-NP. b) La señal de desconvolución de NH<sub>2</sub> en la muestra funcionalizada (funct-ZnO-NP). Fuente: Elaboración propia.

La zona comprendida entre 200 y 600 cm<sup>-1</sup> mostró una disminución del 6.35% en la intensidad del modo E<sub>2</sub> de las ZnO-NPs, lo cual indica defectos superficiales en la cristalinidad de las ZnO-NPs debido a la interacción con los iones O<sup>2-</sup> del APTES. Este mismo proceso se activa con los modos E<sub>2</sub> (TO)-E<sub>2</sub> (LO) en 332 cm<sup>-1</sup>, A<sub>1</sub> (TO) en 380 cm<sup>-1</sup> y una activación en 489 cm<sup>-1</sup> como se indica en la Figura 2.20. Sin embargo, la disminución en intensidad de la banda principal E<sub>2</sub> en la muestra funct-ZnO-NPs respecto a la muestra ZnO-NPs dejan invariante las simetrías de los fonones ópticos en el cristal de ZnO las cuales se pueden representar como [93]:

$$A_1(LO) = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}, \quad E_2 = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Esto se debe a que las frecuencias de los fonones A<sub>1</sub> (LO) y E<sub>2</sub> no tuvieron ningún desplazamiento en la muestra de ZnO-NPs ni en las funct-ZnO-NPs [94]. En la Tabla 2-1 se encuentra un resumen de cada uno de los modos vibracionales obtenidos para las ZnO-NPs, APTES y funct-ZnO-NPs.



Tabla 2-1: Bandas relevantes de los espectros Raman de ZnO-NPs, APTES y funct-ZnO-NPs con su asignación. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Raman Shift (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Referencia
ZnO-NPs	332	E <sub>2</sub> (TO)-E <sub>2</sub> (LO)	[93]
	380	A <sub>1</sub> (TO)	[93]
	412	E <sub>1</sub> (TO)	[86]
	437	E <sub>2</sub>	[85]
	583	E <sub>1</sub> (LO)	[93]
APTES	1391	NH <sub>2</sub> <sup>r</sup>	[86]
	2885	CH <sub>2</sub> <sup>s,st</sup> <sub>vs,α</sub>	[86]
	2928	CH <sub>2</sub> <sup>as,st</sup> <sub>vs,α</sub>	[86]
funct-ZnO-NPs	1380	NH <sub>2</sub> <sup>r</sup>	[86]
	2907	CH <sub>3</sub> <sup>as,st</sup> <sub>m,β</sub>	[86]

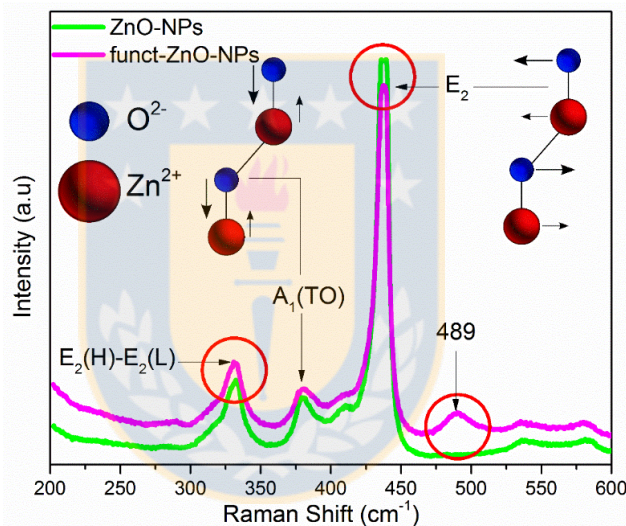


Figura 2.20: Comparación del cambio de intensidad para el modo E<sub>2</sub> para las muestras ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs, se muestra un crecimiento de esta banda en estos espectros. Fuente: Elaboración propia.

A partir de los resultados anteriores, es posible considerar que la molécula de APTES se encuentra anclada a la superficie de las ZnO-NPs por medio de uno o dos enlaces Si-O-Zn y no por tres como comúnmente se reporta. La hipótesis se basa en la disminución considerable de los modos vibracionales de los grupos -CH<sub>2</sub> y la activación de los modos vibracionales correspondiente a los grupos CH<sub>3</sub> en el ZnO funcionalizado como se describió en la Figura 2.17 y Figura 2.18. En la literatura es común encontrar estructuras propuestas de ZnO funcionalizadas con APTES considerando una interacción con tres enlaces Si-O-Zn, sin embargo, aunque esto es probable, la tensión que se genera en esta interacción triple con el mismo átomo de silicio es grande, ya que los ángulos de enlaces están comprimidos. Adicional a esto, la proximidad de la nube electrónica de los electrones no enlazantes de los átomos de oxígeno colabora en la desestabilización de esta interacción triple.

Es bien conocido que los agentes de acoplamiento de silano se hidrolizan en primer lugar a silanoles y después se producen reacciones de condensación entre los silanos y los grupos hidroxilo superficiales sobre el sustrato. Sin embargo, también ocurre interacción especial entre el grupo amino y la superficie de ZnO, pero ésta no se observó en el análisis espectroscópico. Hay varios tipos de interacción propuesto por varios autores [95,96] entre el grupo aminosilano y la superficie de ZnO. El primero de ellos es que la amina puede entrar en una interacción de enlace de hidrógeno con un grupo hidroxilo superficial, el segundo mecanismo corresponde a una condensación enlazándose por fuerza de Van de Waals entre el oxígeno y la superficie del ZnO. El modo de funcionalización que se propone y que explica la interacción de las moléculas de APTES con las ZnO-NPs es el que se indica en el esquema de la Figura 2.21, el cual, por el impedimento estérico y por los resultados obtenidos en los espectros Raman da inferencia de un mecanismo de funcionalización por condensación.

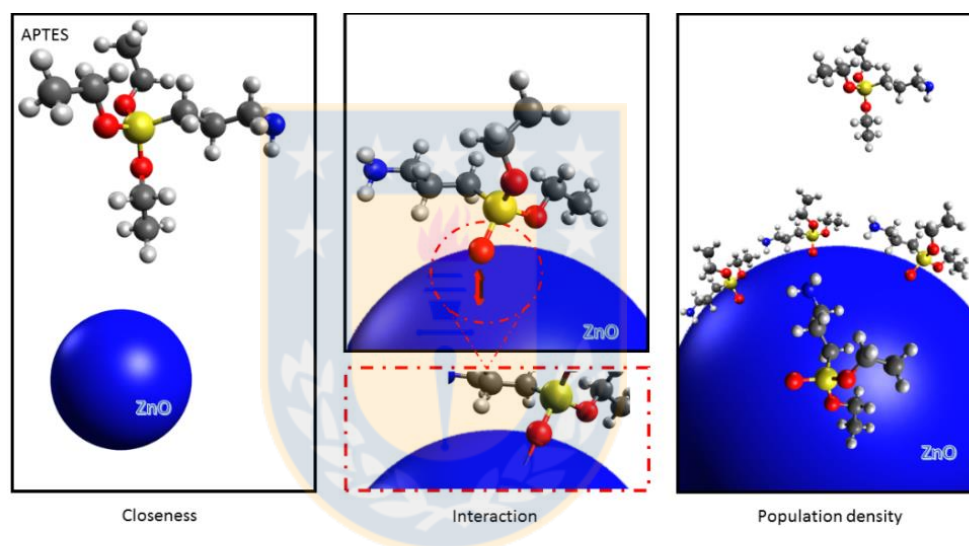


Figura 2.21: Esquema de los mecanismos de interacción propuestos para ZnO-NP funcionalizadas con APTES. Fuente: Elaboración propia.

## 2.4. Conclusión

Los ZnO-NWs han sido sintetizados por el método (MATD), que es reproducible, económico y simple, y tiene un porcentaje de producción del material fuente por encima del 95%. MATD no requiere ninguna molécula precursora para el crecimiento preferencial para producir NWs y no pasiva la superficie NWs con residuos de reacción u otros contaminantes. La síntesis depende de la potencia del horno de microondas porque los nanoalambres solo se producen con una potencia superior a 1000 W; a potencias inferiores, no se logra la evaporación del material precursor. La humedad juega un papel importante en el proceso porque si el precursor de ZnO y el grafito no se secan, no hay reacción. El diámetro de los nanoalambres oscilaba entre 20 y 70 nm, y su longitud oscilaba entre 1 y 15 mm. Las dimensiones de los ZnO-NWs eran independientes de la potencia del sistema y del tiempo de reacción. Los NWs tenían una estructura de wurtzita hexagonal totalmente cristalina de ZnO, que crecía en la dirección [001].

La descarga continua de arco en el método de atmósfera controlada (DARC-AC), permite una forma masiva, continua y económica de sintetizar nanopartículas con alta eficiencia (alrededor del 95%) y baja cantidad de contaminación de las nanopartículas por subproductos y se obtienen nanopartículas sin superficies pasivadas. La morfología de estas nanopartículas fue preferentemente esférica con distribución de tamaños variaron entre 15 y 45 nm. Todas las fases que se observaron son del ZnO hexagonal tipo Wurzita, lo cual se corroboró con HRTEM y posterior con XRD. El anclaje de moléculas tipo aquilsilanos como el APTES en la superficie del ZnO nanoestructurado no influye en la estructura cristalina de éste.

Efectivamente se demostró mediante FTIR que la molécula de APTES interacciona con superficie del ZnO-NPs, lo anterior se comprobó por medio de UV-Vis y TGA. Algo importante es que mediante la deconvolución de las señales Raman es posible determinar el tipo de interacción que se presenta entre el ZnO y el APTES, lo cual pudo comprobarse un tipo de anclaje siguiendo un mecanismo de funcionalización por condensación. El análisis permitió identificar modos vibracionales que se expresan y otros que desaparecen cuando las dos especies interaccionan, lo que permite proponer que tal interacción se debe a probablemente a un tipo de enlace Si-O-Zn y no dos o tres, debido a la tensión que se genera cuando interaccionan tres de estos enlaces y al impedimento estérico de las cadenas laterales del APTES. Se descarta la falta de reacciones de condensación con los demás grupos del APTES, debido a que se realizaron reacciones de funcionalización con tiempos prolongados e incluso con mayor temperatura.

De la misma manera se pudo verificar por medio de FTIR, espectroscopía Raman y XRD que no se llevó a cabo la reacción de acoplamiento del APTES con la superficie de los ZnO-NWs, esto debido a las impurezas de grafito que quedaron de la síntesis por el método MATD y que impedían la interacción de la molécula con la nanoestructura. Esto llevó a tomar la decisión de utilizar solos las ZnO-NPs sintetizadas por DARC-AC en las siguientes etapas de la metodología de investigación de este trabajo y cuyos resultados al ser incorporado en dos resinas distintas se detallan en los capítulos siguientes.

### 3. CAPÍTULO III: ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIFENOLES DE FUENTES NATURALES (*Pinus radiata*) CON GRUPOS ISOCIANATOS Y NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC FUNCIONALIZADAS.

#### 3.1. Marco teórico y estado del arte.

Aproximadamente el 90% de los polioles actualmente utilizados para la producción de Poliuretano (PU) en todo el mundo se basan en poliéteres derivados de óxidos de etileno y propileno [97]. Sin embargo, en los últimos años, existe un gran desafío de minimizar el uso de componentes orgánicos volátiles (COV) y de reemplazar los materiales derivados del petróleo (monómeros, solventes, etc.) por materiales más ecológicos [98–101]. Materiales derivados de fuentes naturales como los aceites vegetales y taninos, son baratos, disponibles (se pueden extraer de varias fuentes), amigables con el medio ambiente, y lo más importante que son biodegradables [102–106].

Es sabido que los recubrimientos típicos resistentes a la corrosión protegen las superficies metálicas principalmente por dos mecanismos: actuando como una barrera física para aislar el sustrato del ambiente corrosivo y conteniendo materiales reactivos (usualmente pigmentos o inhibidores) que interactúan con un componente del vehículo e inhiben la corrosión. El aumento de la demanda de un mejor rendimiento técnico y/o un nivel mínimo de compuestos orgánicos volátiles (COV) ha motivado de cierta forma la investigación sobre el desarrollo de nuevos sistemas de recubrimiento por parte de organizaciones industriales y académicas. El desafío dentro de la industria es mantener o mejorar las propiedades a un costo razonable, mientras que al mismo tiempo satisface la necesidad de recubrimientos respetuosos con el medio ambiente. Durante el desarrollo de nuevos sistemas de recubrimientos, se deben considerar numerosos aspectos entre los que se destacan: la producción de la formulación de revestimiento, el almacenamiento del revestimiento, la aplicación y la formación de la película [107,108].

Una solución a la problemática anteriormente planteada son las resinas poliméricas a base de extractos naturales, las cuales se pueden emplear como polioles para poliuretanos [107,109,110]. Estas resinas, muestran excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas versátiles, lo que ha aumentado su demanda en diversos campos, como las aplicaciones de espuma, elastómeros, adhesivos, tintas, pinturas y recubrimientos. Su aplicación en este último campo, el cual es objeto de estudio en esta investigación, se debe a su excelente resistencia al rayado, rigidez, resistencias a la corrosión y a agentes químicos externos. Son varios los estudios que se reportan en la literatura en los que han desarrollado resinas poliméricas a base de aceite vegetal como aceite de soja, aceite de ricino, aceite de neem, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de jatropha, aceite de semilla de algodón, aceite de mahua, etc [97,111–114]. Más recientemente, también se han realizado estudio sobre la preparación de poliuretanos sin isocianatos basados en taninos hidrolizables (*Castanea sativa*) [115,116].



El poliuretano se forma por reacción química entre un di/polisocianato y un diol o poliol, formando grupos repetitivos de uretano, generalmente, en presencia de un extensor de cadena, catalizador y/u otros aditivos. A menudo, éster, éter, urea y anillos aromáticos también están presentes junto con enlaces de uretano en la cadena principal de poliuretano. Por otro lado, los isocianatos son productos químicos altamente reactivos y crean varios productos químicamente diferentes cuando se combinan con sustancias funcionales -OH y -NH. El grupo isocianato tiene una secuencia de doble enlace de R-N = C = O, donde la reactividad del isocianato está gobernada por la carga positiva del átomo de carbono (Figura 3.1), que es susceptible de ser atacado por nucleófilos mientras que el oxígeno y nitrógeno por electrófilos especialmente en sistemas aromáticos. Las reacciones comunes de los isocianatos se pueden dividir en dos clases principales: (1) la reacción de isocianatos con compuestos que contienen hidrógeno reactivo para dar productos de adición, y (2) la polimerización de isocianatos, es decir, reacción de autoadministración. De la misma manera, los isocianatos reaccionan con compuestos de hidroxilo para dar uretanos (a) y con aminas para dar ureas (b) [117–119].

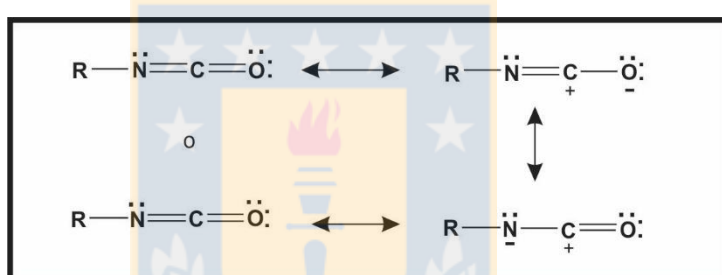


Figura 3.1: Resonancia en isocianatos [119].

Los isocianatos usados para preparar revestimientos de PU pueden ser de estructura aromática, alifática, cicloalifática o policíclica. Los más comúnmente utilizados en la fabricación de PU son TDI (Toluen diisocianato), MDI (Metilen difenil 4,4'-diisocianato), diisocianato de 4,40-diciclohexilmetano ( $H_{12}$ MDI), diisocianato de xileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de xileno hidrogenado (HXDI), naftaleno 1,5- diisocianato (NDI), diisocianato de p-fenileno (PPDI), 3,30-dimetildifenil-4, 40-diisocianato (DDDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno (TMDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de norbornane (NDI), diisocianato de 4,40-dibencilo (DBDI), etc. La estructura química de estos diisocianatos se encuentran en la Figura 3.2 [119].

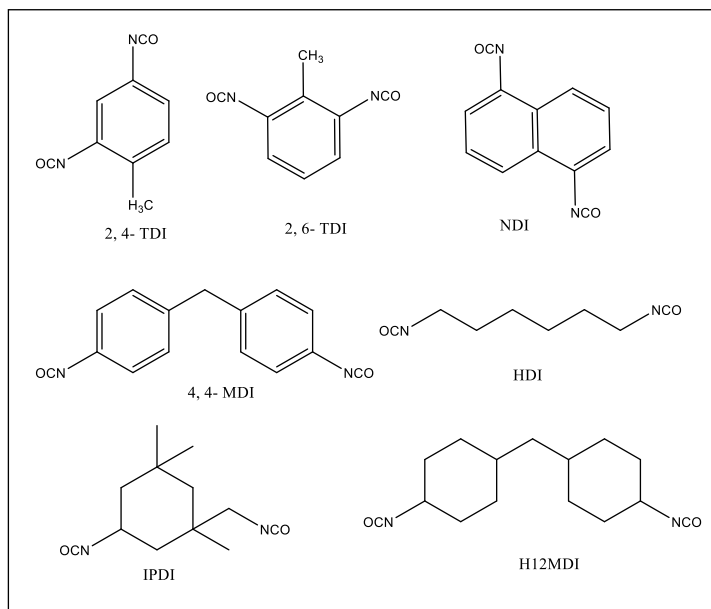


Figura 3.2: Isocianatos comunes [119].

La reactividad de estos diisocyanatos es un factor importante que determina las propiedades finales y a su vez las aplicaciones de este tipo de recubrimiento. Por ejemplo, los diisocyanatos aromáticos (tienen mayor reactividad) dan PU más rígidos que los alifáticos, pero sus estabildades oxidativas y ultravioletas son más bajas. En el caso de isocianatos aromáticos, la naturaleza del sustituyente también determina la reactividad, es decir, los sustituyentes que atraen electrones en posición *orto* o *para* aumentan la reactividad mientras que los sustituyentes donadores de electrones reducen la reactividad del grupo isocianato. En diisocianatos, la presencia del segundo isocianato que atrae electrones aumenta la reactividad del primer isocianato; igualmente, los diisocianatos aromáticos sustituidos en *para* son más reactivos que sus análogos *orto* principalmente atribuidos al impedimento estérico conferido por la segunda funcionalidad -NCO. Las reactividades de los grupos de dos NCO en isocianatos también difieren entre sí, en función de la posición de los grupos -NCO [117–119].

El otro componente utilizado para la formación de PU son los polioles, los cuales presentan una gran cantidad de grupos hidroxilos. También pueden contener éster, éter, amida, acrílico, metal, metaloide y otras funcionalidades, junto con grupos hidroxilo. Los polioles de poliéster (PEP) consisten en grupos éster e hidroxilo en una columna vertebral. Generalmente se preparan mediante la reacción de condensación entre glicoles, es decir, etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y un ácido/anhídrido dicarboxílico (alifático o aromático). Las propiedades de PU también dependen del grado de reticulación, así como del peso molecular del PEP de partida. Mientras que los PEP altamente ramificada resulta en un PU rígido con buena resistencia al calor y a los productos químicos, los PEP menos ramificada proporciona PU con buena flexibilidad (a baja temperatura) y baja resistencia química [117–119].

De manera similar, los polioles de bajo peso molecular producen PU rígidos mientras que los polioles de cadena larga de alto peso molecular producen PU flexible. Un excelente ejemplo de PEP natural es el aceite de ricino. Los PEP son susceptibles de hidrólisis debido a la presencia de grupos éster, y esto también conduce al deterioro de sus propiedades mecánicas. De otra parte, los polioles de poliéter (PETP) son menos costosos que la PEP. Se producen por reacción de adición de etileno u óxido de propileno con iniciadores o iniciadores de alcohol o amina en presencia de un catalizador ácido o básico. Los PU desarrollados a partir de PETP muestra una alta permeabilidad a la humedad y baja  $T_g$ , lo que limita su uso extensivo en recubrimientos y pinturas. Otro ejemplo de polioles es el poliol acrilado (ACP) producido por polimerización por radicales libres de acrilato/metacrilato de hidroxietilo con otros acrílicos. Otro ejemplo son los dioles y polioles de amidas grasas derivadas de VO que han servido como excelentes materiales de partida para el desarrollo de PU [117–119].

Son dos los mecanismos que rigen la formación de PU, el primero es por una reacción de polimerización por condensación de biscloroformiatos con diamina (Figura 3.3 a) y el segundo mecanismo es por una reacción de polimerización por adición de diisocianatos con compuestos hidroxidi o polifuncionales, u otros compuestos que tienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activos (Figura 3.3 b). El último método es más importante desde el punto de vista industrial ya que en este método no se forman subproductos [117–119].

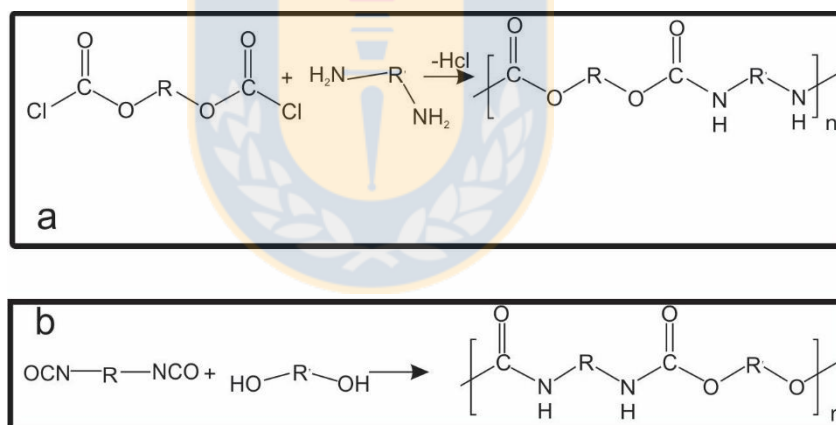


Figura 3.3: a) reacción de biscloroformiatos con diamina, b) reacción de diisocianato con compuestos hidroxidi o polifuncionale [119].

Como se ha mencionado anteriormente, existe un interés creciente en la preparación de recubrimiento a partir de recursos renovables o derivados de fuentes naturales, y amigables con el medio ambiente. Chile es un país con una gran riqueza en recursos naturales (madera, algas, etc.) los cuales pueden servir de materia prima para producir una amplia gama de productos. Actualmente la industria de la madera abarca gran parte del mercado que se sustenta en 2,4 millones de hectáreas. Dicha producción genera un gran volumen de corteza en forma de desecho (1.292.000  $\text{m}^3/\text{año}$ ), con un bajo valor agregado otorgado por la industria forestal (15 US/ton). Estas cortezas son fuentes potenciales de extracto de tanino y fenólico. Las especies más importantes que se utilizan comercialmente para extraer taninos flavonoides incluyen: las cortezas

de pino (*Pinus radiata*), roble (*Quercus sp.*) (Parcialmente hidrolizable también), mimosa (*Acacia mearnsii*) o madera de quebracho (*Schinopsis balansae* o *lorentzii*). Además, los taninos pueden obtenerse como un subproducto de desechos agrícolas como el té (de varias especies) y el café (*Coffea arabica*), así como también los residuos de frutas como cáscaras de caqui (*Diospyros sp.*), piel de uvas (*Vitis vinifera*) y muchos otros [115,120,121].

Son pocos los estudios que se han realizado con respecto a la elaboración de recubrimientos empleando taninos, sin embargo, estudios previos han detallado que es posible utilizar los taninos como poliol para la síntesis de poliuretano [9,122–125]. Se toman como referencia de estos estudios las investigaciones en las que se han utilizado los taninos para la fabricación de adhesivos y los aceites derivados de fuentes naturales para la elaboración de espumas [106,126–128]. Un enfoque más estudiado ha sido el uso de lignina y lignosulfonato/hidroxipropilado para preparar uretanos, aunque este enfoque ha sido más dirigido a los recubrimientos que a los adhesivos. Otros trabajos han preparado resinas adhesivas de poliuretano a base de taninos termoendurecibles utilizando los derivados de hidroxipropilo e hidroxibutilo de los taninos condensados purificados de la corteza de *Pinus pinaster* y otras especies de taninos condensados por reacción con diisocianatos [116,129]. La hidroxipropilación y la hidroxibutilación son uno de los enfoques utilizados para hacer reaccionar materiales polifenólicos con isocianatos para obtener adhesivos y resinas de poliuretano y que facilitan la reacción de los taninos con isocianatos, debido a la introducción de grupos hidroxilo mucho más accesibles en la estructura del tanino, y que su vez aumenta el rendimiento de la reacción. Recientemente, hay estudios que están atrayendo la atención por parte de la comunidad científica y la industria, es el de desarrollar poliuretanos sin emplear isocianatos. Este enfoque se basa en la reacción de policondensación de diaminas con dicitocarbonatos, para llegar a producir polihidroxiuretanos llegando a demostrar que se puede usar taninos en lugar de polioles [102,126,127,130].

Con respecto al proceso de extracción de los taninos, el objetivo de este es liberar los compuestos fenólicos de las estructuras vacuolares donde se encuentran, ya sea por rotura del tejido vegetal o por un proceso de difusión. Normalmente, se requiere un alto rendimiento de extracción para un proceso eficiente, y aunque esto sucediera, no necesariamente se asegura una alta concentración de componentes bioactivos. Dado que algunos componentes bioactivos son muy sensibles al oxígeno y al calor, se debe tener más cuidado para evitar su oxidación y degradación térmica. Por lo tanto, el rendimiento de extracción y las características de los componentes bioactivos también deben considerarse cuando se selecciona un método de extracción. Las técnicas clásicas para la extracción con disolventes a partir de matrices de plantas se basan en la elección del disolvente junto con el uso de agitación y/o calor. Los métodos tradicionales de extracción incluyen maceración, extracción Soxhlet y percolación; sin embargo, a menudo consumen mucho tiempo, requieren cantidades relativamente grandes de disolventes y los compuestos activos a veces se degradan [131–133].

Otros métodos empleados para la extracción de taninos son los métodos de extracción asistida por microondas (MAE) y la extracción asistida por ultrasonido (UAE), los cuales son métodos de extracción no convencional rápidos y eficientes desarrollados para extraer analitos de matrices sólidas. Estas técnicas se han usado para extraer compuestos de varios materiales vegetales, incluyendo semillas de alcaravea, aceitunas, romero y hojas de té verde. En estudios realizados en diferentes matrices vegetales (utilizando disolventes orgánicos polares en el proceso de extracción), los extractos de corteza de pino de varias especies se han destacado por su composición. Estos extractos muestran una alta concentración de taninos condensados, compuestos principalmente de subunidades de (+) - catequina y (-) epicatequina que se ha demostrado que presentan una alta capacidad antioxidante. Sin embargo, todos estos sistemas de extracción utilizan procesos de extracción basados en agua. Para esta investigación se hizo uso de taninos extraídos del *Pinus radiata* en escala piloto empleando etanol como solvente y cuyos resultados ya fueron publicados previamente [131,133,134].

A raíz de lo anterior y según los estudios hechos y citados previamente, los taninos extraídos del *Pinus radiata* tienen un gran potencial para ser utilizados como poliol en la síntesis de PU al actuar como poliol natural debido a los componentes bioactivos (grupos OH) que presenta [133,135]. En este capítulo III se presenta el estudio de la reacción de polimerización de un recubrimiento de poliuretano a partir de tanino de pino como poliol con dos tipos de isocianato, uno de naturaleza alifática (HDI), y otro aromático (MDI). De la misma forma, se estudia la reacción de polimerización de las nanopartículas de ZnO modificada superficialmente con una molécula de APTES (cuyos resultados y método de síntesis y funcionalización se detallan en el capítulo anterior) con el polímero de PU. Se emplearon las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (FTIR) para hacer seguimiento de la reacción de polimerización, termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar el grado de entrecruzamiento y propiedades térmicas como temperatura de degradación y transición vítrea. Previo a esto, se caracterizaron los taninos para determinar la capacidad antioxidante, fenoles totales y concentración de grupos hidroxilos para luego realizar un barrido variando la relación molar entre grupos isocianatos e hidroxilos. Todo esto fue necesario para poder escoger el recubrimiento que presentó mejores propiedades de película y que sería empleado como ligante en la formulación del recubrimiento que se estudiará en el capítulo IV de este trabajo de investigación.



## **3.2. Metodología.**

### **3.2.1. Materiales y reactivos.**

Para la polimerización de los taninos con grupos isocianatos fueron empleados dimetilsulfoxido (DMSO) y acetato de etilo suministrado por Merck como solventes. Como entrecruzante se empleó diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de difenilmetano (MDI) como grupos diisocianatos alifático y aromáticos respectivamente suministrados por Merck. Para la extracción de los taninos del *Pinus radiata* se empleó etanol grado técnico como solvente.

### **3.2.2. Preparación y caracterización de los extractos de corteza de pino.**

#### **Extracción de polifenoles (Escala Piloto).**

La extracción a escala piloto se realizó en un reactor de 4 m<sup>3</sup> de volumen. En la extracción se trabajó con 100 Kg (peso seco) de corteza la cual fue mezclada con una solución de etanol/agua en una relación de 1:20 (w/v) por 120 min a temperatura constante de 120°C. Una vez el extracto fue obtenido, este se secó con presión de vacío (5 kPa) y a temperatura ambiente para remover el etanol usado. Luego se procede con una decantación con agua para obtener una fracción de polifenoles soluble en agua (TS) y otra fracción insoluble en agua (TI). Por último, se realizó una liofilización para su almacenamiento y conservación [131].

#### **Determinación de contenido total de fenoles.**

Para determinar el contenido total de fenoles de las fracciones, se modificó la metodología propuesta por los autores [131]. Se prepararon soluciones de extracto al 0.1 g/L, para el TS se usó agua y dimetil sulfoxido puro (DMSO) [136], proveído por Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA) para el TI, se toman 0.5 mL de dichas soluciones y se mezcla con 2.5 mL del compuesto Folin-Ciocalteu (2 mol equiv./L) diluido al 10% con 2 mL de carbonato de sodio de 75 g/L, luego, esta mezcla se incubó a 45 °C por 15 min para su posterior lectura a 765 nm (Techcomp instruments UV2300, Shanghai, China), las soluciones de control fueron preparadas siguiendo la metodología anteriormente descrita pero reemplazando los extractos por 2.5 mL de agua Molli-Q™, la curva de calibración fue construida usando 0-60 mg/L de soluciones acuosas estándares de ácido gálico. El contenido total de fenoles de cada extracto fue expresado en gramos de ácido gálico equivalente por gramo de extracto seco.

#### **Determinación de la composición de extractos de polifenoles.**

Para determinar la composición de los extractos se utilizó la técnica de cromatografía líquida de alto rendimiento de fase inversa (RP-HPLC) acoplado a un detector de matriz de diodos (DAD) y espectrómetro de masas (MS). Para adaptar el procedimiento para ambos extractos, se modificó el tiempo de análisis y el gradiente de la fase móvil. Se usó un RP-HPLC-DAD-MS equipado con una bomba binaria, y

una columna de núcleo fundido, Kinetex™ C18 (100 mm x 4.6 mm x 2.6 μm). Se filtraron 10 μL de muestra por un filtro Phenex-RC 15 mm de inyección. Se hicieron pasar 2 mL por triplicado usando una fase móvil de ácido acético al 1% (fase A) y acetonitrilo (fase B) con un flujo de 0.8 mL/min. La fase móvil fue programada de acuerdo con la metodología del autor [131]. Los compuestos de los extractos fueron identificados por medio de UV y datos MS y cuantificados por un detector DAD. La cuantificación fue realizada por comparación de curvas de calibración de catequina (0.10-1.00 g/L) y taxifolin (0.06-1.00 g/L).

### **Determinación de la capacidad antioxidante.**

La capacidad antioxidante fue determinada mediante la técnica de espectroscopia de UV-VIS utilizando el compuesto ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) (ABTS) [137,138]. El ABTS se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno, hasta obtener ABTS<sup>+</sup>. Se utiliza el radical ABTS<sup>+</sup> debido a su función como un indicador, este pierde su color azul original cambiando a un color verde característico debido a la presencia de antioxidante en el medio. La intensidad del color varía de acuerdo con la concentración de agentes antioxidantes presentes en el medio. Las lecturas se realizaron a 660nm.

### **3.2.3. Determinación de la concentración de grupos hidroxilos en polioles y punto de saturación de tanino en DMSO.**

El cálculo de la concentración de grupos hidroxilo presentes en los TS y TI se llevó a cabo siguiendo el método estipulado en la norma ASTM D4274. Se prepararon muestras de ambos taninos disueltos en DMSO con una concentración de 2 g/L. De esta solución matriz se tomó 0.6 g de muestra de tanino disuelto en DMSO que fue mezclada con 8.8 mL de piridina y 1.2 mL de anhídrido acético en un matraz puesto en un baño de María a una temperatura de 98 ± 2 °C con agitación constante durante 2 h y conectado a un sistema de reflujo. Luego de este proceso de acetilación, el sistema fue enfriado a temperatura ambiente y el exceso de anhídrido acético fue hidrolizado adicionando 100 mL de agua destilada. La solución se trasladó a un Erlenmeyer para ser titulada con una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0.5 N utilizando fenolftaleína como indicador hasta que la solución cambió a color rosado. Por otro lado, se realizó el mismo experimento a una muestra blanco (sin taninos en DMSO) y a un poliol comercial (LHT 112) para tener un parámetro de referencia.

El número hidroxilo (mg KOH/g muestra) se calculó utilizando la ecuación 2.1.

$$\text{Número hidroxilo} = \frac{(\text{BLI} - \text{EPI}) \times \text{TF} \times \text{CI}}{\text{SIZE}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

BLI= Volumen de KOH utilizado al titular los blancos [mL]

EPI= Volumen de KOH utilizado al titular con las muestras agregadas [mL]

TF= Factor de titulante (1.0 para KOH 0.5N)

CI= Coeficiente de conversión de concentración 28.05 mg/mL

SIZE= Tamaño de la muestra agregada (masa en g)

La determinación del punto de saturación de los taninos en DMSO se hizo por diferencia de peso empleando papel filtro y un sistema de vacío conectado a un Erlenmeyer con embudo de decantación. Se pesaron masas de tanino soluble e insoluble que fueron introducidas gradualmente en un tubo Falcon con 5 mL de DMSO. Se tomaron masas desde 0.2 g en adelante con intervalos de 0.2 g hasta el punto de observar aglomeración o decantación de los polvos. La mezcla se agitó mecánicamente con la ayuda de un agitador vórtex. Por cada masa de tanino se empleó un papel filtro que se pesó antes y después de pasar la mezcla por el sistema de filtración a vacío. Por último, el papel filtro donde quedo el residuo de tanino sin disolver, se secó en un horno a 80 °C durante 12 h. Los datos registrados fueron graficados como concentración vs peso.

### **3.2.4. Barrido experimental para el estudio visual del efecto de la razón molar entre grupos isocianato e hidroxilo (rNCO/OH) sobre las propiedades del PU formado.**

Para llevar a cabo el barrido en el que se varió la relación rNCO/OH se utilizó DMSO y acetato de etilo como solventes, tanino soluble e insoluble como polioles, difenilmetano 4,4'-diisocianato (MDI) como isocianato aromático y diisocianato de hexametileno (HDI) como isocianato alifático.

Se tomaron valores desde 0.85 hasta 1.15 con intervalos de 0.05. A partir de esto se calculó los gramos de isocianato manteniendo fijo los gramos de polioliol garantizando siempre la relación molar empleando la ecuación 2.2.

$$r = \frac{\text{moles NCO}}{\text{moles OH}} = \frac{\text{masa isocianato} \cdot \% \text{NCO} \cdot \text{masa molar OH}}{\text{masa tanino} \cdot \% \text{OH} \cdot \text{masa molar NCO}} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Por otra parte, se trabajó con distintas proporciones de solventes, variando la relación másica de DMSO/acetato de etilo con intervalos de 10 hasta una relación de 50/50. Una vez establecida la relación másica adecuada del solvente, todos estos reactivos fueron introducidos en un tubo Falcon para ser agitado mecánicamente con un agitador vórtex. Posteriormente, la mezcla se vertió sobre la parte superior una leneta y fue desplazada uniformemente hacia la parte inferior de la leneta empleando un aplicador de película Baker Elcometer 3520 a un espesor constante de 90 μm. Una vez aplicada la película se empezó a medir el tiempo de secado al tacto.

### **3.2.5. Incorporación de nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas en la matriz polimérica de tanino con grupos isocianatos.**

Las películas compuestas híbridas de tanino soluble e insoluble con nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas y sin funcionalizar, se prepararon añadiendo dichas cargas nanométricas en concentraciones 1% en peso en una mezcla de tanino disuelto en DMSO y acetato de etilo y entrecruzado con MDI con la mejor relación rNCO/OH del barrido experimental planteado anteriormente. La mezcla se preparó en un tubo de ensayo se agitó durante 15 min en un agitador vortex para obtener un híbrido

homogéneo. Luego de adicionar el MDI, la mezcla se coló en una caja Petri y se secó en un horno de vacío a 60 ° C durante 12 h para eliminar el disolvente. Las películas se almacenaron a temperatura ambiente (25-30 °C) y condiciones de humedad (80-85 %) durante 1 semana para obtener una película completamente curada.

### **3.2.6. Ensayos de caracterización.**

#### **Espectroscopia infrarroja (FTIR).**

Los espectros FTIR de la reacción de polimerización de los taninos (soluble e insoluble) con los grupos isocianatos se registraron utilizando un espectrómetro de Infrarrojos Spectrum Two Perkin-Elmer. Cada espectro se obtuvo mediante escaneos consecutivos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en un rango de 4000-500 cm<sup>-1</sup>.

#### **Análisis termogravimétrico (TGA).**

El análisis termogravimétrico se realizó utilizando un analizador Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Aproximadamente 5 mg de muestra se sometieron a un ciclo de calentamiento en el intervalo de 25-550 °C. La velocidad de calentamiento fue de 20 °C/min. El sistema fue purgado con nitrógeno a una velocidad de flujo de 50 mL/min. Las muestras se analizaron en crisoles de aluminio.

#### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

Los ensayos DSC se llevaron a cabo en el equipo NETZSCH, modelo DSC 204F1. Sus masas fluctuaron entre 5 y 18 mg y se colocaron en crisoles de aluminio. El ciclo térmico comenzó desde los -40°C hasta alcanzar los 550°C con una velocidad de 10°C/ min y una atmósfera protectora de nitrógeno. Se obtuvieron resultados de temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y la entalpía involucrada en este proceso.

#### **Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

La caracterización morfológica del polímero se realizó en un microscopio electrónico de barrido (Joel Model JSM 6300 LY) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras previamente sumergidas en nitrógeno líquido se recubrieron por pulverización catódica con oro de aproximadamente 50 nm de espesor. Las muestras también se analizaron mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

### 3.3. Análisis y discusión de resultados.

#### 3.3.1. Caracterización de los extractos de tanino de corteza de pino.

Para la caracterización de los extractos de taninos se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros: contenido de fenoles totales, capacidad antioxidante y actividad antirradical, además de la determinación de taxifolin y catequina. Los resultados de la caracterización son mostrados en la Tabla 3-1. Se observa que el contenido de fenoles totales fueron  $0.528 \pm 0.003$  y  $0.603 \pm 0.002$  ( $\text{g}_{\text{gallic acid}}/\text{g}_{\text{extract}}$ ) para TS y TI, respectivamente. Estos contenidos de fenoles son similares a los obtenidos por Fernandez et al para la fracción TS [131]. Mientras que la fracción TI no pudo ser determinada debido a la insolubilidad en solventes polares. En este trabajo se pudo caracterizar la fracción TI debido a que los ensayos de solubilidad fueron positivos en DMSO sin presentar interferencias en las técnicas ni deterioro en los equipos.

Por otra parte, la capacidad antioxidante y antirradical de los extractos TS y TI fueron determinadas con el fin de identificar cuál de los dos será efectivo como inhibidor orgánico de corrosión. Diferentes autores han realizado estas determinaciones para aplicaciones médicas, pero nunca para asociar su capacidad antioxidante con su capacidad anticorrosiva [137,139]. Se encontró que la capacidad antioxidante de las fracciones TS y TI fueron alrededor de 68.77 y 21.22%, respectivamente. Esto indica que hay una diferencia porcentual de 47.55%. De igual forma, el TS presentó mayor capacidad antirradical (83.97%) que el TI (38.05%). Para determinar las diferencias presentes en ambos extractos se cuantificó el contenido de catequina y taxifolin. Para estos compuestos se reporta una configuración química rica en grupos hidroxilos junto con grupos aromáticos capaces de formar complejos metálicos [10,139].

Tabla 3-1: Caracterización de los extractos de tanino. Fuente: Elaboración propia.

Propiedades	TS	TI
Fenoles totales ( $\text{g}_{\text{gallic acid}}/\text{g}_{\text{extract}}$ )	$0.528 \pm 0.003$	$0.603 \pm 0.002$
Capacidad antioxidante (%)	$68.77 \pm 0.11$	$21.22 \pm 0.36$
Actividad antirradical (%AA)	$83.97 \pm 0.35$	$38.05 \pm 0.40$
Catequina ( $\text{mg}/\text{g}_{\text{extract}}$ )	$44.9 \pm 2.6$	$15 \pm 0.15$
Taxifolin ( $\text{mg}/\text{g}_{\text{extract}}$ )	$19.5 \pm 1.9$	$21 \pm 0.17$

#### 3.3.2. Determinación de la concentración de grupos hidroxilos en polioles y punto de saturación de tanino en DMSO.

La determinación de la concentración de grupos hidroxilos en los TS y TI se realizó por medio de un método de titulación estandarizado en la norma ASTM D4274 (Anexo 1). El valor calculado a partir de la ecuación 2.1 fue utilizado posteriormente para determinar la relación molar entre los grupos NCO de los isocianatos y los grupos OH de los ambos taninos. El volumen de KOH utilizado para titular todas las muestras al



igual que el cálculo del % de OH se encuentran en la Tabla 3-2. En los resultados obtenidos se puede apreciar que el número hidroxilo calculado para el poliol comercial LHT 112 arrojó un valor promedio de 111.24, lo que quiere decir que la concentración de grupos hidroxilo en este poliol es de 11.12%. Para este poliol comercial se reporta que su concentración de grupos hidroxilo es de 11.2%. El error de la medición es de apenas 0.0071%, con lo cual se infiere que el método fue bastante certero para estimar el porcentaje de grupos hidroxilo en polioles. Por otro lado, la concentración promedio de grupos hidroxilo para TS fue de 12.46% y si se compara con el 11.5% estimado por Riva Riquelme [140], se puede ver que los valores son cercanos, dando credibilidad al valor estimado en esta investigación. Por otro lado, para TI se estimó que su concentración de grupos hidroxilo es de 13.01% dando inferencia de que tiene una mayor reactividad.

Tabla 3-2: Concentración de grupos hidroxilo calculada para cada poliol. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Volumen KOH [mL]	% OH	Volumen KOH promedio [mL]	%OH Promedio	Desviación estándar Volumen	Desviación estándar %OH
Blanco muestra 1	56.05	0	56.5	-	0.636	-
Blanco muestra2	56.95	0				
LHT 112 muestra 1	54	112.7	54.03	111.575	0.035	1.591
LHT 112 muestra 2	54.05	110.45				
TS muestra 1	53.75	123.50	53.72	124.60	0.15	5.69
TS muestra 2	53.55	130.76				
TS muestra 3	53.85	119.54				
TI muestra 1	53.65	132.09	53.63	130.14	0.03	2.19
TI muestra 2	53.6	130.55				
TI muestra 3	53.65	127.78				

En cuanto a la determinación del punto de saturación de los taninos en DMSO, se presenta en la Figura 3.4 el gráfico masa de tanino vs concentración de tanino en DMSO. En él se observa que el TS presenta mayor solubilidad en DMSO que el TI. El objetivo de este experimento fue ir aumentando la masa agregada de tanino hasta que a cierta cantidad de masa agregada la concentración dejara de aumentar, lo que debió verse como una serie de puntos horizontales constantes. Ante la dificultad de llegar a esta condición de encontrar el punto de saturación de taninos en DMSO de manera cuantitativa, ya que se llegaban a apreciar restos de taninos en las paredes de los tubos, se procedió a realizar una inspección cualitativa (visual) (Anexo 2). A partir de esto se llegó a estimar entonces una concentración máxima de saturación de 160 g/L y 90 g/L para el TS y TI respectivamente.

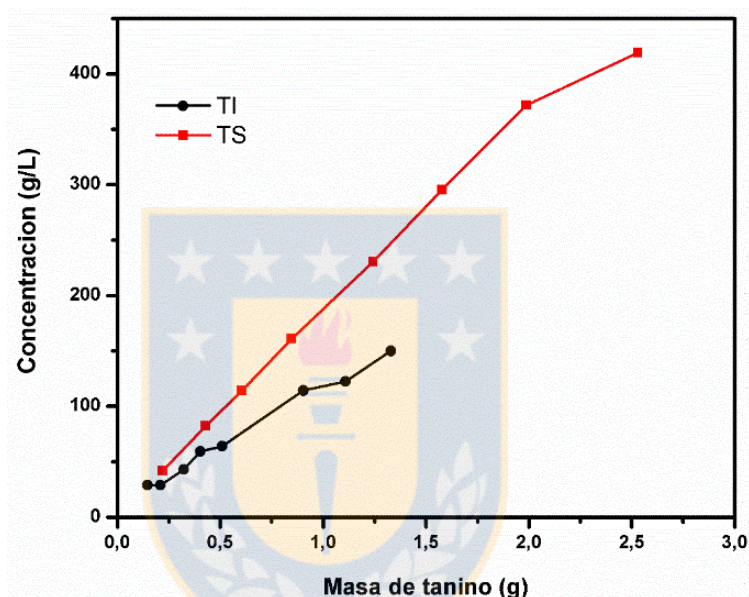


Figura 3.4: Gráfico masa de tanino vs concentración de tanino en DMSO para la determinación del punto de saturación. Fuente: Elaboración propia.

### 3.3.3. Barrido experimental para el estudio visual del efecto de la razón molar entre grupos isocianato e hidroxilo ( $r_{\text{NCO/OH}}$ ) sobre las propiedades de película del PU formado

El barrido experimental para determinar la relación molar  $r_{\text{NCO/OH}}$  se llevó a cabo en un rango de  $r$  de 0.85 a 1.15 con intervalos de 0.05. Previo a esto fue necesario determinar la relación de solvente (DMSO/Acetato de etilo) adecuado que garantizara la solubilidad de los taninos y el curado de la película. Como primer ensayo se utilizó una relación másica de solvente de 90% acetato de etilo y 10% de DMSO, MDI y TS con una relación molar  $\text{NCO/OH}$   $r=0.85$  (por razón de practicidad). Como resultado de esto se pudo apreciar que el TS no logró mezclarse con los otros componentes debido a fuerte repulsión con el acetato de etilo que hace que se separe (Figura 3.5 a).



Figura 3.5: a) relación másica de solvente de 90% acetato de etilo y 10% de DMSO, MDI y TS con una relación molar NCO/OH  $r=0.85$ , b) aplicación de mezcla sobre leneta. Fuente: Elaboración propia.

A partir de lo anterior, para los siguientes experimentos se aumentó la proporción del DMSO. Cuando se alcanzó una relación másica de solventes 50% acetato de etilo y 50% de DMSO, con una relación molar  $r=0.85$ , se pudo obtener por primera vez una solución casi homogénea, pero que al ser aplicada sobre la leneta generó una película granulosa debido a la repulsión que seguía presentando el acetato de etilo. Sin embargo, para la mezcla conformada con 40% acetato de etilo y 60% DMSO el resultado al ser aplicado sobre leneta mostró una textura lisa, deseable para las propiedades de pintura que se busca obtener, siendo esta la relación de solvente adecuada utilizada para llevar a cabo la formulación del recubrimiento (Figura 3.5 b). En cuanto al barrido experimental la mejor relación  $r_{NCO/OH}$  fue para un  $r=0.85$  para el TS por los valores de tiempo de secado al tacto obtenido (1 min 25 s) y por las características visuales como textura lisa, y solubilidad del tanino después de ser aplicadas, mientras que para el TI la mejor relación fue de un  $r=1$  con un tiempo de secado al tacto de 1 min 33 s. Todos los resultados de este barrido experimental se encuentran en el anexo 3.

Al querer fabricar la resina de poliuretano en distintas proporciones de acetato de etilo: DMSO (70:30, 50:50, 40:60, 30:70), y variando las relaciones molares de grupos isocianato/hidroxilos provenientes del diisocianato de hexametileno (HDI) y tanino soluble respectivamente, la solución no logró un mezclado homogéneo en el tubo, ya que el HDI no era compatible con el DMSO, formándose claramente 2 fases totalmente identificables. Este comportamiento presentado con el isocianato alifático nos hace descartar su uso en la formulación de un recubrimiento de poliuretano con tanino.

### 3.3.4. Ensayos de caracterización.

#### Espectroscopia infrarroja (FTIR).

Para confirmar la reacción de polimerización de la resina de PU, Se hizo uso de la técnica de FTIR. Los espectros de infrarrojo de TS, TS-ZnO-NPs, y TS-funct ZnO-NPs se muestran en la Figura 3.6 a). En todos los espectros aparece una banda ancha e intensa alrededor de  $3240\text{ cm}^{-1}$ , la cual se puede atribuir a bandas de tensión de enlaces O-H y N-H [61]. En  $3000$  y  $2921\text{ cm}^{-1}$  aparecen dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , en el caso de TS-funct ZnO-NPs las bandas son más intensas, probablemente debido a la presencia de las NPs funcionalizadas que poseen grupos  $\text{CH}_2$ . Adicionalmente, para el espectro correspondiente a TS-funct ZnO-NPs se observa un pequeño desplazamiento de la banda de tensión correspondiente al grupo carbonilo hacia  $1664\text{ cm}^{-1}$ , este desplazamiento puede estar asociado a la formación de enlaces urea por la reacción entre NPs funcionalizadas y el MDI [84].

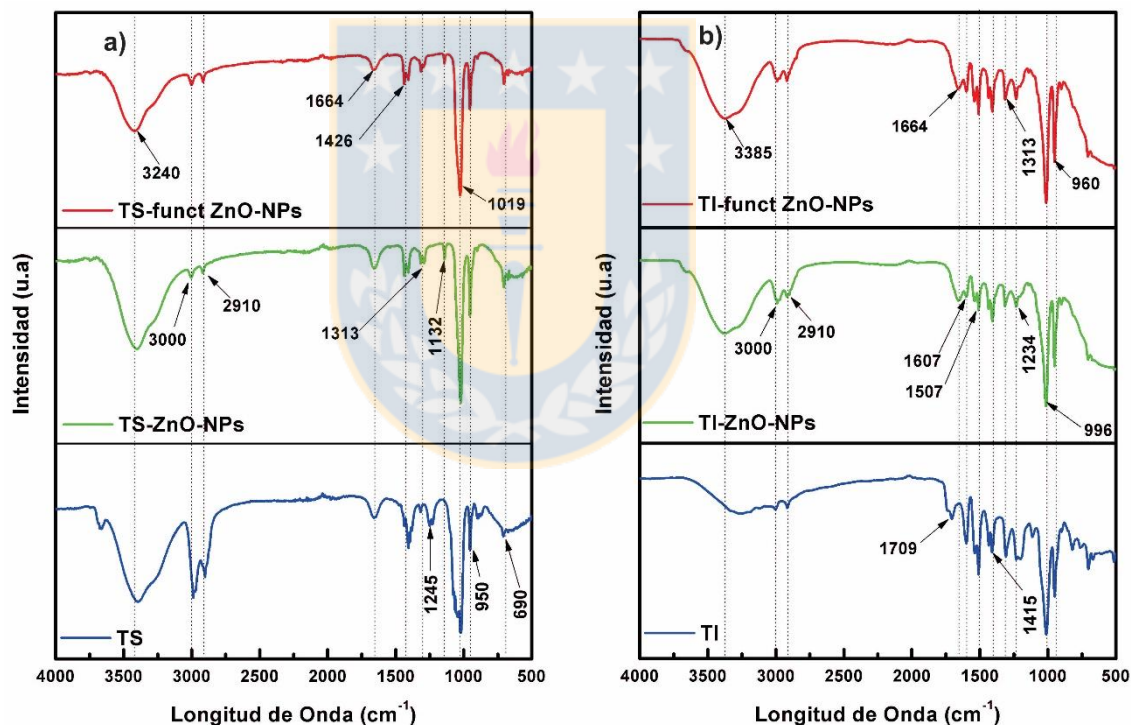


Figura 3.6: Espectro FTIR de la reacción de polimerización del recubrimiento de: a) TS y b) TI con MDI. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3.6 b), se muestran los espectros de TI, TI-ZnO-NPs y TI-funct ZnO-NPs. Al igual que para el tanino soluble, en todos estos espectros se evidencia la presencia de una banda ancha alrededor de  $3385\text{ cm}^{-1}$ , la cual se puede atribuir a la vibración de tensión de los grupos O-H y N-H [61]. En estos espectros probablemente el cambio más significativo es el desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo C=O, la cual se desplaza hacia menores longitudes de onda ( $1664$

cm<sup>-1</sup>) para las TI-funct ZnO-NPs, este desplazamiento se puede atribuir a pequeñas formaciones de urea producto de la interacción de las NPs funcionalizadas con el MDI, lo cual demuestra que al utilizarse NPs funcionalizadas, estas interactúan mediante la formación de enlaces covalentes con la matriz polimérica, tal como se ha reportado en trabajos anteriores [84].

### **Análisis termogravimétrico (TGA).**

El análisis TGA y DTG proporcionan información, no solo de la estabilidad térmica de los poliuretanos, sino también de su estructura, ya que se pueden obtener los pasos de degradación diferenciados. El análisis térmico de los recubrimientos de poliuretano se determinó mediante los datos de TGA enumerados en la Tabla 3-3 al igual que en la Figura 3.7 a y b) para el TS y Figura 3.7 c y d) para el TI. Sus temperaturas de descomposición térmica mostraron que la introducción de las partículas orgánicas en las estructuras principales del polímero aumentó la estabilidad térmica para el caso de los recubrimientos con TI, mientras que los recubrimientos con TS presentaron un patrón similar sin cambios significativamente notorios en el mecanismo de degradación de los polímeros de la matriz. De acuerdo con la Figura 3.7, se puede notar que todos los recubrimientos mostraron procesos de degradación en tres etapas y que el grado de estabilidad térmica depende aparentemente de las ZnO-NPs presentes en el PU, siendo más notorio estos tres procesos de degradación para el TI (Figura 3.7 c y d)).

Tabla 3-3: Temperatura de degradación y masa residual de la reacción de polimerización entre TS y TI con ZnO-NPs y funct ZnO-NPs Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Temperatura de degradación 1 (°C)	Temperatura de degradación 2 (°C)	Temperatura de degradación 3 (°C)	Masa residual (%)
TS	95	237.7	302.02	27.8
TS-ZnO-NPs 1%	75.5	230.9	251.39	28.04
TS-funct ZnO-NPs 1%	93.2	214.9	242.8	26.09
TI	94.5	254.4	341.8	17.12
TI-ZnO-NPs 1%	99.9	249.3	346	17.37
TI-funct ZnO-NPs 1%	100.6	261	328.4	14.83

La primera etapa de degradación que ocurre entre los 95 °C- 75 °C para el TS y entre 100 °C - 94° C para el TI, puede atribuirse a la eliminación de humedad u otras moléculas poco ligadas. La segunda etapa de degradación que va entre los 237 °C- 214 °C para el TS y entre 261 °C- 249 °C para el TI, que puede correlacionarse de forma robusta con la descomposición del ZnO seguida de la eliminación térmica de la parte orgánica. El tercer y último paso de descomposición que se presenta entre los 302 °C - 242 °C para el TS y entre 346 °C- 328 °C para el TI, se debe a la degradación de la estructura del poliuretano. En general, la estabilidad térmica se encuentra ligeramente aumentada para los recubrimientos con carga de ZnO-NPs modificadas y sin modificar [61,82].



Asimismo, se puede apreciar que a medida que se incorporan ZnO-NPs, la temperatura de descomposición inicial de los recubrimientos de PU disminuye para el TS y aumenta para el TI, presentando el mismo comportamiento para los dos procesos de descomposición restantes respectivamente, lo que indica que el recubrimiento de PU con cargas nanométricas tiene una estabilidad térmica mayor con respecto a las formulaciones sin cargas solo para los recubrimientos de TI. Este aumento de la estabilidad térmica se debe al hecho de que las nanopartículas de ZnO actúan como un aislante térmico y una barrera de transporte de masa a los productos volátiles generados durante la descomposición y, por lo tanto, aumentan la temperatura de descomposición [61,141,142]. Por lo anterior se puede deducir que la descomposición de ZnO y su subproducto acelerará la descomposición de la matriz de polímero TS, causando la estabilidad térmica disminuida de los recubrimientos de TS-ZnO-NPs 1% y TS-funct ZnO-NPs 1%, lo que indica que los compuestos se descomponen a temperaturas más bajas que la matriz de TS.

Las siguientes razones sugieren una posible explicación para el cambio de la estabilidad térmica de los compuestos. Por un lado, la estructura de la red funct-ZnO-NPs en la matriz TS y TI podría limitar el movimiento de las cadenas de polímeros o actuar como aislante térmico y barrera de transporte de masa a los productos volátiles generados durante la descomposición, lo que provoca un retraso de la degradación térmica. Por otro lado, como el ZnO es un semiconductor intrínseco de tipo n, es capaz de formar vacíos libres de oxígeno en la red inducida por excitación térmica. Las vacantes de oxígeno pueden atrapar y unir electrones para formar sitios catalíticos activos en ZnO, y el oxígeno libre promueve la formación de radicales peroxilos para dañar las cadenas de polímero. Por lo tanto, la formación de oxígeno libre y las vacantes de oxígeno juega un papel importante en la degradación de los polímeros [141,143].

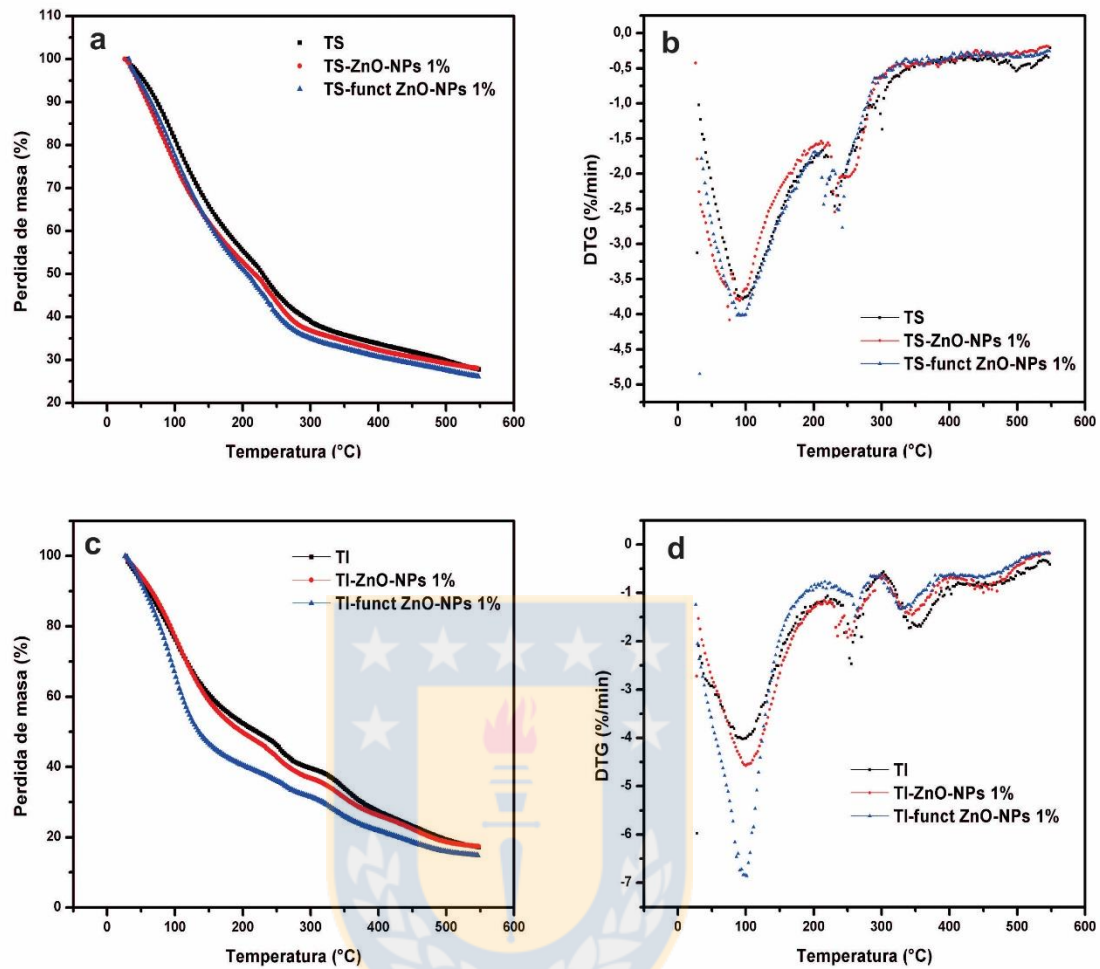


Figura 3.7: Análisis termogravimétrico (TGA) de: a) TS, c) TI y Termogravimetría diferencial (DTG) de: b) TS, d) TI. Fuente: Elaboración propia.

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Otra forma de monitorear los cambios en el polímero debido a las cargas de los nanomateriales es a través del análisis de sus transiciones térmicas. En la Figura 3.8 a y b), se muestra los DSC del polímero de TS y TI con MDI y las cargas nanométricas de ZnO modificadas y sin modificar. Los datos de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se reportan en la Tabla 3-4. En esta, se puede apreciar que la  $T_g$  disminuye para todas las muestras, siendo mucho menor para el recubrimiento de TS. En general, el valor de  $T_g$  está asociado con la movilidad segmentaria de las cadenas de polímero. Por lo tanto, las cargas nanométricas de ZnO pueden servir para aumentar el valor de  $T_g$  de la película de polímero al disminuir la movilidad de las cadenas cerca de la superficie de la nanopartícula [82,143].

Tabla 3-4: Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del recubrimiento de TS y TI con ZnO-NPs y funct - ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	$T_g$ (°C)
TS	79.6
TS-ZnO-NPs 1%	62.1
TS-funct ZnO-NPs 1%	62
TI	96.2
TI-ZnO-NPs 1%	87.5
TI-funct ZnO-NPs 1%	89.9

Dos contribuciones dominantes que afectan la movilidad las cuales son el confinamiento físico y las fuertes interacciones (a veces, la reacción química) entre la cadena de polímero y la superficie de relleno. Aunque la introducción de ZnO con grupos polimerizables por radicales reactivos puede aumentar la densidad de reticulación en el recubrimiento, igualmente los enlaces C-Si-O flexibles y las cadenas relativamente largas en nanopartículas de ZnO modificadas en la superficie pueden limitar el aumento de  $T_g$  en el recubrimiento, esto justifica los resultados obtenidos en los DSC de los recubrimientos polymerizados a partir de taninos, MDI y nanopartículas de óxido de zinc modificadas y sin modificar [82].

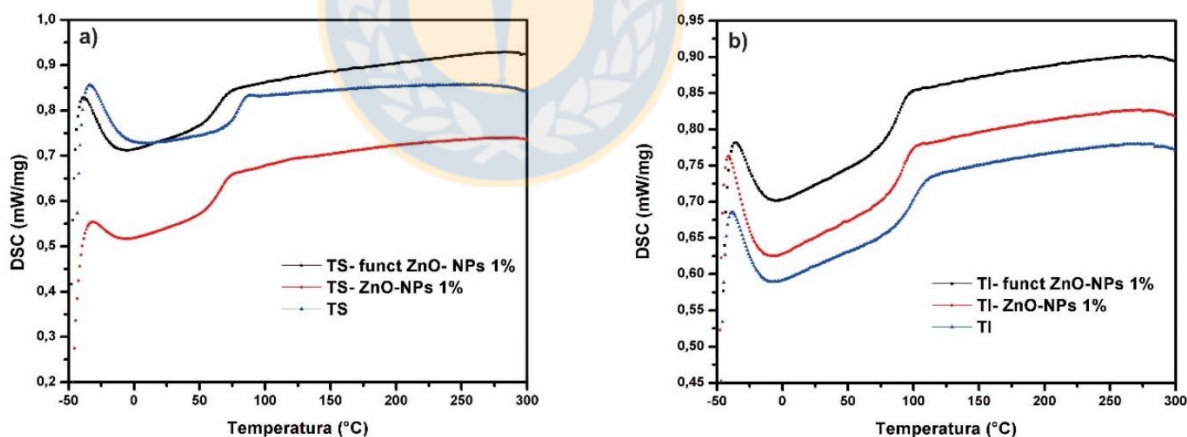


Figura 3.8: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de: a) TS y b) TI con ZnO-NPs y funct ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

## Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La morfología del recubrimiento de poliuretano polimerizado a partir de polifenoles, MDI y nanopartículas de ZnO modificado y sin modificar se muestra en la Figura 3.9 para el TS y en la Figura 3.10 para el TI. Como se ve en las imágenes SEM (Figura 3.9 a y b)), hay defectos notorios como poros y grietas que pueden afectar las propiedades del recubrimiento cuando este sea aplicado en un sustrato metálico, dejando penetrar las especies corrosivas que entran en contacto directo con el sustrato a través del recubrimiento, siendo esto perjudicial para la capacidad anticorrosiva de la formulación de PU que se estudiará en el capítulo IV.

Es de saber que la modificación de la superficie de las nanopartículas de ZnO por un agente de acoplamiento de silano y la posterior polimerización por radicales podrían ayudar a aumentar su dispersión en la matriz polimérica [83], sin embargo, en las micrografías tomadas no se pudo apreciar de manera clara lo dicho anteriormente. Por un análisis EDS (Figura 3.9 c y d)) se puede detallar la presencia zinc, lo que evidencia la incorporación de óxido de zinc en la matriz.

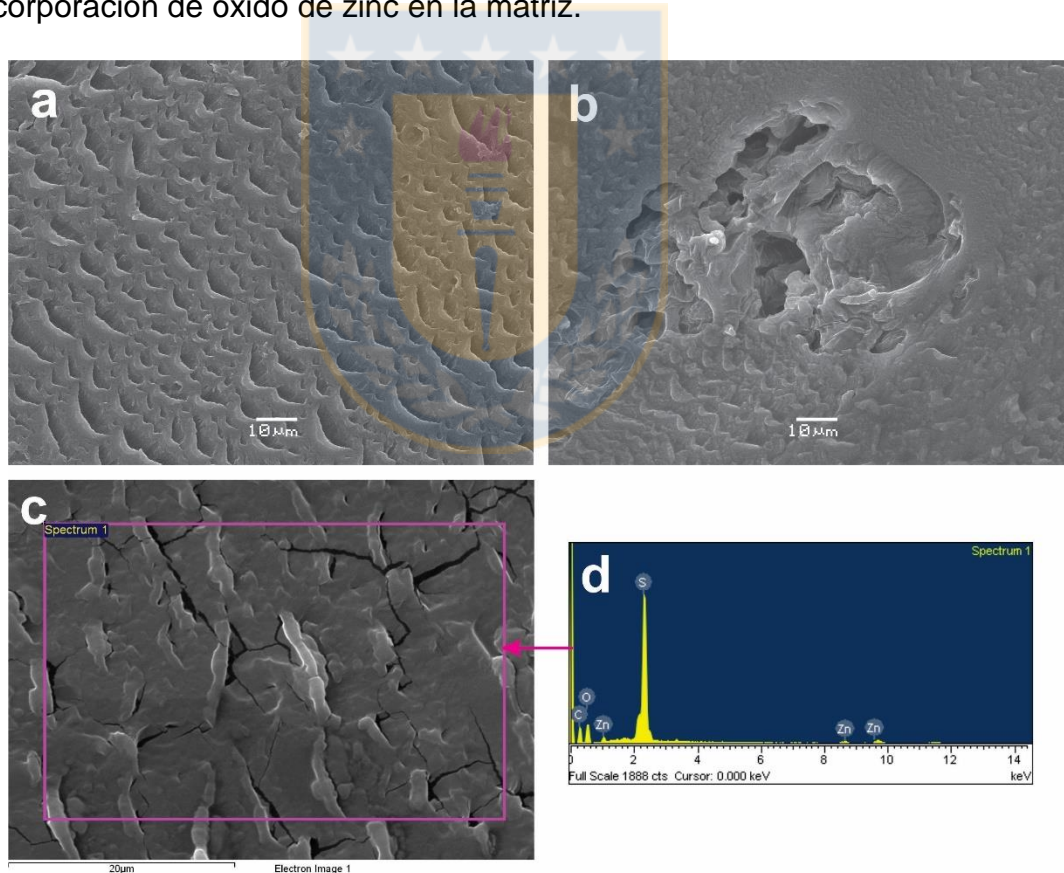


Figura 3.9: a-b) Imágenes SEM del recubrimiento de TS, c-d) Imágenes SEM y EDS del recubrimiento de TS con ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Una morfología con defectos muy similar a la anteriormente analizada se presenta en la Figura 3.10 que corresponde al recubrimiento con TI. Se nota de presencia de poros y restos filamentos adheridos en la superficie. La presencia de esto se atribuye a la reactividad del tanino y a la formación de espuma cuando reacciona con el isocianato, y que influían también directamente con los tiempos de secado al tacto.

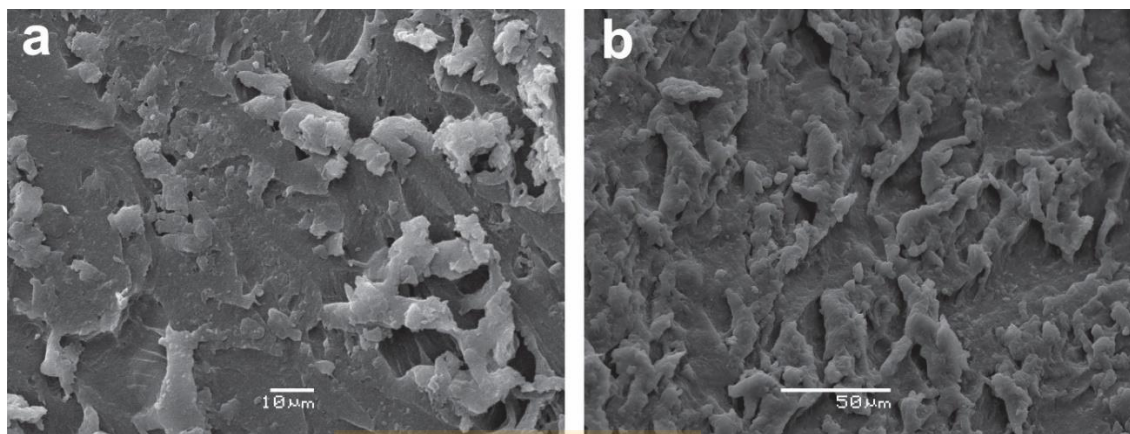


Figura 3.10: Imágenes SEM del recubrimiento de TI: a) sin nanopartículas de ZnO b) con nanopartículas de ZnO. Fuente: Elaboración propia.

### 3.4. Conclusión.

Para la formulación del recubrimiento de poliuretano se determinó que la película que presentó las mejores propiedades (homogeneidad, brillo) fue la que contó con un  $r=0.85$ . En otro aspecto, de los dos taninos disponibles, el TI se descartó por presentar un comportamiento más complejo con respecto al TS, hecho que se manifestó a través de heterogeneidad en la superficie de la película de la resina de poliuretano, el poco tiempo de secado producto de la alta reactividad por el % de grupo OH, y la baja solubilidad. Dadas estas que se presenta en el capítulo IV. La utilización del isocianato alifático (HDI) fue descartado por la incompatibilidad con el DMSO. Por otro lado, la formación de enlaces uretano para la reacción de tanino con MDI fue validada mediante análisis FTIR, asimismo se pudo hacer seguimiento a la reacción entre las funct-ZnO-NPs y los taninos. En cuanto a las propiedades térmicas, se evidenciaron tres procesos de degradación que dependía aparentemente de las NPs, siendo el TI el que presentó una mayor estabilidad térmica sustancial. Los análisis DSC mostraron una disminución en la temperatura de transición vítrea. Por último, las micrografías SEM mostraron defectos (poros y grietas), atribuidos a rápida reacción de curado que se reflejó en el tiempo de secado y en la formación de espuma. Estos defectos pueden afectar las propiedades anticorrosivas que se estudiaran en el capítulo IV de esta investigación.



#### 4. CAPÍTULO IV: FORMULACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO Y SUPERHIDROFOBICO DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIFENOLES DE FUENTES NATURALES (Tanino de pino).

##### 4.1. Marco teórico y estado del arte.

Se ha estimado que los costos anuales relacionados con la prevención de la corrosión constituyen una parte importante del producto nacional bruto de cada país. Aunque el valor de tales números es siempre discutible, los problemas de corrosión son claramente de gran importancia en las sociedades modernas. Además de los costos económicos y los retrasos tecnológicos, la corrosión puede conducir a fallas estructurales que tienen consecuencias dramáticas para los seres humanos y el entorno circundante [144,145]. Por definición, "la corrosión es la interacción fisicoquímica entre un metal y su entorno, lo que resulta en cambios de las propiedades del metal y que a menudo pueden llevar a un deterioro de este "(ISO 8044-1986). La corrosión de los metales es un fenómeno natural que actualmente es responsable de un daño global importante dentro del sector industrial lo cual se evidencia en la alteración de la durabilidad y de la operatividad de numerosas maquinarias y equipos [146,147]. Este es un fenómeno espontáneo, pues todos los metales presentan una tendencia a perder electrones (oxidarse), regresando así a su estado natural (estable termodinámicamente) en el cual están combinados formando óxidos, sales, hidróxidos, minerales, entre otros, un esquema representativo se muestra en la Figura 4.1. Para que exista el fenómeno de la corrosión es necesario la formación de una pila o celda de corrosión, la cual está constituida por los siguientes elementos; ánodo, cátodo, conductor metálico y una solución conductora, también es necesario la presencia de una diferencia de potencial entre los electrodos o zonas anódicas y catódicas, cuando se logra eliminar o controlar alguno de estos elementos, la corrosión puede controlarse [146,147].

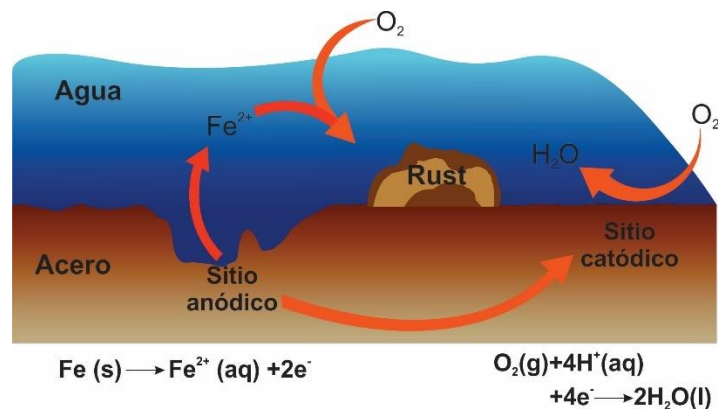


Figura 4.1 Esquema representativo del proceso de la corrosión en acero y la formación de óxido (Rust). Fuente: Elaboración propia.

Casi todos los mecanismos de corrosión envuelven el intercambio en la transferencia de electrones. Es por eso, que para poder llegar a clasificarla es necesario tener conocimiento de la naturaleza que la origina, el medio agresivo, morfología, y las acciones físicas simultaneas. Según estos criterios es posible clasificar a la corrosión en (Tabla 4-1):

Tabla 4-1: Clasificación de los procesos de corrosión, según diferentes criterios [145]

<b>Criterio</b>	<b>Tipo de corrosión</b>	<b>Característica</b>
<b>Naturaleza del medio agresivo</b>	Corrosión seca	Involucra reacciones de gases con metales a altas temperaturas o de sales fundidas
	Corrosión húmeda	Siempre se requiere la presencia de humedad, es decir se lleva a cabo en un medio líquido o húmedo.
<b>Apariencia del metal corroído</b>	Corrosión localizada	Esta se da cuando son afectadas pequeñas áreas del metal. El picado puede ocurrir en la superficie del metal o aleación expuesta libremente y en donde la superficie no es homogénea esto quiere decir que presenta celdas locales por diferencias metalúrgicas (composición y estructura del metal) bajo depósitos de materia extraña o como imperfecciones en la película que los recubre, puede ser por erosión, por picadura, intergranular, hendidura.
	Corrosión uniforme	Cuando un metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie. Se lleva a cabo sobre grandes áreas de la superficie de un metal. Esta se puede desarrollar en un ambiente húmedo o seco y puede ocasionarse química o electroquímicamente. Este tipo de corrosión es el más común y fácil de predecir
<b>Causa o mecanismo</b>	Corrosión por oxidación	La corrosión por oxidación se debe a la presencia de oxígeno y es una de las formas comunes de la corrosión y sus manifestaciones son fácilmente reconocibles. Son las capas de herrumbre que se presentan en la superficie metálica (pérdida de peso del material). La amplitud con que se realiza este tipo de corrosión depende de varios factores tales como: la temperatura, erosión de las superficies metálicas, depósitos de corrosión, tipo de electrolito, entre otros. La presencia de oxígeno acelera la corrosión en la mayoría de los casos. Hace esto debido a que es un fuerte y rápido agente oxidante en las reacciones catódicas. La corrosión por oxígeno generalmente causa corrosión por picaduras.
	Corrosión electroquímica	Se define como una reacción química donde hay transferencia de electrones, es decir es una reacción química que comprende el fenómeno de oxidación y reducción. Como la corrosión metálica es casi siempre electroquímica puede ser mejor comprendida observando las reacciones típicas de corrosión, esto es la reacción anódica y la reacción catódica del proceso de corrosión.
	Corrosión galvánica	Este tipo de corrosión ocurre cuando dos metales de distinta naturaleza química se encuentran en contacto y sumergidos en un electrolito, o también pueden estar unidos con un conductor eléctrico Cuando la corrosión galvánica ocurre, una diferencia de potencial se tiene que presentar entre los dos metales, el cual sirve como una fuerza de empuje para que pase una corriente eléctrica a través de un conductor. Este flujo de corriente es el resultado de la corrosión que manifiesta uno de los metales, el más activo según su colocación en la serie electromotriz.

---

#### Corrosión biológica

La corrosión biológica es otro tipo de corrosión reconocida como tal, se le dan otros nombres, como bacteriológica y microbiológica. La actividad metabólica de los microorganismos puede provocar directa o indirectamente un deterioro del metal por procesos de corrosión. Algunas de las consecuencias de la actividad de este metal podrían ser: Los microorganismos que se asocian a la corrosión son de dos tipos: aeróbicos y anaeróbicos. Los aeróbicos crecen con facilidad en un ambiente que contenga oxígeno, mientras que los anaeróbicos medran en un ambiente virtualmente desprovisto de oxígeno atmosférico. La película de hidrógeno polarizante es removida por bacterias sulfatorreductoras, dando sulfuros que provocan la corrosión. Otro tipo de corrosión se lleva a cabo cuando existen facilidades para el desarrollo de bacterias saprófitas que se alimenta de la materia orgánica en o cerca de la tubería, en donde bajan el contenido de oxígeno, del suelo bajo condiciones anaeróbicas durante este periodo de crecimiento la película de oxígeno presente en la superficie metálica se agota, esto provoca que el metal se haga anódico respecto a la tubería presente en el suelo aireado. Se establece una diferencia de potencial entre partes del metal aireado y no aireado.

---

En la actualidad, existen varios métodos para controlar, disminuir y prevenir la corrosión metálica. Sin embargo, estos intentos para interferir con el mecanismo de corrosión no son capaces de evitarla en su totalidad [148]. Uno de los métodos tradicionales más utilizados es el uso de inhibidores, los cuales son sustancias que se utilizan en bajas concentraciones para controlar los efectos de la corrosión en procesos industriales por el contacto con soluciones acuosas o también se aplican como compuestos inhibidores en la formulación de pinturas anticorrosivas para ambientes agresivos. Durante muchos años los sistemas más eficaces de protección de la corrosión se basaron en el uso de tratamientos superficiales y/o iniciadores y pigmentos a base de cromatos. Sin embargo, la legislación vigente impuesta por REACH (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas) prohíbe el uso de cromo hexavalente en casi todos los sectores, excepto la industria aeroespacial. Se prevé que, en el futuro, se pondrá más presión en este sector también[149]. La decisión tomada por REACH ha instigado a la búsqueda de nuevos revestimientos más avanzados y no tóxicos para la protección contra la corrosión. Muchas alternativas se han explorado hasta ahora, incluyendo una amplia gama de tratamientos "ecológicos" de superficie y tratamientos previos, pigmentos ambientalmente seguros e inhibidores de corrosión naturales [5,6].

A lo largo de las últimas décadas, tanto los recubrimientos orgánicos como inorgánicos se han aplicado ampliamente para la protección de metales contra la corrosión [148,150]. Sin duda alguna, el método más ampliamente usado en la protección contra la corrosión metálica es la aplicación de recubrimientos orgánicos poliméricos, frecuentemente descritos como pinturas. El mecanismo de protección de las pinturas consiste en la interposición de una película continua, inerte y adherente entre la superficie del metal y el medio ambiente. Se entiende como un sistema disperso, el cual está constituido generalmente por sólidos finamente particulados y dispersados en un medio fluido denominado vehículo (resina). Este último está basado en una sustancia aglutinante, también llamado agente formador de película o ligante,

dispuesta en un solvente o mezcla de solventes al cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificantes [144,148]. Las pinturas se pueden clasificar según la naturaleza del vehículo, como se puede ver en la Tabla 4-2. Una vez definido el material formador de película y como consecuencia de la composición de la mezcla solvente en función del método de aplicación se procede a elegir los pigmentos, extendedores y cargas.

Tabla 4-2: Tipo de ligantes más usados y sus características [151]

Tipo de Ligante o vehículo	Características
Pinturas al aceite	El ligante está constituido por un aceite secante, refinado y generalmente tratado bajo condiciones controladas para producir los llamados “espesados” o “polimerizados”
Resinas poliésteres	Se obtienen por reacción de condensación entre uno o más poliácidos y uno o más polioles.
Resinas alquídicas	Se componen de poliésteres y ácidos, combinados químicamente con aceites en distintas proporciones. El anhídrido ftálico es el principal ácido policarboxílico usado en este tipo de resinas, aunque se encuentran otros como el ácido maleico, succínico, isoftálico, tereftálico, etc. Se utilizan principalmente en pinturas intermedias y de terminación para ambientes marinos
Resinas acrílicas	Se elaboran por reacciones de adición de diferentes monómeros, tales como ésteres de los ácidos acrílicos y metacrílico con alcoholes diversos. Son altamente estables al deterioro causado por oxígeno y luz ultravioleta. Se emplean en el repintado de automotores, protección de pisos y en mantenimiento industrial.
Resinas vinílicas	Pueden ser homopolímeros o bien heteropolímeros, las películas son algo duras y necesitan de un plastificante externo. La forma de secado es por evaporación de la mezcla solvente.
Resinas epóxicas	La mayoría se fabrican a partir de bisfenol A y epiclohidrina en proporciones variables, dependiendo del producto deseado. No polimerizan por sí solas, por lo que necesitan catalizadores, tales como aminas en pequeños porcentajes u otros materiales reactivos en porcentajes mayores, tales como poliaminas o poliamidas. Es una de las más utilizadas como protección en contra de la corrosión junto con las de poliuretano
Resinas de poliuretano	Se fabrican a partir de isocianatos, mejorando las propiedades de los aceites secantes. La introducción de enlaces de uretano en las moléculas del aceite secante mejor las propiedades mecánicas y forma una nueva clase de vehículos conocidos como aceites de uretano.

No se puede olvidar que los polímeros (resina o vehículo) que constituyen estos recubrimientos son permeables frente a potenciales especies corrosivas como oxígeno, agua e iones. La vida útil de un recubrimiento orgánico depende generalmente de la habilidad que este tenga para reducir el transporte de las potenciales especies corrosivas mencionadas anteriormente. El modo en que los

recubrimientos poliméricos protegen al metal frente a la corrosión se compone de tres efectos fundamentales [151–153]:

- Efecto barrera: El cual dificulta el acceso del oxígeno y del agua en la superficie metálica, con la cual inhiben el proceso catódico, y con ello el anódico, es decir, la disolución del metal. Este efecto, sin embargo, está limitado por el hecho de que todas las películas orgánicas son permeables en cierto grado a los agentes químicos causantes de la corrosión que no solo se difunden a través de los poros o defectos de la película polimérica, sino también a través de su propia masa.
- Efecto de protección catódica: Ciertas pinturas contienen pigmentos metálicos que actúan como ánodo de sacrificio, en beneficio del metal al que protege, que actúa como cátodo.
- Efecto Inhibidor: Siendo uno de los métodos más modernos para combatir la corrosión, son por lo general compuestos que se adicionan como aditivos en la pintura, y su función es actuar como catalizadores de la reacción de corrosión, dentro de los requisitos que deben cumplir, a grandes rasgos, se encuentran los siguientes: existencia de compatibilidad con el sistema a proteger, estabilidad térmica a las condiciones de operación, de fácil manejo y almacenamiento, económicos y no debe alterar el proceso del sistema a proteger.

Los dos factores más importantes que contribuyen a una buena protección por barrera son el tipo de resina (composición química de la película) y el espesor seco de película aplicado. La protección por barrera de los recubrimientos se puede ver favorecida por la inclusión de pigmentos laminares de barrera como el aluminio o la mica que vuelven el camino tortuoso de las especies corrosivas a través de la película. Un esquema de recubrimiento protector está constituido principalmente por las siguientes capas de pintura, enlistadas según el orden de aplicación (Figura 4.2) [152,153]:

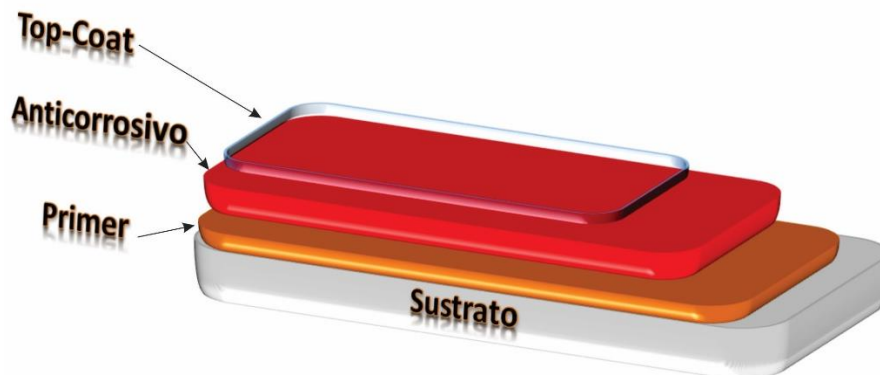


Figura 4.2: Esquema de protección de un sistema de recubrimiento anticorrosivo. Fuente: Elaboración propia.



- Primera capa (Primer): Estas composiciones tienen como función controlar el fenómeno de corrosión para prolongar la vida útil del sustrato. Una propiedad esencial es la adhesión al metal, la cual es función del material formador de película; su naturaleza depende de la pintura anticorrosiva o de terminación seleccionada según las exigencias del medio ambiente. Las principales características de las pinturas anticorrosivas son el bajo brillo para facilitar la adhesión de la capa posterior; la reducida permeabilidad para controlar el proceso de corrosión y evitar simultáneamente la formación de ampollas; óptima adhesión al sustrato de base y finalmente una elevada eficiencia del pigmento o aditivos inhibidores de la corrosión.
- Capa intermedia (Anticorrosivo): Estos productos se incluyen en un sistema protector para la mejora de adhesión de la pintura de terminación (sistemas heterogéneos) o bien para reducir sensiblemente la permeabilidad e la película seca (controlar el acceso del medio electrolítico o sustancias abrasivas a la interfaz sustrato/recubrimiento). Este capítulo se centrará en la elaboración de esta capa anticorrosiva
- Capa de terminación (Top coat): La película de esta pintura protege las capas del primer y anticorrosiva del medio externo; se pueden diseñar con materiales formadores de película de diferente naturaleza química. Se formulan en general con bajos niveles de pigmentos y cargas o extendedores con el fin de generar una película brillante para facilitar su limpieza y de mínima permeabilidad para evitar el acceso de sustancias agresivas.

Recientemente se ha venido estudiando la aplicación de recubrimientos funcionales e inteligentes, convirtiéndolos en una de las vías más prometedoras para el desarrollo de sistemas anticorrosión de alto rendimiento para diversos sectores. Estos recubrimientos funcionalizados (ya sea orgánico, inorgánico o híbrido) son una clase de materiales que se pueden adaptar para muchas aplicaciones en que deben ser capaces de realizar una gama bien definida de funciones [154,155]. El concepto de un revestimiento "inteligente" es más reciente y se ha aplicado a recubrimientos funcionales que pueden responder a ciertos estímulos generados por eventos intrínsecos o extrínsecos. Durante los últimos años, el impulso de la nanotecnología y los nanomateriales ha promovido una explosión de nuevos recubrimientos funcionales y esta tendencia seguirá creciendo en los próximos años [6,149].

Muchas aplicaciones tecnológicas convencionales y avanzadas requieren materiales con propiedades de superficie bien definidas, es por eso que la funcionalización de la superficie de los materiales metálicos se ha convertido en una de las áreas de investigación más activas en los últimos tiempos. La definición de funcionalización de superficie tiene varias variantes, pero puede considerarse simplemente como una ruta empleada para introducir nuevas propiedades a un material determinado, con el objetivo de cumplir requisitos específicos. Una superficie funcional comprende grupos químicos nuevos y/o modificados y/o características morfológicas que determinan la interacción con el entorno circundante y el comportamiento posterior del material [156].

En la Figura 4.3 se resume algunas de las propiedades más relevantes de los recubrimientos funcionalizados [6,149,156].

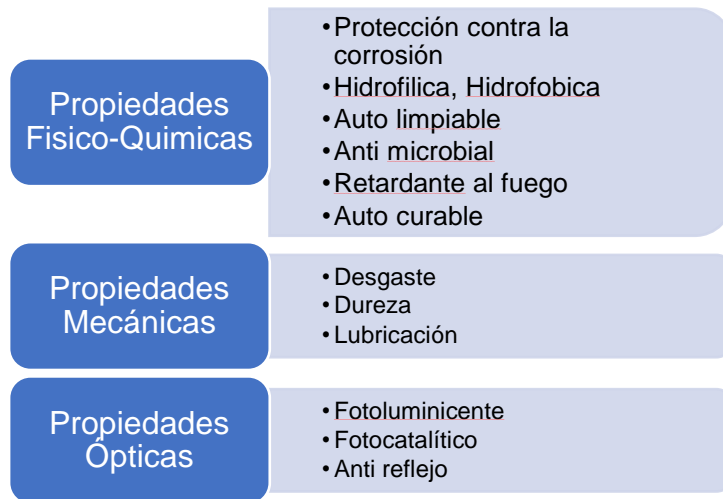


Figura 4.3: Propiedades de los recubrimientos funcionalizados [6]

Haciendo énfasis solo en la modificación propiedades fisicoquímico que mejoran la protección frente a la corrosión, se habla de superficies funcionalizadas que repelen el agua o que son autolimpiable, creando de esta manera enormes oportunidades en el área de inhibición de la corrosión de los metales y aleaciones. Esta nueva tecnología de recubrimiento ofrece varios beneficios, los cuales incluyen reducción en los costos de mantenimiento y reducción en el tiempo de limpieza de la superficie [157,158]. Dada su repelencia al agua, los recubrimientos superhidrófobicos conforman un importante y exitoso método para minimizar la ruptura de la capa de óxido de los metales y por lo tanto evitar la corrosión. Varios trabajos han sido llevados a cabo con el fin de estudiar la resistencia a la corrosión de los metales revestidos con superficies superhidrófobicas [157,158].

El fenómeno de auto-limpieza o de hidrofobicidad, se relaciona con el ángulo de contacto de superficie. Es decir, el ángulo formado entre las superficies de la gota de líquido y la superficie del sustrato. En general, si el ángulo de contacto es  $< 90^\circ$  la superficie sólida se denomina como una superficie hidrófila. Cuando el ángulo de contacto (CA) es  $> 90^\circ$ , la superficie se define como una superficie hidrófoba. Del mismo modo, una superficie con un ángulo de contacto de agua cercana a cero es clasificada como superhidrófila y una superficie con un ángulo de contacto  $> 150^\circ$  (Figura 4.4) generalmente se clasifica como de superhidrofóbica, siendo esta ultima la superficie con la que se trabajará en esta investigación [157,158].

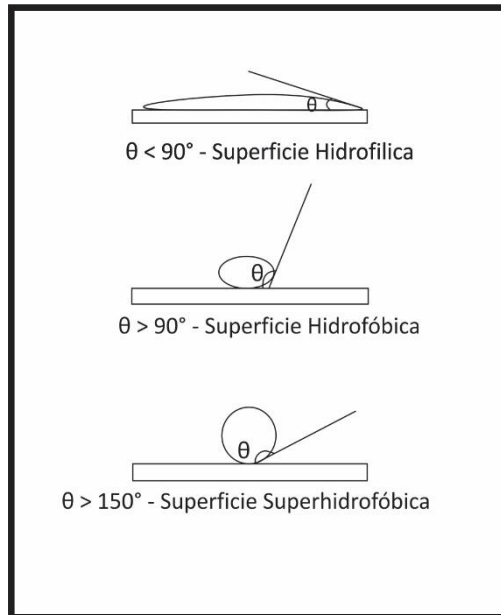


Figura 4.4: Esquema representativo de los diferentes tipos de superficie de acuerdo al ángulo de contacto [159].

El comportamiento humectante de superficies sólidas por un líquido es un aspecto clásico e importante de la ciencia de superficie. En 1805, Young fue el primero en describir la ley básica que determina la forma de equilibrio de una capa líquida de una superficie. Para una gota líquida en una película plana ideal, la humectabilidad está determinada por la energía libre de superficie de los sustratos sólidos. La ecuación de Young bien considerada da la siguiente ecuación 4.1 [160]:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_Y \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde  $\theta_Y$  es el ángulo de contacto de Young y  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{sl}$  y  $\gamma_{lg}$  se refieren a las tensiones superficiales interfaciales de sólido, líquido y gas, respectivamente. El ángulo de Young es el resultado ideal del equilibrio termodinámico de la energía libre en la interfaz sólido-líquido-gas, donde se descuidan las influencias de la pobreza, la heterogeneidad química y otras. De hecho, las superficies sólidas están lejos de esta situación ideal. Ahora se piensa que la aspereza de la superficie es un parámetro importante que controla los ángulos de contacto de la superficie y se debe considerar durante la evaluación de la humectabilidad de la superficie. Dos modelos de humectación se emplean comúnmente para correlacionar la rugosidad de la superficie con el ángulo de contacto aparente: los modelos Wenzel y Cassie-Baxter. En 1936, Wenzel describió un modelo para aclarar la relación entre la rugosidad superficial y el ángulo de contacto mediante la siguiente ecuación 4.2 [160]:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde  $\theta_w$  es el ángulo de contacto aparente en el modelo de Wenzel,  $\theta_Y$  es el ángulo de contacto de Young, y  $r$  es el factor de rugosidad de la superficie dada por la relación de áreas superficiales ásperas a planas. El modelo de Wenzel predice que la rugosidad de la superficie mejora la humectabilidad dependiendo de la naturaleza de la superficie plana correspondiente. Si  $r$  es mayor que 1, una superficie hidrofóbica ( $\theta_Y > 90^\circ$ ) se vuelve más hidrófoba ( $\theta_w > \theta_Y$ ) cuando es rugosa, mientras que una superficie hidrófila ( $\theta_Y < 90^\circ$ ) muestra hidrofiliidad incrementada ( $\theta_w < \theta_Y$ ). Aunque estas tendencias se observan generalmente (pero no siempre), el modelo de Wenzel no es suficiente cuando se trata de una superficie heterogénea. En 1944, Cassie y Baxter derivaron una ecuación para describir el efecto de las heterogeneidades químicas en el ángulo de contacto de las superficies sólidas. Si solo está presente aire entre el sólido y el líquido, el coseno del ángulo de contacto es -1; en este caso, la ecuación de Cassie-Baxter se puede describir cómo (ecuación 4.3) [160]:

$$\cos \theta_{CB} = f_s(\cos \theta_Y + 1) - 1 \quad \text{Ec. 4.3}$$

donde  $\theta_{CB}$  es el ángulo de contacto aparente en el modelo de Cassie-Baxter y  $f_s$  es la fracción superficial del sólido. La ecuación de Cassie-Baxter resultó útil para estimar el ángulo de contacto de superficies heterogéneas. Además de los modelos de humectación antes mencionados, recientemente se han propuesto otros modelos mediante la investigación de la coexistencia y la transición entre los estados de Wenzel y Cassie-Baxter. Estos nuevos modelos de humectación proporcionan una vía para el diseño de superficies funcionales con humectabilidad especial (autolimpieza) [160].

La razón por la cual una superficie superhidrófoba micro o nano estructurada potencia la protección a la corrosión, se debe a que esta crea una interfaz compuesta entre el material con el agua, mediante la retención o espacios de aire (valles de aire) causada por la rugosidad de la superficie. Esta rugosidad formada en la interfaz de material reduce al mínimo el área de contacto con el agua sobre la superficie metálica, y que para el caso de un medio salino previene que los iones de cloruro, que es un constituyente principal corrosivo en agua de mar invadan la superficie del metal [161], como se puede detallar en la imagen para dos tipos de sustratos (cobre y aluminio). Donde los iones de Cl no penetran en la superficie por el espacio de aire que se genera, impidiendo la infiltración de este ion corrosivos (Figura 4.5). Otra razón importante por la que la superficie modificada puede mejorar la protección contra la corrosión de los metales es "capilaridad", que fue presentado por Liu y colaboradores [162,163] quienes mostraron que, para ángulos de contacto superiores a  $150^\circ$ , el agua de mar puede ser empujada hacia afuera de los poros por la presión de Laplace y por lo tanto, el sustrato podría ser perfectamente protegido de la corrosión en el agua de mar.

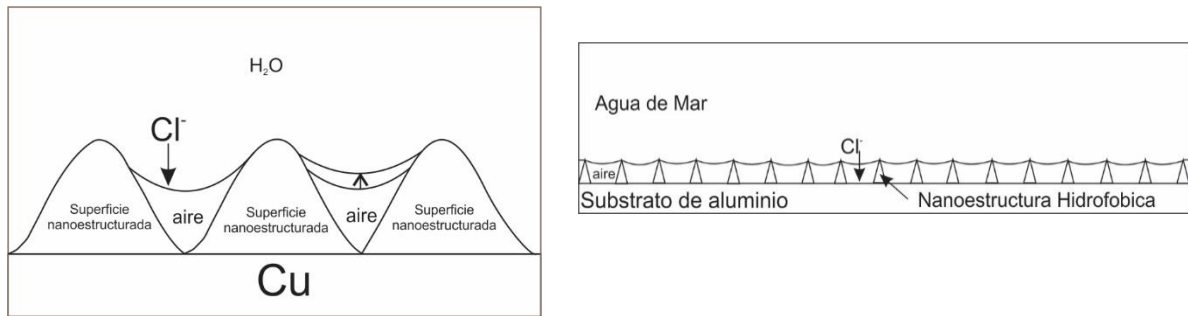


Figura 4.5: Modelo de la interfaz entre la superficie superhidrofóbica y agua de mar [162,163].

Para la elaboración de un sistema de pintura, todos los parámetros deben ser considerados, como el ambiente, el sustrato, la preparación de la superficie, espesores, tipo de aplicación y a qué condiciones de trabajo estará sometida la superficie. Por eso cuanto mejor sea la preparación de esta, es mayor el espesor y más duradera será la protección que ofrece el sistema de protección al material [152]. Los recubrimientos a base de poliuretano, siendo este el vehículo utilizado en esta investigación, ofrecen una buena resistencia a la intemperie, asimismo fácil aplicación, rápido secado, alta dureza, buena flexibilidad, excelente retención de color y de brillo, buena resistencia al agua y a los disolventes, por lo que son adecuados en pinturas de acabado para la protección contra la corrosión de estructuras expuestas en medio agresivos por largo periodo de tiempo [106,107,164]. Este tipo de resina o vehículo tienen un relativo peso molecular y está formado por grupos de alcoholes o aminas que son capaces de reaccionar con diisocianato (productos que contienen el grupo funcional  $-N=C=O$ ), dependiendo del tipo de diisocianato empleado para el entrecruzamiento de la resina, se tendrán diferentes propiedades tales como mejor velocidad de reacción, buenas características mecánicas y resistencia química una vez que el recubrimiento se encuentre seco y curado.

Por otro lado, en la literatura se reportan pocos estudios donde se incorporan nanopartículas de óxido de zinc en una matriz de poliuretano para atribuirles propiedades anticorrosivas y de superhidrofobicidad. Sin embargo, se destaca el trabajo realizado por Kishore K. Jena y colaboradores [67], quienes sintetizaron un recubrimiento híbrido de matriz polimérica (poliuretano hiperamificado) con APTS [(3-aminopropil) trietoxisilano] y nanopartículas de ZnO mediante una técnica de mezclado. Las propiedades mecánicas y superficiales de las películas de recubrimiento híbridos fueron estudiados y comparados con el recubrimiento sintetizado con nanopartículas de ZnO sin modificar. Los análisis electroquímicos realizados demostraron que los recubrimientos híbridos proporcionan una excelente protección contra la corrosión formando una capa de barrera física eficaz. Asimismo, estos ensayos determinaron que a medida que la concentración de APTES- ZnO se incrementa de 5 a 20% en peso, la resistencia a la corrosión, fuerza de adhesión y resistencia al impacto de las películas híbridas se incrementan. Lo cual se debe a la formación de una red inorgánica altamente reticulada en el híbrido y por la unión covalente de nano partículas de ZnO con la matriz de polímero a través del agente de acoplamiento de silano y de la red de siloxano. También es claro, que los materiales



compuestos híbridos modificados con APTES absorben menos agua que los compuestos híbridos no modificados, y se le atribuye al hecho de que la adición de APTES y nanopartículas en una matriz polimérica restringe la movilidad de la cadena, produciendo una menor contenido de huecos en el híbrido conduciendo a una menor absorción de agua, asimismo, restringe la penetración de especies corrosivas al actuar como una barrera física fuerte y por lo tanto mejora la resistencia a la corrosión [67].

De igual manera, se han hechos muchas investigaciones en las que incorporan nanopartículas de distintos materiales para sintetizar recubrimiento superhidrofobicos autolimpiables y autocurable para aplicaciones de ingeniería de superficies superhidrófobas, estudiando a su vez la estabilidad de estos nanocompuestos en diversas condiciones tales como la estabilidad en disolventes incluyendo soluciones orgánica y acuosa, básicos y ácidos, estabilidad térmica, así como la influencia de la humedad y la radiación UV. Por ejemplo, Isimjan y sus colaboradores [158] investigaron el efecto del agua y cloroformo sobre los ángulos de contacto de un recubrimiento de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sobre un sustrato de acero durante un período de ocho días. Se pudo demostrar que los ángulos de contacto se mantuvieron constantes sin ninguna variación, lo que sugiere una buena estabilidad de la superficie incluso después de 8 días. De igual manera se hace necesario estudiar la estabilidad de las superficies superhidrófobas en un amplio intervalo de pH, puesto que es crucial para su uso como materiales de ingeniería en varias aplicaciones industriales. En otra investigación, Liu y su equipo de trabajo [163], estudiaron el uso de superficies superhidrófobas en aluminio como un método para la inhibición de microbios que a su vez influyen en el fenómeno de la corrosión. Su estudio mostró que la película superhidrófoba no sólo disminuye las densidades de corriente de corrosión, sino también minimiza la adherencia de microbios que influyen en la inhibición de la aceleración de la corrosión debido a la prevención de la colonización de microorganismos.

De otra parte, la estabilidad de las películas superhidrófobas contra la radiación UV es extremadamente importante, especialmente para superficies al aire libre que están expuestos a la luz UV. Feng y colaboradores [165], sintetizaron películas superhidrófobas de nanoalambres de ZnO que perdieron su superhidrofobicidad bajo iluminación UV durante 2 h: el ángulo de contacto del agua se redujo de  $160^\circ$  a  $0^\circ$ . Caso contrario a los resultados obtenidos por Isimjan y su equipo de trabajo [158], los cuales revelaron que las superficies de acero recubierto de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  resisten fuertemente contra la radiación UV: los ángulos de contacto permanecen constantes incluso después de un periodo de 5 h de exposición UV. Esto se explica por el hecho de que en la presencia de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , los electrones de alta energía generados por  $\text{TiO}_2$  bajo UV no pueden difundirse a la superficie y, por tanto, no se puede formar radicales hidroxilos (OH) y no se producirá la oxidación.

En otro trabajo muy similar al anterior fue realizado por Amir Mostafaei y Farzad Nasirpouri [166], en el cual desarrollaron una capa epóxica mezclada con nanocompuesto híbrido orgánico-inorgánico que actuarían como pigmento inhibidor de la corrosión aplicado en aceros al carbono. Para la síntesis del recubrimiento anticorrosivo se empleó polianilina (PANI) y ZnO nanoestructurado (nanoalambres). PANI es un polímero conductor inteligente que ayuda de dos maneras diferentes para

prevenir la corrosión del acero: por un lado, PANI actúa como una barrera física en la pintura que impide la penetración de iones corrosivos a través del recubrimiento. En el otro lado, pasiva la superficie del sustrato metálico mediante la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la superficie de hierro. Por lo cual el mecanismo de protección ante la presencia de PANI es pasivante por la formación de óxido de hierro y compuestos complejos entre sustrato metálico y la película de pintura. En otras palabras, se puede introducir polianilina para interceptar electrones en la superficie del metal y transportarlos hacia el exterior de la imprimación. Cuando PANI se distribuye uniformemente en la matriz de pintura, la formación de la capa pasiva sobre la superficie de hierro puede aumentar. Los resultados de esta investigación en la que incorporaron nanoalambres de óxido de zinc en una matriz PANI/Epóxica mostraron que el recubrimiento epóxica nanocompuesto que contiene PANI/ZnO exhibió mayor resistencia a la corrosión desplazando el potencial de corrosión del sustrato metálico a valores más altos y reduciendo la velocidad de corrosión, a su vez que proporciona mejores propiedades de barrera en la película de pintura en comparación con epoxi puro y revestimientos epoxi/PANI. Además, la posibilidad de formación de una película pasiva en presencia de PANI se reforzó en la interfase sustrato-recubrimiento. También se detalló una reducción de la absorción que se presenta en el recubrimiento, se le puede atribuir asimismo a la presencia de nanocompuesto PANI-ZnO con la estructura en forma escamosa que limitan la penetración de las moléculas de agua a través de película de pintura.

En este capítulo IV, se presenta la formulación de un recubrimiento anticorrosivo y superhidrofóbico de poliuretano (PU) tomando como referencia la reacción de polimerización estudiada en el capítulo III entre los taninos de pino con grupo isocianatos en presencia de un inhibidor de corrosión inorgánico (nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas). El propósito de este nuevo recubrimiento es potenciar la protección frente a la corrosión, asimismo evaluar las propiedades de película del recubrimiento de PU. La funcionalización se hizo por métodos químicos descritos en el capítulo II y fue necesario para mejorar la dispersión de nanopartículas en el recubrimiento entre otras propiedades, por otro lado, para la formulación se tomó la razón molar  $r\text{NCO}/\text{OH}$  (tanino/isocianato) que presentó mejores propiedades de película y que se estudió en el capítulo III, asimismo se utilizaron cargas y aditivos y acetato de etilo como solvente. Para la caracterización, se emplearon técnicas electroquímicas para el estudio de corrosión, y técnicas estandarizadas para la evaluación de las propiedades de película, microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar la morfología de la película y goniometría para la medida de ángulo de contacto.

## 4.2. Metodología.

### 4.2.1. Formulación del recubrimiento de poliuretano, preparación superficial y aplicación sobre acero.

La formulación de la pintura se realizó con un agitador mecánico y una hélice dispersora tipo cowles. Los distintos componentes se fueron agregando dentro de un recipiente plástico con capacidad de 1 L mientras se agitaba continuamente variando la velocidad del motor. Se utilizaron perlas de molienda de óxido de circonio para garantizar una mejor dispersión y reducción de tamaño hasta un valor 5 Hegman, equivalente a 38.1 micrones de tamaño de partícula, la verificación de la molienda se realizó utilizando un grindómetro Hegman. Todo el sistema se puso dentro un baño María para evitar la evaporación del solvente por el aumento de temperatura producto de la cizalla. Las proporciones de las materias primas utilizadas para la formulación del recubrimiento de PU se encuentra en la Tabla 4-3.

Es importante decir que para el cálculo de la proporción de isocianato en la formulación se tuvo en cuenta el valor de la mejor relación rNCO/OH al igual que la mejor relación DMSO/acetato de etilo del barrido estudiado en el capítulo III. Cabe mencionar que el acetato de etilo no se agregó a la hora de realizar la formulación en el polioli (componente A), este se adiciono en el momento de hacer la mezcla con el isocianato para disminuir la viscosidad de la pintura final antes de ser aplicada. Por último, se agregó polioli comercial LHT 112 en una proporción de 2.5%. Este porcentaje se calculó considerando como 100% la masa de la formulación en el polioli más la masa del polioli comercial (no se consideró la masa de acetato de etilo ni del isocianato). Una vez curadas las pinturas. La adición de 2.5% de LHT 112 a la formulación se debió a la falta de adherencia de la formulación base al ser aplicada sobre las placas de acero en ensayos preliminares (ver anexo 4). En total se formularon 4 pinturas: un blanco de poliuretano o de referencia (PU), poliuretano con nanopartículas de ZnO (PU-ZnO-NPs 1%) y poliuretano con nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas con APTES (PU-funct ZnO-NPs 1%) al 1% de concentración peso/peso. Todas placas fueron pintadas por aspersion empleando pistola de aire y un compresor.

Tabla 4-3: Proporciones de las materias primas utilizadas para la formulación base del recubrimiento de PU. Fuente: Elaboración propia.

Formulación Base		
Materia Prima	Proporción	
Polioli Tanino	59.95	59.95
Tanino	8.20	8.20
DMSO	31.05	31.05
Dispersante (Antiterra U 100)	0.94	0.94
Acetato de etilo	20.70	20.70
Aerosil 200	0.70	0.70

ZnO-NPs (para los dos tipos de partícula. sin funcionalizar y funcionalizadas)	0.00	1.00
Caolin Calcinado (Burgess Clay)	5.00	5.00
Carbonato de Calcio	23.41	22.41
Pulomol	10	10
Subtotal	100.00	100.00
Isocianato (gramos)	6.56	6.56
Total	106.56	106.56

El éxito de un recubrimiento está influenciado fuertemente por la capacidad de adherirse al sustrato. por ello es necesario eliminar de la superficie aceites. grasas o contaminantes como la herrumbre. Los tratamientos superficiales empleados en esta investigación son estándares establecidos por la SSPC (Steel Structures Painting Council. Pittsburgh USA) los cuales definen los distintos tipos de procedimientos para realizar una correcta preparación de la superficie antes de pintar. Los tratamientos superficiales que se consideraron están detallados en la Tabla 4-4. Cabe decir que la escogencia del mejor tratamiento se debió a los resultados obtenidos de la evaluación de la resistencia a la abrasión de las placas pintadas.

Tabla 4-4: Tratamientos superficiales para el acero previo al pintado según norma SSPC. Fuente: Elaboración propia.

Nomenclatura	Descripción
SP1	Limpieza con solventes (Acetona)
SP2	Limpieza con lijas
SP3	Limpieza con herramientas manuales mecánicas
SP4	Limpieza con llama y escobillado
SP5	Limpieza con chorro abrasivo
SP2+ SP1	
SP3+SP1	Combinación de ambos tratamientos
SP5+SP1	

El acero empleado en esta investigación corresponde a un acero al carbono ASTM A36 cuya composición química se muestra en la Tabla 4-5:

Tabla 4-5: Composición química del acero ASTM A36. Fuente: Elaboración propia.

Composición	C	Mn	P	S	Si
Mínimo	0.18	0.3	0.04	0.05	0.15
Máximo	0.23	0.6	0.04	0.05	0.3

#### **4.2.2. Evaluación de las propiedades mecánicas.**

Para evaluar las propiedades mecánicas de película del recubrimiento de PU se hizo uso de varios estándares internacionales. Para eso se pintaron placas de acero de 10 cm x 15 cm posterior a la preparación superficial seleccionada. Los ensayos de medición de tiempo de secado se realizaron a partir de la norma ASTM D5895. Adherencia norma ASTM D4541 – 17 utilizando un equipo PosiTest AT-A. Medida de espesor (ASTM B499) empleando un medidor de espesor Elcometer 456. Resistencia a la abrasión norma ASTM D4060 empleando un equipo Taber 5135 y como parámetros discos CS10, peso de 750 g, 60 rpm y 2000 ciclos.

#### **4.2.3. Evaluación de las propiedades térmicas.**

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó utilizando un analizador Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Aproximadamente 5 mg de muestra se sometieron a un ciclo de calentamiento en el intervalo de 25 hasta 550 °C. La velocidad de calentamiento fue de 20 °C/min. El sistema fue purgado con nitrógeno a una velocidad de flujo de 50 mL/min. Las muestras se analizaron en crisoles de aluminio.

#### **4.2.4. Evaluación de las propiedades anticorrosivas.**

Para evaluar el desempeño de los recubrimientos las placas pintadas fueron introducidas en una cámara de niebla salina durante 44h siguiendo la norma ASTM B117 empleando una solución de NaCl al 3.5% en peso. La evaluación de las propiedades anticorrosivas fue realizada a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) usando una celda de 3 electrodos conectados a un potenciostato VersaSTAT 3 (Princeton Application Research). La placa de acero pintada fue el electrodo de trabajo con un área expuesta de 150 cm<sup>2</sup>, una densidad de 7.86 g/mL y un peso equivalente de 28.041 g. El contra electrodo fue de grafito con un área de exposición en la solución superior a los 85 cm<sup>2</sup> y un electrodo de referencia de calomel saturado. Para todas las placas se midió el potencial de circuito abierto durante 600 s. El rango de frecuencia establecido para el ensayo fue entre 50.000 Hz y 0.01 Hz realizando 15 mediciones por década con una amplitud 10 mV. El análisis de los espectros de impedancia a partir de la simulación de los circuitos equivalente se realizó utilizando el software ZsimpWin® 3.6.

#### **4.2.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La caracterización morfológica del polímero se realizó en un microscopio electrónico de barrido (Joel Model JSM 6300 LY) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras previamente sumergidas en nitrógeno líquido se recubrieron por pulverización catódica con oro de aproximadamente 50 nm de espesor. Las muestras también se analizaron mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).



#### **4.2.6. Evaluación de las propiedades superhidrofóbicas: Medida de ángulo de contacto.**

Los ángulos de contacto (CA) se midieron mediante el uso de un goniómetro Kruss modelo DSA25S controlado por un software en condiciones estáticas empleando agua desionizada. Las gotas de agua (alrededor de 2  $\mu$ L) cayeron cuidadosamente sobre la superficie. El valor CA medio se obtuvo midiendo en posiciones diferentes para la misma muestra.

### **4.3. Análisis y discusión de resultados.**

#### **4.3.1. Formulación del recubrimiento de poliuretano, preparación superficial, aplicación sobre acero y caracterización de las propiedades de película y anticorrosiva.**

Se prepararon 600 g de pintura en el polioliol (componente A) de cada una de las formulaciones con TS. Previo a la aplicación del recubrimiento sobre metal, estas fueron aplicadas sobre leneteas para detallar tiempo de secado o defectos presentes después del curado. Como resultado de esto, se obtuvieron películas continuas, con tiempo de secado al tacto inferiores a 1 min, sin ningún tipo de defectos macrométrico aparente como ampollas o burbujas. Debido a la alta reactividad de los taninos producto de los grupos OH presente en su estructura, se decidió descartar la formulación del recubrimiento de PU empleando TI, por problemas en la rapidez del tiempo de secado (> 30 s) y defectos mínimos como espumación, porosidad y previo a eso poca solubilidad en DMSO.

La aplicación del recubrimiento sobre el metal fue por el método de aspersion. Esta se tuvo que realizar de manera muy ágil para que la pintura no reaccionara en el reservorio de la pistola. Las placas pintadas se colocaron en una estufa a 25 °C durante 5 días para su curado. En ese tiempo se pudo notar claramente la aparición de puntos negros/violeta en ciertas zonas de la placa, los cuales son atribuibles a la reacción del tanino con el metal, ya que los taninos forman complejos que inhiben el proceso de corrosión debido a la presencia de grupos OH en la posición orto del anillo aromático, resultados similares a los obtenidos por L. Montoya [139] (ver anexo 5).

Como se detalló en la metodología, se realizaron distintos tratamientos antes de pintar las placas de acero con la pintura formulada con TS. Esto se hizo para seleccionar el tratamiento mostrara las mejores propiedades como adherencia y resistencia a la abrasión. En la Tabla 4-6 se puede ver que solo limpiando las placas con solventes (SP1), se presentó desprendimiento de la película una vez finalizado el curado. Con limpieza manual (SP2, lija) y con herramienta manual (SP3, chascón) las placas presentaron desprendimiento total, tanto para el blanco como para los recubrimientos con nanopartículas (anexo 6). Las probetas para este tipo de preparación superficial resistieron un poco más de 200 ciclos antes de que se viera el metal descubierto en la zona expuesta a fricción. Para las placas que fueron tratadas con llama (SP4), también

se observa que resisten un poco más de 200 ciclos para ambos tipos de recubrimientos con y sin ZnO- NPs, lo que generó una pérdida de 1.2 mg de pintura desprendida por ciclo. El tratamiento de granallado grado metal blanco (SP5) resistió 2000 ciclos sin que se viera el metal descubierto, arrojando valores de 0.1 y 0.15 mg de pintura desprendida por ciclo para ambos tipos pinturas.

La combinación de los tratamientos SP1+SP2 y SP1+SP3 arrojaron rendimientos inferiores que el SP5. La mezcla de SP1+SP5 arrojó resultados similares al SP5, lo que lleva a concluir que el tratamiento superficial SP5, granallado grado metal blanco, en conjunto con la limpieza con solvente, es la preparación que presenta mejor adherencia y resistencia a la abrasión, y la más adecuada para el desarrollo de esta investigación. Finalmente, las placas de acero tratadas previamente con granallado grado metal blanco fueron pintadas con el recubrimiento de PU-funct ZnO- NPs 1% siendo sometidas al ensayo de abrasión y obteniendo resultados similares a las otras dos pinturas.

Tabla 4-6: Tratamientos superficiales del acero y medida de abrasión para recubrimientos de PU.  
Fuente: Elaboración propia.

Tratamiento	Masa perdida (mg)	N° de ciclos	Pérdida de peso mg/ ciclo
PU SP1			Desprendimiento parcial
PU-ZnO-NPs 1% SP1			Desprendimiento total
PU SP2			Desprendimiento total
PU-ZnO-NPs 1% SP2	200	234	0.855
PU SP3			Desprendimiento total
PU-ZnO-NPs 1% SP3	300	258	1.163
PU SP4	300	243	1.234
PU-ZnO-NPs 1% SP4	300	243	1.234
PU SP5	400	2000	0.2
PU-ZnO-NPs 1% SP5	400	2000	0.2
PU SP1+SP2			Desprendimiento por bordes
PU-ZnO-NPs 1% SP1+SP2	300	1050	0.286
PU SP1+SP3			Desprendimiento total
PU-ZnO-NPs 1% SP1+SP3	200	621	0.322
PU SP1+SP5	400	2000	0.2
PU-ZnO- NPs 1% SP1+SP5	400	2000	0.4
PU-funct ZnO- NPs 1% SP1+SP5	200	2000	0.1

### 4.3.2. Evaluación de las propiedades mecánicas

En la Tabla 4-7 se presenta los resultados de la prueba de adherencia, en ella se observa que posiblemente la placa pintada con PU-ZnO-NPs 1% no tuvo el tratamiento superficial SP5 adecuado o se erró en la medición, ocasionando que esta placa presentara una alta desviación estándar en su medida de adherencia. Esta medición fue la única fuera del rango de 2 a 3.09 MPa que presentaron los recubrimientos. Por otro lado, la pintura que presentó la mejor adherencia fue la que contenía las partículas de óxido de zinc funcionalizado. Estos valores de adherencia son consistentes con los valores que se manejan industrialmente para esquemas de pinturas anticorrosivos [152,167].

Tabla 4-7: Mediciones de adherencia en MPa para los distintos recubrimientos. Fuente: Elaboración propia.

Pintura	Esquina superior izquierda	Esquina inferior derecha	Promedio	Desviación estándar
PU	2.13	2	2.065	0.092
PU-ZnO-NPs 1%	1.32	2.38	1.85	0.75
PU-funct ZnO-NPs 1%	2.9	2.62	2.76	0.198

En la Tabla 4-8 se detallan los espesores (en mm) que se registraron empleando el medidor de espesor Elcometer 456. Se tomaron 5 medidas en cada placa. Una en cada esquina y otra al centro, revelando que, al pintar las placas por el método de aspersión se pueden alcanzar espesores uniformes de película.

Tabla 4-8: Mediciones de espesor en mm para los distintos recubrimientos. Fuente: Elaboración propia.

	PU	PU-ZnO-NPs 1%	PU-funct ZnO-NPs 1%
Esquina superior izquierda	0.080	0.270	0.117
Esquina superior derecha	0.076	0.213	0.116
Centro	0.079	0.217	0.112
Esquina inferior izquierda	0.076	0.188	0.054
Esquina inferior derecha	0.070	0.175	0.054
Promedio	0.076	0.213	0.091
Desviación estándar	0.004	0.037	0.033

### 4.3.3. Evaluación de las propiedades térmicas.

Las curvas TGA de los recubrimientos de PU con cargas de ZnO-NPs modificadas y sin modificar se muestran en la Figura 4.6 a y b, los resultados de este análisis se resumen

en la Tabla 4-9. Se puede notar que todos los recubrimientos mostraron procesos de degradación en tres etapas y que el grado de estabilidad térmica depende aparentemente de las ZnO-NPs presentes en el PU [61,141,142]. Como se describe en varios estudios previos, la presencia de nanopartículas generalmente aumenta la estabilidad térmica en películas de polímero puro y recubrimientos. Para este trabajo, se puede apreciar que a medida que se incorporan ZnO-NPs, la temperatura de descomposición inicial de los recubrimientos de PU disminuye, mientras que para los dos procesos restantes esta tiende a aumentar, lo que indica que el recubrimiento de PU con cargas nanométricas tiene una estabilidad térmica mayor que la del PU, siendo mayor para el recubrimiento con nanopartículas funcionalizadas (PU-funct ZnO-NPs 1%) que para el PU-ZnO-NPs 1%. Esto se puede atribuir al agente de acoplamiento de silano (APTES) presente en la superficie de la ZnO-NPs que minimiza la descomposición del recubrimiento. Este comportamiento es muy similar al reportado en capítulo anterior, con la diferencia que en este caso el recubrimiento tiene aditivos, cargas en la formulación que cambian el comportamiento térmico del material protector [61,82].

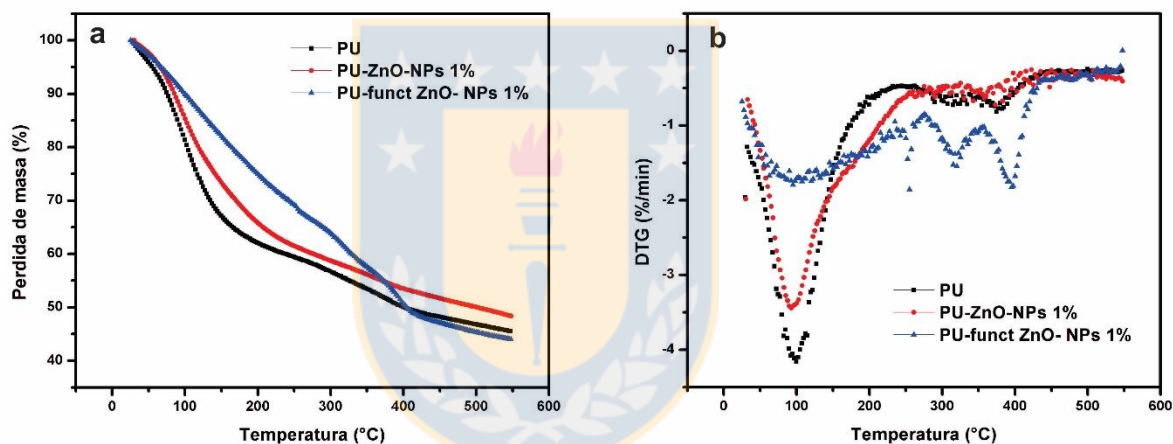


Figura 4.6: a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) Termogravimetría diferencial (DTG) del recubrimiento de PU con ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 4-9 se puede apreciar las temperaturas de descomposición térmicas de los recubrimientos y el porcentaje de masa residual. Se puede ver que esta masa tiende a disminuir con la adición de funct-ZnO-NPs debido a la mejora de la estabilidad térmica que se mencionó anteriormente. La primera etapa de degradación que ocurre entre los 102 °C- 96 °C puede atribuirse a la eliminación de humedad u otras moléculas poco ligadas. La segunda etapa de degradación que va entre los 313 °C- 315 °C, hay un cambio obvio en la pendiente de los recubrimientos, que puede correlacionarse de forma robusta con la descomposición del ZnO seguida de la eliminación térmica de la parte orgánica para el PU, PU-ZnO-NPs y PU-funct ZnO-NPs. El tercer y último paso de descomposición que se presenta entre los 372 °C - 394 °C se debe a la degradación de la estructura del poliuretano. En general, la estabilidad térmica se encuentra ligeramente aumentada para los recubrimientos con carga de ZnO-NPs de acuerdo a los resultados de las propiedades térmicas del capítulo III [61,82].

Tabla 4-9: Temperatura de degradación y masa residual del recubrimiento de PU con ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Temperatura de descomposición 1 (°C)	Temperatura de descomposición 2 (°C)	Temperatura de descomposición 3 (°C)	Masa residual (%)
PU	101.14	313.19	379.91	45.51
PU-ZnO-NPs 1%	96.38		372.31	48.35
PU-funct ZnO-NPs 1%	98.76	315.57	394.20	44.03

#### 4.3.4. Evaluación de las propiedades anticorrosivas

Para estudiar la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos, se realizaron estudios de impedancia electroquímica a 0 y 44 horas de exposición a cámara de niebla salina. Los resultados obtenidos fueron simulados con el circuito equivalente del proceso electroquímico de cada sistema empleando el software ZsimpWin 3.6. La Figura 4.7 muestra los gráficos de Nyquist para los distintos recubrimientos. En él se puede ver que todas las curvas presentan una tendencia semejante. Dichas curvas se ajustaron mediante el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.8. En este grafico se muestra la tendencia a formar 2 semicírculos. El pequeño (de alta frecuencia da información sobre el recubrimiento y el segundo (baja frecuencia) da información sobre los procesos relacionados con las reacciones en la superficie del electrodo, siendo sus diámetros los que representan las respectivas resistencias [168,169].

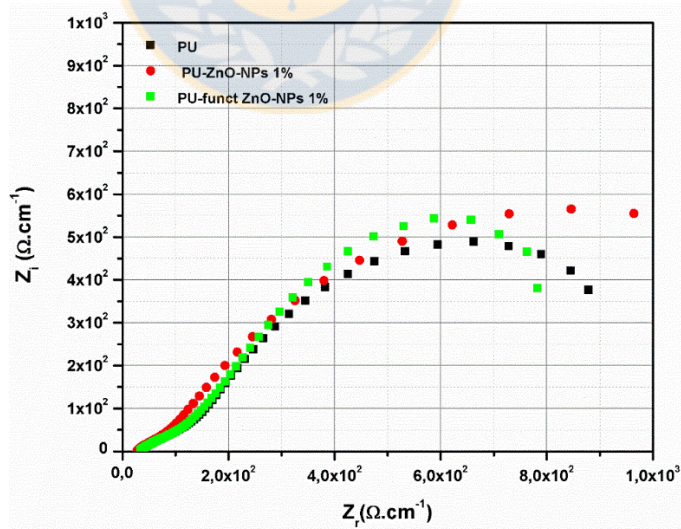


Figura 4.7: Gráfica de Nyquist  $Z_r$  vs  $-Z_i$  para recubrimientos con 0h de exposición. Fuente: Elaboración propia.



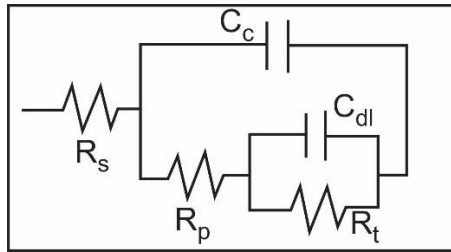


Figura 4.8: Circuito equivalente a 0 horas de exposición para los distintos recubrimientos. Fuente: Elaboración propia.

En dicho circuito,  $R_s$  representa la resistencia del electrolito y  $C_c$  el efecto capacitivo del recubrimiento aislante, ya que éste actúa como un dieléctrico que separa algunas de las cargas del electrolito de las que son inducidas en el electrodo metálico. Los elementos restantes del circuito representan los defectos o la porosidad del recubrimiento a través de los cuales el electrolito entra en contacto con el metal.  $R_{po}$  representa la resistencia de poro y el circuito paralelo  $R_t C_{dl}$ , representa la interfase formada por el electrolito que entra en contacto con el metal, donde  $R_t$  es la resistencia a la polarización o resistencia a la transferencia de carga y  $C_{dl}$  de la capacitancia de doble capa eléctrica [170–172]. Los parámetros o medidas de cada uno de estos componentes se presentan en la Tabla 4-10.

Tabla 4-10: Parámetros obtenidos para los distintos recubrimientos a 0 horas de exposición. Fuente: Elaboración propia.

Recubrimiento	$R_s$ (ohm cm <sup>2</sup> )	$C_c$ (F/ cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (ohm cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F/ cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (ohm cm <sup>2</sup> )
PU	37.64	0.000178	95.4	0.0045	868.3
PU-ZnO-NPs 1%	31.9	0.000172	84.12	0.0027	1193
PU-funct ZnO-NPs 1%	39.51	0.000219	92.65	0.0055	913.5

La resistencia total a la corrosión está dada por la suma de  $R_p$  y  $R_t$  mostrada en la Tabla 4-11, donde se puede apreciar que el recubrimiento que presenta la mejor protección frente a la corrosión es el recubrimiento con partículas de óxido de zinc. En la tabla también se observa que la resistencia de la pintura propiamente tal es baja, lo que implica que el recubrimiento formulado es altamente poroso, permitiendo la difusión de agua, oxígenos y iones hacia el metal y el hecho de que para representar el circuito sea necesario incluir  $R_t$  y  $C_c$ , indica que el metal a 0 horas de exposición ya empieza a presentar formación de sitios de corrosión electroquímica en la interfase [141,170–172].

Tabla 4-11: Resistencia ofrecida por los distintos recubrimientos a 0 horas de exposición. Fuente: Elaboración propia.

Recubrimiento	$R_p + R_t$ (ohm cm <sup>2</sup> )
PU	963.7
PU-ZnO-NPs 1%	1277.12
PU-funct ZnO-NPs 1%	1006.15

En la Figura 4.9 se presenta el gráfico de Bode, en los cuales se graficaron las curvas correspondientes a los distintos recubrimientos a 0 horas de exposición a cámara de niebla salina, de donde se parecía que las curvas generadas son similares. Un parámetro importante que se observa en el gráfico de Bode es el valor del módulo de la impedancia a baja frecuencia. Un mayor valor de este representa una mayor resistencia a la corrosión otorgada por el recubrimiento [170]. Por lo tanto, a 0 horas de exposición a cámara de niebla salina, el recubrimiento que muestra mayor resistencia a la corrosión es el que contiene partículas de óxido de zinc. Lo mismo que se obtuvo cuantitativamente de los circuitos equivalentes, es apreciable en el gráfico de Bode (Figura 4.9).

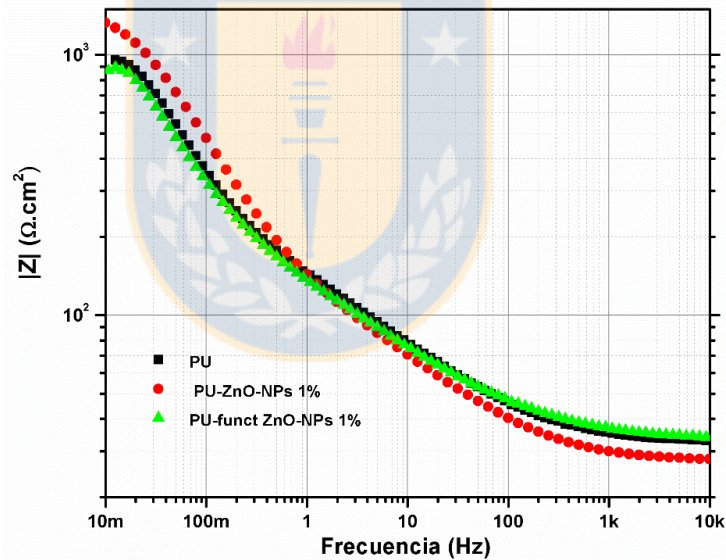


Figura 4.9: Gráfico de Bode  $|Z|$  vs  $f$  para distintos recubrimientos con 0 horas de exposición. Fuente: Elaboración propia.

L. Montoya y colaboradores [139] estudiaron la capacidad anticorrosiva de 3 recubrimientos, un primer de formulación comercial, un primer con TS en su formulación y un primer con TI en su formulación. A 0 horas de exposición a cámara de niebla salina el módulo de la impedancia que obtuvieron a baja frecuencia para el acero sin pintar tiene un valor levemente superior a 1000 ohm cm<sup>2</sup> y para las placas pintadas con cada uno de estos inhibidores oscila entre 10<sup>4</sup> y 10<sup>6</sup>, concluyendo que el recubrimiento que presenta TS tiene mejor poder de protección frente a la corrosión. A 24 horas de exposición a cámara de niebla salina, detallaron que el módulo de

impedancia a baja frecuencia para el acero sin pintar disminuye a 100 ohm cm<sup>2</sup> y los módulos de impedancia para las pinturas varían entre 10<sup>5</sup> y 10<sup>10</sup> ohm cm<sup>2</sup>. Los módulos de impedancia, a baja frecuencia, obtenidos para los recubrimientos de PU formulados en este trabajo, son semejantes a los que obtuvo L. Montoya para las placas de acero sin pintar [139].

Al ser igualmente expuestas a 44 horas de cámara de niebla salina, el comportamiento de todos los recubrimientos (sin considerar la zona que presenta corte) se torna más homogéneo como se muestra en la Figura 4.10 a y b. Estos datos son modelados por el mismo circuito que se ajustó para 0 horas de exposición a cámara de niebla salina y los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4-12. De ella se infiere que los valores son semejantes a los obtenidos para las placas sin exposición a cámara de niebla salina, excepto los parámetros correspondientes a la interfase. Se produce una resistencia a la transferencia de carga menor, lo que implica que las especies corrosivas presentes en el electrolito encuentran mayor facilidad para acceder al sustrato.

Tabla 4-12: Parámetros obtenidos para los distintos recubrimientos a 44 horas de exposición. Fuente: Elaboración propia.

Recubrimiento	R <sub>s</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	C <sub>c</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	R <sub>t</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )
PU	53.5	0.000158	70.89	0.0323	230.6
PU-ZnO- NPs 1%	38.46	0.000225	50.55	0.0638	228.4
PU-funct ZnO- NPs 1%	36.88	0.000151	69.88	0.0115	361.8

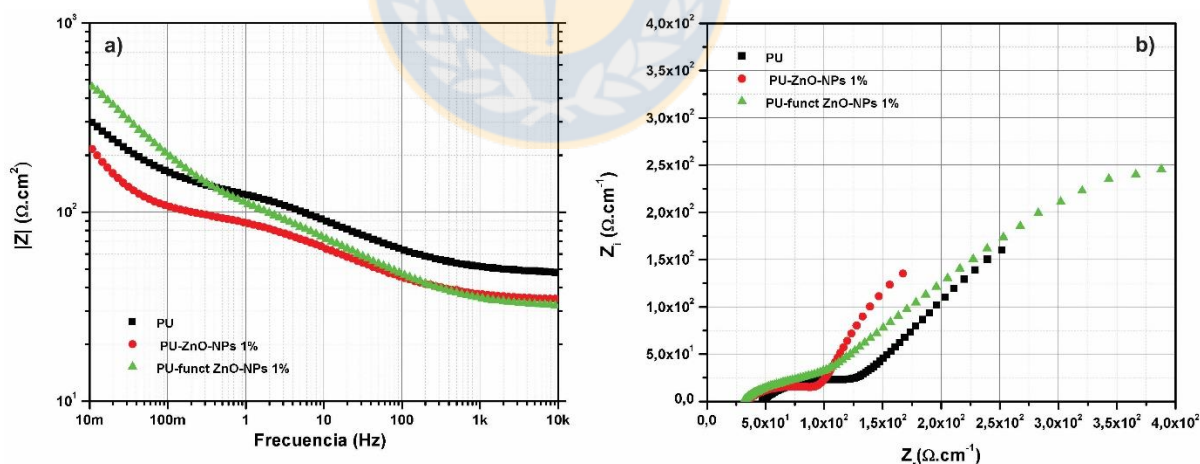


Figura 4.10: a) Gráfico de Bode  $|Z|$  vs  $f$  para distintos recubrimientos con 44 horas de exposición, b) Gráfico de Nyquist  $Z$  real vs  $-Z$  imaginario para recubrimientos con 44 h de exposición. Fuente: Elaboración propia.

#### 4.3.5. Microscopía electrónica de barrido.

La morfología de la superficie del recubrimiento de PU se muestra en la Figura 4.11 a y b. Como se observa en ambas figuras, el recubrimiento no tiene una morfología compacta en la que se detalla la presencia de poros y grietas formada mientras se llevaba a cabo la reacción de curado. Se ha mencionado anteriormente que durante el proceso de la polimerización se presentaron inconvenientes con el tiempo de secado producto de la reactividad del tanino con el MDI, que influía también en la aplicación del recubrimiento, y por ende en todas las demás propiedades que se han analizado en el transcurso de este capítulo. La presencia de estos poros, ocasionan la penetración de agua a través del recubrimiento que entra en contacto directo con el sustrato de acero, por lo tanto, son altamente perjudiciales para la capacidad anticorrosiva del recubrimiento.

Las imágenes SEM muestran una combinación de poros grandes y pequeños que se distribuyen homogéneamente en el recubrimiento. Dicha superficie rugosa, indirectamente desempeña un papel para que se dé la propiedad de hidrofobicidad del revestimiento compuesto. En general, para un revestimiento protector, además de la fuerte resistencia del propio revestimiento a la corrosión, el material de revestimiento también debe proporcionar al sustrato una separación completa del medio corrosivo para que no se produzca una reacción electroquímica en la interfaz revestimiento/sustrato. Desde este punto de vista, una buena capa protectora debe ser lo más densa posible para que el medio corrosivo no pueda penetrar [173,174]. Con este conocimiento básico, la pobre capacidad anticorrosiva del recubrimiento de PU en nuestro caso podría deberse a la presencia de poros a escala nanométrica y micrométrica que permiten que el agua penetre a través de la película.

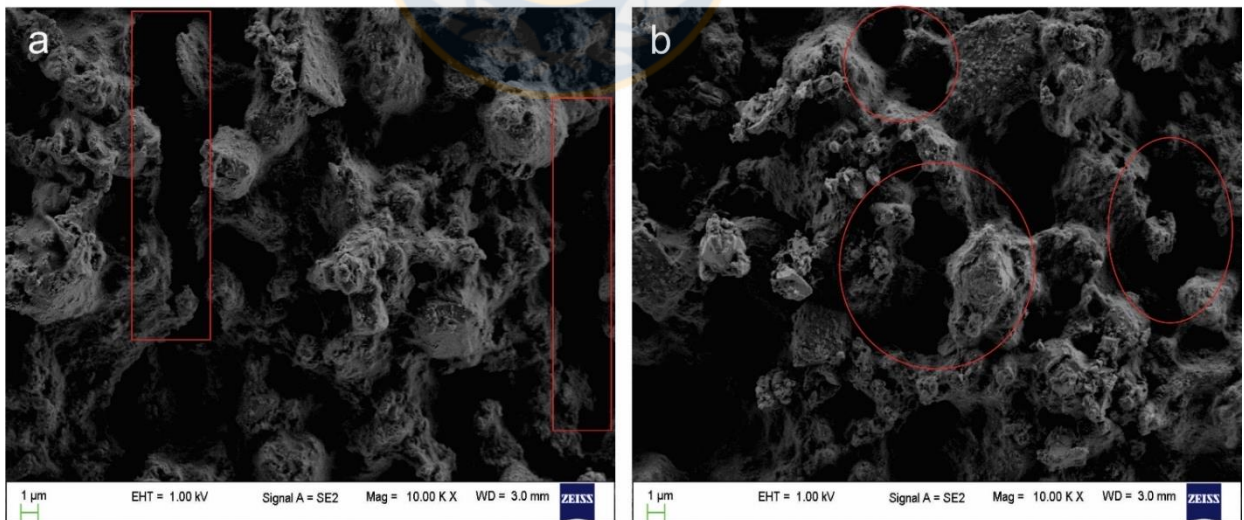
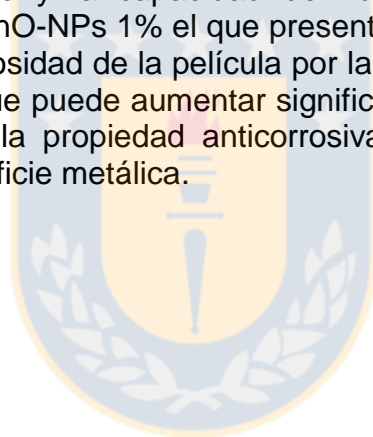


Figura 4.11: Imagen del SEM del recubrimiento de PU: a) PU, b) PU-funct ZnO-NPs 1%. Fuente: Elaboración propia.

#### 4.3.6. Evaluación de las propiedades superhidrofóbicas

Los ángulos de contacto se usan comúnmente para describir la facilidad de lavado de la superficie [175]. El carácter hidrofóbico /hidrofílico de las películas de recubrimiento de PU, se evaluó midiendo el ángulo de contacto entre la superficie del recubrimiento y las gotas de líquido de prueba, utilizando un goniómetro y la técnica de gota sésil. El líquido de prueba fue agua. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4-13 y en la Figura 4.12. Un ángulo de contacto menor que 90 (ángulo de contacto bajo) generalmente indica que la humectación de la superficie es muy favorable y que el líquido se extenderá sobre una gran área de la superficie, una superficie que se conoce como hidrófila. Los ángulos de contacto superiores a 90 (alto ángulo de contacto) generalmente significan que la humectación de la superficie es desfavorable, por lo que el fluido minimizará el contacto con la superficie y formará una gota de líquido compacta, una superficie no humectable también puede denominarse hidrófoba.

Los resultados de la medida de ángulo de contacto muestran que con la adición de las ZnO-NPs y las funct-ZnO-NPs en el recubrimiento, el ángulo de contacto se incrementa gradualmente y la capacidad de humectación disminuye. Siendo el recubrimiento Pu-funct ZnO-NPs 1% el que presentó una mayor medida. Esta mejora puede atribuirse a la rugosidad de la película por la formación porosa que se observó en las imágenes SEM que puede aumentar significativamente el ángulo de contacto, aunque también afecta la propiedad anticorrosiva por la difusión de los agentes corrosivos hacia la superficie metálica.





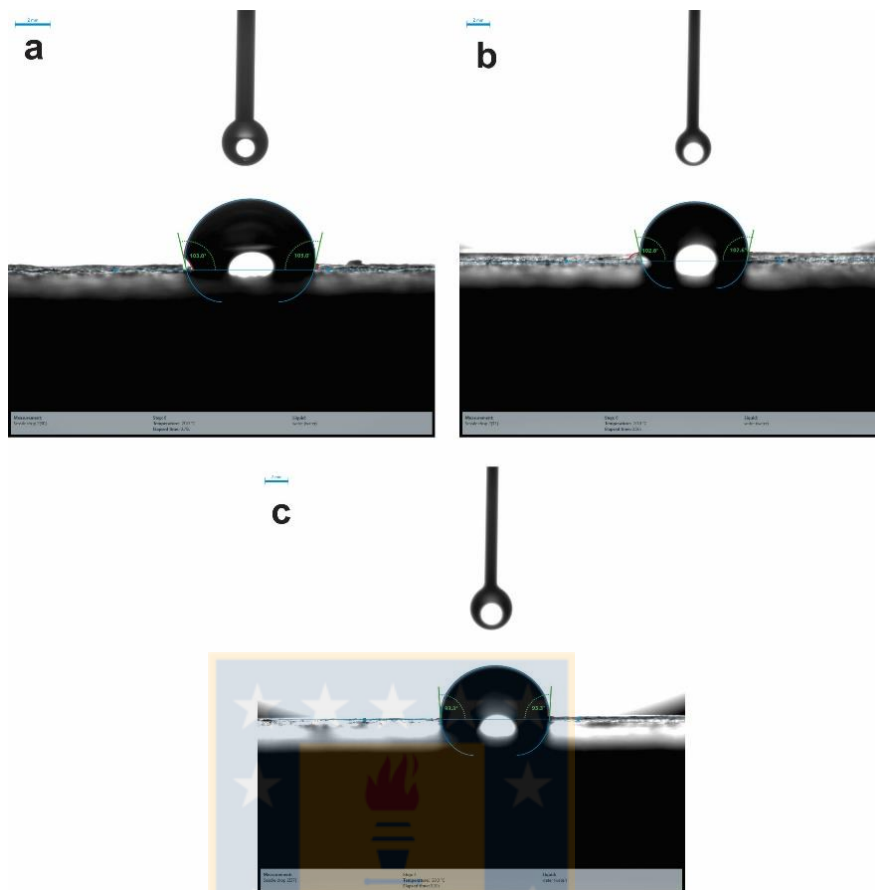


Figura 4.12: Gota de agua depositada en el recubrimiento de PU para medida del ángulo de contacto: a) Pu, b) PU-ZnO-NPs 1%, c) PU-funct ZnO-NPs 1%. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 4-13 muestra que el ángulo de contacto de PU-funct ZnO- NPs 1% es mayor comparado con PU-ZnO-NPs 1%, lo que significa que los datos obtenidos sugieren que el ángulo de contacto depende del agente de acoplamiento de silano (APTES). Debido al agente de acoplamiento de silano, las nanopartículas interactúan más con la matriz polimérica y hacen que el híbrido sea más hidrófobo. Por lo tanto, la incorporación de materiales inorgánicos en la matriz del polímero de hecho cambia las características de la superficie de los materiales híbridos de manera significativa. Esta mayor propiedad hidrófoba hace que los materiales híbridos se utilicen potencialmente en la aplicación de recubrimientos de protección contra la corrosión [67].

Tabla 4-13: Valores de los ángulos de contacto medido para las formulaciones de PU. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Ángulo de contacto	Desviación estándar
PU	100.95	4.3
PU-ZnO-NPs 1%	101.2	2.94
PU-funct ZnO-NPs 1%	112.9	1.6

#### 4.4. Conclusión

Los resultados de la evaluación de las propiedades anticorrosivas arrojaron que el recubrimiento con partículas de óxido de zinc sin tratar presentó la mayor resistencia a la corrosión, sin embargo, las diferencias no fueron tan grandes y los valores de los módulos de la impedancia obtenida fueron semejantes a los que se obtienen para el sustrato sin pintar. Además, la resistencia ofrecida por los recubrimientos descritos por los circuitos, revelaron que los recubrimientos de PU polimerizados con taninos tienen baja capacidad de barrera y la resistencia a la corrosión se debió en gran medida a la resistencia a la transferencia de carga. La baja capacidad de barrera es atribuible a un recubrimiento poroso, por lo que quizás a nivel visual se eliminó el problema de la espuma, pero no a nivel microscópico. Luego de ser expuestos a 44 horas en la cámara de niebla salina, los recubrimientos sin manipulación se comportaron similarmente, bajando su resistencia a la corrosión como se pudo apreciar en los gráficos de Nyquist y Bode. Esta baja se debió en gran medida a que disminuyó la resistencia a la transferencia de carga, luego de que las placas se sometieron a la solución de cloruro de sodio.

De otra parte, las imágenes SEM mostraron una combinación de poros grandes y pequeños que se distribuyen homogéneamente en el recubrimiento. Dicha superficie rugosa, indirectamente desempeña un papel para que se dé la propiedad de hidrofobicidad del revestimiento compuesto. Igualmente se concluye que el ángulo de contacto del PU-funct ZnO- NPs 1% es mayor comparado con el PU-ZnO-NPs 1%, lo que significa que el ángulo de contacto depende del agente de acoplamiento de silano (APTES) ocasionando que las nanopartículas interactúen más con la matriz polimérica y hacen que el híbrido sea más hidrófobo.

## 5. CAPÍTULO V: FORMULACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO MULTIFUNCIONAL CON INHIBIDORES ORGANICOS (Tanino de pino) Y NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERHIDROFOBICAS Y ANTICORROSIVAS.

### 5.1. Marco teórico y estado del arte.

Como se detalló en el capítulo IV, La corrosión involucra el movimiento de los iones metálicos, los cuales se desplazan desde las zonas activas del metal (ánodo) hacia un aceptor en zonas menos activas (cátodo), a través del electrolito, causando la dilución y desgaste del material, por lo que los metales atacados por un medio agresivo pierden la funcionalidad en las aplicaciones para las que son utilizados, por lo que se requiere implementar acciones para control y prevención [144,167,176]. Es casi imposible evitar la corrosión, sin embargo, es posible controlarla. Existen mucha forma de combatir la corrosión, aunque no todas son lo suficientemente efectiva y es por ellos que la investigación en este campo se continúa desarrollando [144,167,176]. Dentro de los métodos más comunes para el control de la corrosión se encuentra el uso de inhibidores de corrosión.

Los inhibidores son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio. Estas sustancias retardan el proceso de corrosión incrementan el comportamiento de la polarización anódica y/o catódica, reducen el movimiento o difusión de los iones hacia la superficie metálica y acrecientan la resistencia eléctrica de la superficie [10,177]. El principio del funcionamiento de los inhibidores es formar en la superficie misma del material expuesta a la corrosión, ya sea un compuesto insoluble o la fijación de una determinada materia orgánica, con el objetivo de polarizar la celda de corrosión y disminuir la velocidad de degradación del metal [10,178–180]. Los inhibidores de corrosión se pueden dividir en dos grandes categorías (Tabla 5-1), aquellos que mejoran la formación de una película protectora de óxido a través de un efecto oxidante y aquellos que inhiben la corrosión adsorbiendo selectivamente sobre la superficie metálica y creando una barrera que impide el acceso del agente corrosivo a la superficie, respecto al tipo reacción que inhiben preferencialmente encontramos.

Tabla 5-1: Tipo de inhibidores empleados para la corrosión [180–182]

Tipo de inhibidor	Característica
Inhibidores pasavantes	Causan un cambio del potencial de corrosión, forzando la superficie metálica a presentar una conducta pasivante ante la corrosión. Los ejemplos de los inhibidores que provocan pasividad son aniones oxidantes, tales como iones del cromato, del nitrito y del nitrato, y los no oxidantes tales como fosfatos y molibdato.

Inhibidores anódicos	Actúan formando un compuesto insoluble, el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y, por lo tanto, inhibiendo todavía más la corrosión. Alguno de los inhibidores anódicos más conocidos son hidróxido sódico, carbonato, silicato y borato de sodio, ciertos fosfatos, cromatos sódicos, nitrito y benzoato de sodio, etc.
Inhibidores catódicos	A diferencia de los anódicos, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Disminuyen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión. Algunos inhibidores catódicos, son iones tales como calcio, cinc o magnesio, se pueden precipitar como óxidos para formar una capa protectora en el metal.
Inhibidores orgánicos	Son generalmente protectores en soluciones neutras y alcalinas, pero ofrecen poca o ninguna protección en presencia de ácidos, salmueras y medios reductores. En tales circunstancias, los compuestos orgánicos polares y los materiales orgánicos coloidales son los más utilizados como inhibidores. Los inhibidores orgánicos protegen al metal mediante una película hidrofóbica en la superficie del metal. Los inhibidores serán fijados por adsorción según la carga iónica del inhibidor y la carga en la superficie.

Los estudios han demostrado que la eficacia de la inhibición se puede relacionar cualitativamente con la cantidad de inhibidor adsorbido en la superficie del metal. Los inhibidores que se consideran convenientes desde el punto de vista práctico y el económico se usan en cantidades de menos de 0.1% en peso [178,182]. En algunos casos, la cantidad de inhibidor que se encuentra presente es crítica, ya que una deficiencia puede dar como resultado un ataque localizado o de picaduras, con la consecuencia de que los resultados son todavía más destructivos que si no se encontrara presente el inhibidor. La adsorción de inhibidores se rige por la carga residual en la superficie del metal y por la naturaleza y estructura química del inhibidor. Los dos tipos principales de adsorción de un inhibidor en una superficie de metal son físicos o electrostáticos y quimisorbentes [177,182].

La adsorción física se debe a la atracción electrostática entre los iones o dipolos inhibidores y la superficie del metal cargada eléctricamente. Las fuerzas en la adsorción electrostática son generalmente débiles. Una característica principal de la adsorción electrostática es que los iones no están en contacto físico directo con el metal. Por otro lado, la quimisorción es probablemente el tipo de interacción más importante entre las superficies metálicas y una molécula inhibidora en los sistemas de inhibición de la corrosión. En este proceso la especie adsorbida está en contacto con la superficie metálica, es más lento que la adsorción electrostática y tiene una mayor energía de activación [178]. La dependencia de la temperatura muestra mayores eficiencias de inhibición a temperaturas más altas. A diferencia de la adsorción electrostática, es específica para ciertos metales y no es completamente reversible. A menudo no es posible asignar un único mecanismo de acción general a un inhibidor, porque el mecanismo puede cambiar con las condiciones experimentales. Por lo tanto, el mecanismo de acción predominante de un inhibidor en soluciones

ácidas puede variar con factores como la concentración, el pH del ácido, la naturaleza del anión del ácido, la presencia de otras especies en la solución, el grado de reacción a formar inhibidores secundarios y la naturaleza del metal. También se puede lograr la inhibición de la corrosión de metales y aleaciones en soluciones acuosas casi neutras. Los procesos de corrosión dan como resultado la formación de productos superficiales poco solubles tales como óxidos, hidróxidos o sales [178,183,184].

Dentro de los inhibidores de corrosión más común utilizado durante los últimos años se encuentran los pigmentos basados en cromato. Sin embargo, se ha descubierto que el cromo y especialmente cromatos irritan el tracto respiratorio, producen ulceraciones y perforaciones del tabique nasal además de producir cáncer de pulmón. Debido a su toxicidad, los cromatos constituyen un riesgo y deben ser reemplazados por inhibidores de la corrosión más aceptables desde el punto de vista ambiental [11]. En este sentido, se ha propuesto un sistema que contiene taninos, una clase de compuestos orgánicos naturales, no tóxicos y biodegradables. Así como se ha mencionado en el capítulo III, los taninos son mezclas de polifenoles con grupos hidroxilo en posiciones orto. Estos se pueden clasificar generalmente como (1) taninos hidrolizables que se hidrolizan en presencia de ácidos o enzimas, y (2) taninos condensados que a menudo se polimerizan. Algunos taninos hidrolizables han demostrado ser más reactivos y tienen efectos inhibidores más fuertes que los taninos condensados [11,121,178].

Para ratificar lo anteriormente dicho, se ha demostrado en varios estudios que los taninos se pueden usar con éxito como inhibidor para la protección de materiales frente a la corrosión, introduciéndolos como inhibidores de la corrosión en primer, pinturas anticorrosivas y soluciones de tratamiento previo [8,185,186]. En estos estudios se destacan los trabajos en lo que se ha empleado tanino de pino como convertidores de óxido, mostrando excelente resultado que los ratifican actuando como inhibidor de la corrosión y con buenas propiedades de adherencia. Dicha inhibición es debido a la presencia de grupos OH en la posición orto del anillo aromático que reaccionan con el Fe, sales de hierro y productos de corrosión del acero formando películas de tanato monoférico y bi-férrico [12,187]. Estas películas insolubles de tanato monoférico y bi-férrico se llamarán complejos de tanino-Fe. Generalmente, los taninos naturales producen tanatos o quelatos de hierro con diferentes grados de oxidación, con valencias -1, +1 y +2, facilitando así su subsecuente re-oxidación (Figura 5.1).

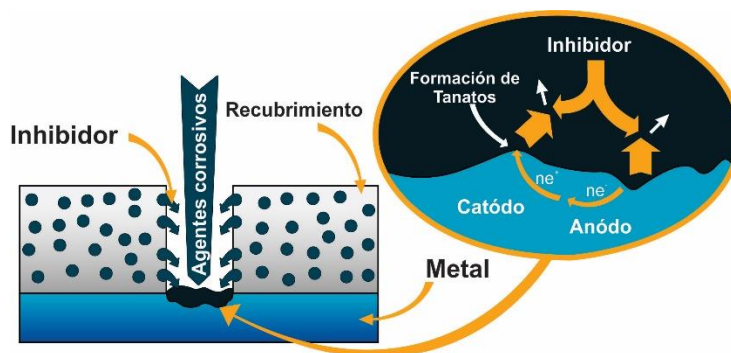
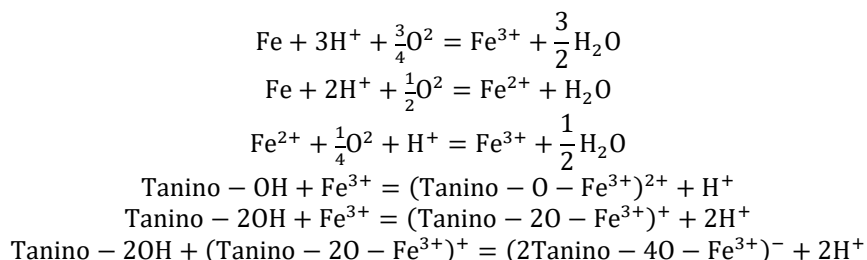


Figura 5.1: Esquema representativo del proceso de inhibición de los taninos que reaccionan con un sustrato de Fe. Fuente: Elaboración propia.



Se ha investigado a la fecha, sobre taninos provenientes de corteza de pino y acacia principalmente, suspendidos en pinturas alquídicas, vinílicas y epoxi-poliamida sobre acero en ambientes marinos, con resultados comparables a inhibidores inorgánicos tipo catódico [12]; asimismo se han estudiado sobre taninos provenientes de especies de manglares, en este último trabajo mencionado se propuso un mecanismo de acción de inhibidores de corrosión orgánicos de extractos naturales, para procesos de fosfatación, encontrando que el tanino forma complejos de hierro con el sustrato, reduciendo el hierro de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  tal como se muestra a continuación [12]:



En otros trabajos que se reportan en la bibliografía, G. Matamala y colaboradores [188], desarrollaron un primer de taninos formulados con taninos extraídos de especies de pino chileno radiata y de acacia negra brasileña aplicado en aceros AISI SAE 1010. Los resultados de esta investigación indicaron que los taninos de pino presentan una mejor reactividad que los taninos de acacia, con una mejor inhibición de la corrosión y una mejor adherencia a los sustratos metálicos. En general, se demostró que las pinturas anticorrosivas convencionales o los esquemas de pintura aplicados al acero previamente tratado con una imprimación formulada con taninos de pino, extienden la duración de los esquemas de pintura en más del 50% que sin este tratamiento químico. Los estudios de investigación que tienden a evaluar el uso de taninos naturales como inhibidores de la corrosión del acero se han dirigido principalmente al uso de soluciones de taninos como convertidores de óxido, lo que disminuye los costos de preparación mecánica de la superficie. Sin embargo, la reacción química que podría ofrecer un convertidor de óxido formulado con taninos es solo superficial. Por lo tanto, los óxidos permanecen bajo la reacción de la película, lo que impide una duración adecuada de la protección anticorrosiva [188].

De igual manera A.Y. El-Etre, y colaboradores [189], probaron el extracto acuoso de las hojas de henna (*Lawsonia*) como inhibidor de la corrosión del acero, níquel y zinc en soluciones ácidas, neutras y alcalinas, utilizando la técnica electroquímica de curvas de polarización potenciodinámica. Como resultado de esta investigación encontraron que el extracto actúa como un buen inhibidor de la corrosión para los tres sustratos probados en todos los medios. Asimismo, se pudo determinar que la eficacia de inhibición se incrementa a medida que aumenta la concentración añadida de extracto y que el grado de inhibición depende de la naturaleza del metal y del tipo de medio

En este mismo orden de ideas, se ha comprobado en los últimos años, que los recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores orgánicos muestran una promesa real para la protección contra la corrosión de una variedad de metales y aleaciones [16,152]. El desarrollo tecnológico ha conducido a la producción de una gran variedad de recubrimientos y materiales que tienen un efecto barrera eficaz que evita la corrosión. Los recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos obtenidos por los métodos sol-gel son una nueva generación de materiales multifuncionales con un amplio espectro de propiedades útiles y una diversidad de aplicaciones potenciales. El propio nombre indica la presencia de componentes orgánicos e inorgánicos dentro del soporte de matriz común. La parte inorgánica se forma a partir de materiales como silicio o alcóxidos de metales de transición mediante hidrólisis, mientras que la parte orgánica podría basarse en una diversidad de moléculas y, dependiendo de cómo se produzca la estructura de la matriz, pueden ser segmentos de dominios macromoleculares cuasi continuos injertados o unidos al esqueleto inorgánico. Estos dos componentes (óxidos hidrófilos y moléculas orgánicas hidrófobas) normalmente son difíciles de combinar dentro de la red compuesta, y para lograr la interacción entre ellos se deben aplicar condiciones de reacción especiales [190].

En estos tipos de recubrimientos, las interacciones intermoleculares entre las estructuras macromoleculares existentes y la superficie metálica son extremadamente relevantes para las propiedades del material, como la baja porosidad y la rigidez y la adhesión al sustrato. Cuando se aplican recubrimientos híbridos sol-gel, al principio se forman fuertes enlaces de Van der Waals entre las películas y la superficie del metal y se transforman en enlaces covalentes estables durante la etapa de secado de las películas [16]. Dado que los soles de silano ofrecen un rendimiento de adhesión muy bueno junto con una alta compatibilidad ambiental, los pretratamientos de silano también se usan ampliamente como promotores de adhesión para metales con recubrimiento orgánico para reemplazar el pretratamiento tradicional de superficie de metal (por ejemplo, recubrimiento de conversión de cromato), que se consideran tóxicos y peligrosos para el medio ambiente. Es evidente que las propiedades de los componentes orgánicos y la proporción de componentes inorgánicos-orgánicos tienen influencias importantes en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos híbridos [16,152,190].

Las resinas epoxi, siendo esta el vehículo utilizado en este capítulo, son fundamentalmente poliésteres, pero deben su nombre al material de partida. Se caracterizan por la presencia en su estructura de un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono, lo que recibe el nombre de estructura oxirano y conforma el grupo epoxi. La resina epoxi de uso común es la que resulta por condensación de epiclorhidrina con bisfenol A [153,191]. Estas resinas se han utilizado ampliamente como material de recubrimiento para la protección del acero. Los recubrimientos epoxi generalmente reducen la corrosión de un sustrato metálico sujeto a un electrolito de dos maneras. Primero, actúan como una capa de barrera física para controlar el ingreso de especies dañinas. En segundo lugar, pueden servir como un depósito para que los inhibidores de corrosión ayuden a la superficie de acero a resistir el ataque de especies agresivas como los aniones de cloruro [152,191].

No obstante, la aplicación exitosa de recubrimientos epóxicos a menudo se ve obstaculizada por su susceptibilidad al daño por abrasión y desgaste de la superficie. También muestran poca resistencia a la iniciación y propagación de grietas. Tales procesos introducen defectos localizados en el recubrimiento y deterioran su apariencia y resistencia mecánica [192,193]. Además, al ser de naturaleza hidrófila, los recubrimientos epóxico experimentan un gran volumen de contracción al curarse y pueden absorber el agua de los alrededores. Los poros en el recubrimiento epoxi curado pueden ayudar en la migración del agua absorbida y otras especies a la interfaz epoxi/metal, lo que lleva al inicio de la corrosión del sustrato metálico y la deslaminación del recubrimiento. La incorporación de nanopartículas en las resinas epóxica ofrece soluciones que mejoran la integridad y la durabilidad de los recubrimientos, ya que las partículas finas dispersadas tienden a ocupar los pequeños defectos u orificios formados por la contracción local durante el curado de la resina. Asimismo, las nanopartículas también pueden prevenir la desagregación durante el curado, lo que resulta en un recubrimiento más homogéneo [193,194]. Esto da como resultado un volumen libre total reducido, así como un aumento en la densidad de reticulación que reduce la tendencia de que el recubrimiento se ampolla o deslamine.

A raíz de lo anterior, se especula que las nanopartículas con mayor área de superficie específica no solo sirvieron como mejores nano-rellenos para la matriz epoxi, sino que también participaron más activamente en el proceso de curado. El pequeño tamaño de las nanopartículas también es ventajoso, ya que permite su penetración en orificios ultra pequeños, áreas de indentación y capilares tanto en la propia matriz de recubrimiento como en el sustrato metálico [156,193]. Existen numerosos sistemas de recubrimiento basados en resina epoxi que contienen nanopartículas de óxido metálico como ZnO, TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que atribuyen mejores capacidades de protección contra la corrosión debido a la distribución uniforme la posibilidad de formar de capas pasivas uniformes en la superficie del sustrato metálico. El óxido de zinc, como se detalló en el capítulo II, es un material multifuncional gracias a sus propiedades físicas y químicas únicas, y que ha tenido un gran prospecto al ser utilizado en la industria de la pintura, ya que la adición de una pequeña cantidad de nanopartículas conduce a efectos positivos que afectan a varias propiedades de la película de pintura a la vez como se ha mencionado anteriormente [156,193].

En este capítulo, se llevó a cabo la formulación de un recubrimiento epoxi multifuncional superhidrofóbico y anticorrosivo con inhibidores orgánicos (tanino de pino) y nanopartículas de óxido de zinc. Las ZnO- NPs empleadas fueron sintetizadas por el método DARC -AC y funcionalizadas por métodos químicos empleando moléculas bidentadas de silanos y que se estudió en el capítulo II de esta investigación. Previo a esto, se evaluó el tanino como inhibidor en una solución de NaCl a distintas concentraciones empleando la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica para calcular la velocidad de corrosión. La formulación del recubrimiento se hizo utilizando cargas, aditivos y acetato de etilo como solvente e incorporando el tanino como inhibidor orgánico y las ZnO-NPs como inhibidor inorgánico y como material que confiere la propiedad de hidrofobicidad y que potencia la protección contra la corrosión. Para la caracterización se emplearon técnicas estandarizadas (evaluación de las propiedades mecánicas de película), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) como técnica para el estudio de

las propiedades anticorrosivas, goniometría para determinar el ángulo de contacto y Sonda Kelvin (SKP) para estudiar la delaminación de la película con el sustrato.

## 5.2. Metodología.

### 5.2.1. Estudio de la capacidad de inhibición a la corrosión de tanino de pino de bajo peso molecular (tanino soluble) en solución.

La evaluación del efecto del tanino soluble (TS) en solución como inhibidor de la corrosión se llevó a cabo a partir del estudio de la velocidad de corrosión para el acero ASTM A36 frente a una solución salina al 3.5 % p/p. A esta solución se le agregó tanino en distintas concentraciones en %p/p (0, 0.2, 0.6, 1.2). A cada uno de los ensayos se le realizaron mediciones electroquímicas de circuito abierto y curva de polarización potenciodinámica según los parámetros establecidos por la Norma ASTM G102-89. Las mediciones se realizaron con un potenciostato Versa STAT 3 AMETEK controlado por el software Versa Studio, empleando un electrodo de referencia de Calomel saturado (KCl) y un electrodo auxiliar de acero inoxidable. Los parámetros empleados fueron de un tiempo de estabilidad de 300 s para el circuito abierto, -0.2 V de potencial inicial y -0.2 V de potencial final para la curva de polarización con respecto a potencial de circuito abierto. Para cada lectura se prepararon 400 g de una solución salina al 3.5% p/p a distintas concentraciones de tanino (0, 0.2, 0.6, y 1.2% p/p). Previamente se preparó una solución madre de tanino de concentración 160 g·L<sup>-1</sup>, la cual corresponde a su punto de saturación determinado en el capítulo III.

### 5.2.2. Formulación del recubrimiento epoxi y preparación superficial.

Las cargas del recubrimiento se procesaron en un dispersor de alta velocidad a escala de laboratorio, específicamente a 1600 rpm. Primeramente, se procedió a formular el blanco 1 el cual contenía las materias primas, sin incluir los taninos de bajo peso molecular (TS) que se pueden observar en la Tabla 5-2, según las proporciones que ahí se señalan. En segundo lugar, se formuló el blanco 2 que contenía los TS, tomando la proporción que dio mejor resultados al ensayarlos en trabajos anteriores realizado por L. Montoya y que se encuentra reportado en la literatura [139].

Tabla 5-2: Proporción de materias primas empleadas en la formulación del recubrimiento epóxico.  
Fuente: Elaboración propia.

Materia Prima	Blanco 1	Blanco 2
	Proporción	Proporción
Antiterra U (dispersante)	0.22	0.22
Tanino	0	0.34
Diluyente acrílico	9.9	9.9
Aerosil 200	0.2	0.2
EFKA 3035	0.1	0.1

Dióxido de Titanio	10.96	10.62
Caolín calcinado	15.6	15.6
Mica Muscovite	17.8	17.8
Resina epoxi	35.22	35.22
Poliamida	8.8	8.8

Debido a la gran cantidad de pintura necesaria para llevar a cabo los experimentos se decidió realizar la mezcla de las distintas materias primas utilizando en conjunto con el mezclador electrónico, material molturante, correspondiente a pequeñas bolas de óxido de circonio y de vidrio, las cuales mediante fricción y choque redujeron el tamaño de partícula de la carga en el interior del recipiente. Un punto para tener en consideración en el proceso de molienda es el calor generado por la fricción antes mencionada, por lo cual fue conveniente disiparlo mediante un sistema de refrigeración en baño de maría. Para la medición del tamaño de partícula durante la molienda se utilizó un grindómetro, que según la norma ASTM D-333 a mayor número Hegman menor tamaño de partícula tendrá, por lo que la molienda terminó al alcanzar un valor de 5.5 Hegman, como se puede ver en la Figura 5.2.



Figura 5.2: Lectura grindómetro posterior a 4 h de molienda. Fuente: Elaboración propia.

De la mezcla "Madre", blanco 2, se extrajeron las cantidades necesarias para adicionar en ellas los distintos tipos de nanopartículas, es decir, ZnO-NPs, NPs-funct ZnO. Sin embargo, al comenzar a adicionar las NPs al blanco 2 éstas tendían a aglomerarse, por lo que al realizar pruebas de aplicación del recubrimiento sobre cartulinas de contraste utilizando un aplicador de película Baker con un espesor de 120  $\mu\text{m}$  era posible ver dichas aglomeraciones, las que provocaban líneas verticales como se puede ver la Figura 5.3 a, defecto que tenía mayor notoriedad en aquellas



formulaciones que contenían mayor concentración de ZnO-NPs. Por esta razón se decidió someter los dos tipos de NPs, a molienda en un molino de bolas planetario marca RETSH, utilizando bolas de circonio, de tamaño 10 mm, por 1 hora. De este modo una vez terminada la molienda, se tamizaron las nanopartículas utilizando un tamiz de 203 y apertura de 38. Así, se continuó con la formulación y la aplicación de los distintos tipos de recubrimientos en las cartulinas con el aplicador universal Baker, logrando mejores resultados al no verse aglomeraciones que interrumpieran la película de pintura (Figura 5.3 b). Aun así, fue necesario añadir al momento de realizar las formulaciones finales en tubos Falcon de 50 mL, perlas de zirconia de 10 mm, realizando una molienda de 15 minutos por cada tipo de pintura, estas perlas, una vez transcurridos los 15 minutos eran retiradas y la formulación estaba lista para ser aplicada al momento de añadir el entrecruzante, para este caso, poliamida.

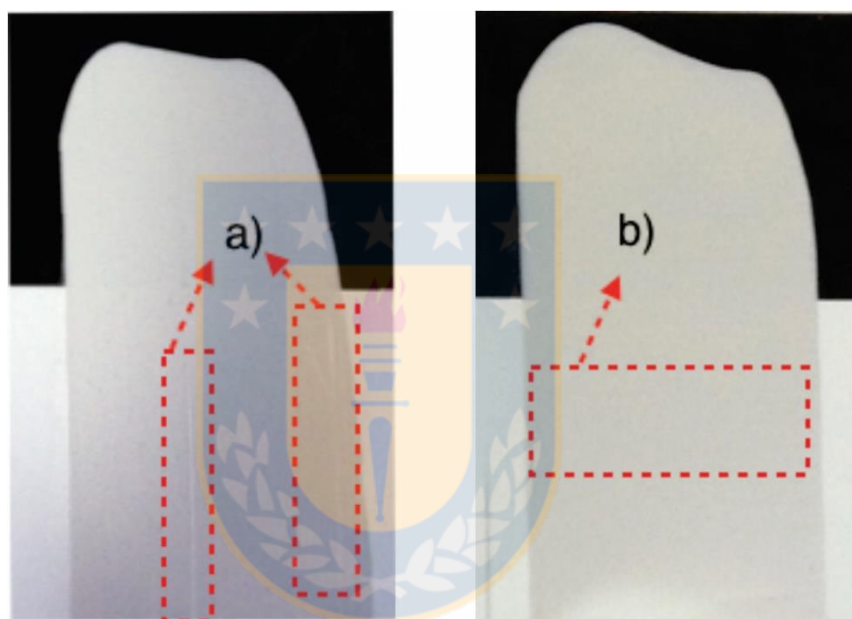


Figura 5.3: Aplicación recubrimiento en lenetas de contraste con aplicador Baker de 120  $\mu\text{m}$ . a) Defectos en la aplicación producto de la aglomeración y tamaño de partícula de ZnO. b) Eliminación del defecto en la aplicación después de molienda mecánica de las ZnO- NPs y funct ZnO- NPs con perlas en molino rotatorio. Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, para evaluar el efecto de los distintos tipos de nanopartículas y las diferentes concentraciones de carga en las propiedades del recubrimiento epoxi, se prepararon 8 formulaciones, con tres variaciones de concentración (1%, 3% y 5% porcentaje en peso). El pretratamiento que se dé a la superficie es fundamental para lograr una eficiente adherencia entre el sustrato y el recubrimiento. Por esta razón, las probetas fueron decapadas mecánicamente mediante chorro abrasivo de arena según la norma SSPC-SP 5. Posteriormente las probetas fueron desengrasadas con solvente acrílico bajo la norma SSPC-SP 1, y se dejaron secar por 30 minutos a temperatura ambiente, de este modo se eliminó toda suciedad que haya podido quedar adherida en las superficies trabajadas. Los 8 tipos de pinturas se aplicaron por aspersion sobre el sustrato metálico. A las probetas pintadas se les midió espesor de la capa húmeda con un peine medidor hexagonal, para que de este modo se pudiera mantener un

espesor similar en todas las placas de acero. Todas las probetas se dejaron curar por 2 semanas en condiciones ambientales normales. Se emplearon 3 tamaños distintos de probetas para realizar los ensayos de acuerdo con las especificaciones de las normas.

### **5.2.3. Evaluación de las propiedades mecánicas de película.**

Se realizó una gama de evaluaciones mecánicas de las películas revestidas de acuerdo con los métodos de prueba estándar ASTM e ISO apropiados. Las placas de acero pintadas se usaron para medir espesor de recubrimiento (ASTM D 6132) empleando un medidor Elcometer 456. Ensayo de adherencia bajo a norma ASTM D-4541, utilizando el equipo PosiTest AT-A, con dollys de aluminio de diámetro de 20 mm. Ensayo de flexibilidad (ASTM D 522-08) utilizando un probador de curva de mandril Neurtek. Ensayo de embutición realizado bajo la norma ISO 1520 empleando un embudidor CT15 Neurtek, Resistencia a la abrasión (ASTM D 4060) utilizando un equipo Taber Abraser modelo 5131, con una carga de 1000 g y ruedas de abrasión tipo CS-17. Todos estos ensayos mecánicos fueron hechos a diferentes de exposición de cámara de niebla salina e intemperismo (0 h, 500 h, 1000 h).

### **5.2.4. Evaluación de las propiedades térmicas.**

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó utilizando un analizador Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Aproximadamente 5 mg de muestra se sometieron a un ciclo de calentamiento en el intervalo de 25 hasta 550 °C. La velocidad de calentamiento fue de 20 °C/min. El sistema fue purgado con nitrógeno a una velocidad de flujo de 50 mL/min. Las muestras se analizaron en crisoles de aluminio.

### **5.2.5. Evaluación de las propiedades anticorrosivas.**

Para la caracterización de las propiedades anticorrosivas del recubrimiento se hizo uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) usando una celda de 3 electrodos sumergidos en una solución de NaCl al 3.5 %p/p conectados a un potenciostato VersaSTAT 3 (Princeton Application Research) siguiendo la norma ASTM B117. El electrodo de referencia utilizado fue de Calomel saturado (KCl) y como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito. A todas las placas se les midió el potencial de circuito abierto durante un tiempo de estabilidad de 600 s. El rango de frecuencia establecido para el ensayo fue entre 50.000 Hz y 0.01 Hz realizando 15 mediciones por década con una amplitud 10 mV.

Para la simulación del comportamiento del sistema metal/recubrimiento se utilizó ZsimpWin® 3.6 como programa informático de análisis de los espectros de impedancia. Las mediciones se realizaron al tiempo de 0 h, correspondiente a las probetas sin exposición a cámara de niebla salina e intemperismo; a las 336 h, 672 h y 1000 h de exposición a dichas cámaras, debido a que cada dos semanas se cumplía un ciclo completo entre cámara de niebla salina y exposición a radiación UV. El ciclado consistía en intercalar semana por medio los siguientes parámetros, la primera semana, se sometía las probetas a 1 h de niebla salina y 1 h de secado a 35 °C en

ambos casos, y la segunda semana en la cámara de envejecimiento acelerado las probetas eran sometidas a un ciclo de 4 h. de exposición a radiación UV a 60°C y 4 h de exposición a condensación a 50 °C por una semana. Estos ciclos se alternaban cada una semana hasta completar las 1000 h, a las probetas se le realizó un corte para tener un monitoreo del grado de corrosión de éstas luego de la exposición al ambiente salino y radiación UV.

#### **5.2.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

Por medio de microscopía electrónica de barrido se pueden observar la morfología del recubrimiento y de las secciones transversales del sistema pintado. Se realizó en un microscopio electrónico de barrido (Joel Model JSM 6300 LY) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras previamente sumergidas en nitrógeno líquido se recubrieron por pulverización catódica con oro de aproximadamente 50 nm de espesor. Las muestras también se analizaron mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

#### **5.2.7. Evaluación de las propiedades superhidrofóbicas: Medida de ángulo de contacto.**

Los ángulos de contacto (CA) se midieron mediante el uso de un goniómetro Kruss modelo DSA25S controlado por un software en condiciones estáticas empleando agua desionizada. Las gotas de agua (alrededor de 2µL) cayeron cuidadosamente sobre la superficie. El valor CA medio se obtuvo midiendo en posiciones diferentes para la misma muestra.

#### **5.2.8. Estudio de delaminación por Sonda Kelvin (SKP).**

Por medio de la técnica de Barrido por Sonda Kelvin (SKP), se puede medir los potenciales de corrosión de una superficie recubierta y caracterizar los defectos en el recubrimiento, ya sea mediante el monitoreo de los cambios de potencial o mediante la visualización de la distribución de corriente anódicas y catódicas. Principalmente, se utiliza para caracterizar y estudiar la velocidad de delaminación en recubrimientos orgánicos. Con el fin de iniciar el progreso de la delaminación catódica se aplicó un defecto artificial en el borde del sistema de recubrimiento con un bisturí, el área expuesta resultante de la placa pintada fue de 4 cm<sup>2</sup>. El defecto se llenó con 10 µl de KCl 1 M. Posterior a esto, las muestras se introdujeron en la cámara SKP con una humedad relativa entre 90-92%. Los experimentos de delaminación se llevaron a cabo con un sistema SKP comercial de KM Soft Control (Wicinski-Wicinski GbR, Wuppertal, Alemania) con una punta de NiCr de 100 µm. La punta de SKP se calibró con una solución saturada de Cu/CuSO<sub>4</sub> y todos los potenciales se administraron frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE).

Para monitorear la evolución del potencial de corrosión en la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento, la punta SKP se escaneó en un área que se extiende desde cerca del defecto hasta una distancia de 5000  $\mu\text{m}$ . Las mediciones se realizaron a las placas recubierta con la formulación epoxi sin adición de cargas, con el inhibidor de tanino soluble, las nanopartículas de óxido de zinc sin modificar (ZnO- NPs) y con las nanopartículas de óxido de zinc modificadas (funct- ZnO-NPs).

### 5.3. Análisis y discusión de resultados.

#### 5.3.1. Estudio de la capacidad de inhibición a la corrosión de tanino de pino de bajo peso molecular (tanino soluble) en solución.

El efecto de la concentración del inhibidor en las curvas de polarización electroquímica para acero al carbón ASTM A36 en NaCl 3.5% p/p a temperatura de 25° C se muestra en la Figura 5.4. Los parámetros de corrosión electroquímica: densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ), pendientes de Tafel anódica y catódica ( $C_{\beta}$  and  $A_{\beta}$ ), y velocidad de corrosión a diferentes concentraciones del extracto de tanino disuelto den DMSO están dados en la Tabla 5-3.

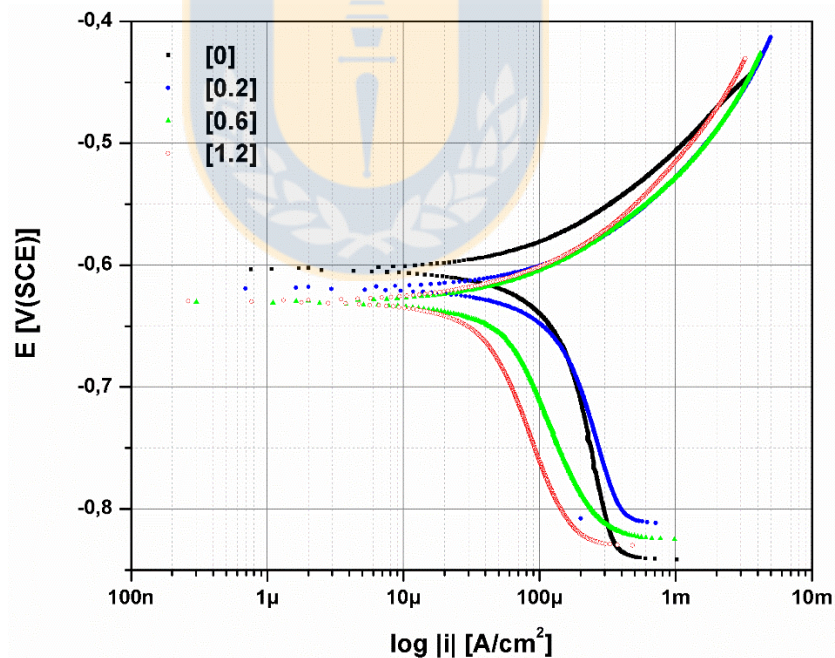


Figura 5.4: Curva potenciodinámica de acero en 3.5% p/p de NaCl con tres concentraciones de tanino soluble (0; 0.2; 0.6; 1.2). Fuente: Elaboración propia.

Todas las muestras demostraron un comportamiento activo de corrosión en las ramas anódicas tanto para los sistemas no inhibidos como para los inhibidos, lo que sugiere que los procesos anódicos fueron controlados de manera insignificante por el inhibidor debido a las mismas formas de las ramas anódicas. Sin embargo, se presentó un efecto significativo en las reacciones catódicas debido al fuerte cambio a potenciales negativos cuando el aumento de la concentración del inhibidor se agregó a la solución. Esto se relaciona con la rápida disolución de los productos de corrosión que actúan sobre la superficie del acero para protegerlo contra especies corrosivas [7,11,195,196].

Los estudios de polarización también revelan que la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) decrece notablemente con la adición del extracto sin afectar la disolución anódica activa. Además, hubo un cambio en el desplazamiento anódico de los valores de  $E_{corr}$  desde -607 mV (0 % p/p) a -629 mV a 1.2 %p/p indicando que el extracto de tanino actúa como un inhibidor catódico para acero al carbón en medio salino propiciando la formación de películas protectoras por la precipitación de compuestos insolubles que impide la difusión de iones hacia la superficie del sustrato y que aumenta la resistencia eléctrica, dando como resultado la disminución de la velocidad de corrosión [7,195]. Esta afirmación es respaldada por la disminución gradual y significativa de la pendiente anódica de Tafel, desde un valor de 78.143 mV/ para la concentración de 0% p/p a 39.294 mV para la concentración de 1.2 %p/p. A más bajas concentraciones de inhibidor, los valores de las pendientes catódicas de Tafel, también decrecen (Tabla 5-3). Esto refleja nuevamente la efectividad del tanino como inhibidor que aumenta la resistencia a la corrosión del acero al carbono en una solución NaCl 3.5 %p/p.

Diferentes autores reportan mecanismos de inhibición catódico y mixto cuando se trabaja con extractos naturales. Se destaca el trabajo de J. Halambek y colaboradores [7], quienes evaluaron la influencia del extracto de aceite de laurel (*Laurus nobilis*) como inhibidor de la corrosión en aluminio en una solución de 3% p/p de NaCl. Las medidas de curva de polarización mostraron que la adición de este aceite en concentraciones que varían entre 10 ppm a 50 ppm induce a una disminución de las densidades de corriente catódica. De la misma manera, un trabajo realizado por M.S. Al-Otaibi y colaboradores [137], demostraron que los extractos alcohólicos de ocho plantas estudiadas, en particular, las especies *A. sieberi*, *T. auriculatum*, *C. tinctorius*, *L. shawii* y *O. baccatus* tienen propiedades de inhibición de la corrosión para el acero en un medio 0.5 M de HCl actuando como inhibidores de la corrosión de tipo mixto.

Tabla 5-3: Resultados derivados de la medición de polarización potenciodinámica. Fuente: Elaboración propia.

Concentración [%]	$E_{corr}$ [mV]	$i_{corr}$ [ $\mu$ A]	$C_{\beta}$ [mV]	$A_{\beta}$ [mV]	Velocidad de Corrosión [mmpy]
0	-607.28	65.48	142.07	78.14	38.54
0.2	-620.22	49.51	61.98	55.20	29.14
0.6	-630.03	29.41	95.09	46.17	17.31
1.2	-629.84	21.44	122.62	39.29	12.62



### 5.3.2. Evaluación de las propiedades mecánicas.

#### Medida de espesor de película seca

La medida de espesor de película seca se realizó siguiendo la norma ASTM D 6132 empleando un medidor Elcometer 465, la toma de datos se realizó por quintuplicado y los resultados se reportan en la Tabla 5-4. La medida de espesor húmedo dio como resultados valores comprendido entre los 150/250  $\mu\text{m}$  mientras que los valores de espesor seco están entre los 100/150  $\mu\text{m}$ , valores que están entre los comerciales [152].

Tabla 5-4: Medida de espesor de película seca para todas las formulaciones de recubrimiento epóxico.  
Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Espesor de película seca ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar
Blanco	155.4	19.6
Epx-Tanino	105.9	6.45
Epx-ZnO-NPs 1%	102.4	12.1
Epx-ZnO-NPs 3%	115.1	22.8
Epx-ZnO-NPs 5%	108	9.89
Epx-funct ZnO-NPs 1%	124.6	22.2
Epx-funct ZnO-NPs 3%	115.6	10.9
Epx-funct ZnO-NPs 5%	133.2	9.72

#### Ensayo de resistencia a la abrasión.

La prueba de abrasión se realizó bajo lo establecido por la norma ASTM D-4060, utilizando una carga de 1000 g y ruedas de abrasión tipo CS-17. Además, en dicha norma se establecen los criterios de evaluación del recubrimiento mediante el cálculo del índice de desgaste, según la ecuación 4.1:

$$I = \frac{(A - B) * 1000}{C} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde (A-B) corresponde al peso perdido (en mg), C hace referencia al N° d ciclos recorridos y la I corresponde al índice de desgaste. Por lo que se puede ver en la Tabla 5-5, para 0 h de exposición en cámara de niebla salina se mejoró la resistencia a la abrasión de manera muy sutil con la adición de los taninos. Por otro lado, con la adición de las nanopartículas en sus distintas concentraciones y modificación superficial, el índice de desgaste obtenido es mayor, por lo que se deduce que la resistencia la abrasión es menor, lo que se contrapone a lo observado por otros autores que trabajaron con recubrimientos híbridos usando como precursores 3-metacriloxypiltrimetoxisilano (MEMO), tal es el caso de Yahyaei, H. [197], que

reportó una disminución en el índice de desgaste, que iban desde 0.28 sin adición del grupo silano hasta 0.045 con la incorporación de éste, lo que se explica a partir de una mejora del módulo elástico y dureza del recubrimiento híbrido. Sin embargo, al comparar con dichos valores con los obtenidos experimentalmente, nos encontramos con que, si bien no se cumplió la regla de disminuir I con la adición de nanopartículas modificadas superficialmente, si se obtuvieron valores bajos de índice de desgaste.

Tabla 5-5: Índice de desgaste para las distintas formulaciones. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Índice de desgaste	
	Tiempo 0 h	Tiempo 500 h
Blanco	0.09	0.22
Epx-Tanino	0.06	0.05
Epx-ZnO-NPs 1%	0.13	0.63
Epx-ZnO-NPs 3%	0.1	0.71
Epx-ZnO-NPs 5%	0.13	0.18
Epx-funct ZnO-NPs 1%	0.16	1.68
Epx-funct ZnO-NPs 3%	0.12	1.48
Epx-funct ZnO-NPs 5%	0.14	1.09

Para las 500 h los mayores índices de desgaste se obtuvieron para los recubrimientos que contenían las nanopartículas modificadas superficialmente lo que denota una tendencia en su comportamiento de acuerdo con las mediciones realizadas al tiempo 0 h de exposición a cámara de niebla salina. Por otro lado, también se puede ver una influencia del espesor de película seca, debido a que como se mencionó anteriormente como el grosor resultante es bastante bajo comparado con los espesores recomendados en caso de recubrimientos comerciales, esto pudo influir en el desempeño frente al ensayo de abrasión del recubrimiento. De forma paralela, también este resultado puede ser debido a la aglomeración de las nanopartículas que quedo en evidencia con el análisis SEM, por lo tanto, el desempeño frente a la abrasión tan bajo puede deberse a estos dos factores, el efecto del espesor de la capa húmeda y la aglomeración de las nanopartículas.

### **Ensayo de embutición y de flexibilidad.**

El ensayo de embutición realizado bajo la norma ISO 1520, permite evaluar el grado de resistencia de los recubrimientos al agrietamiento y/o desprendimiento al estar aplicada una fuerza sobre un sustrato metálico. En base a las 8 formulaciones realizadas se puede observar en la Tabla 5-6, que a tiempo cero de exposición a cámara de niebla salina, la adición de los taninos permite una mayor deformación antes de mostrar signos de agrietamiento, característica que aumenta al adicionar el 1% de ZnO-NPs y func-ZnO-NPs. Por otro lado, en la Figura 5.5 a) se muestra el ensayo

realizado a tiempo cero, en donde la probeta pintada soportó mayor deformación, mientras que en la Figura 5.5 b, el desprendimiento del recubrimiento se logra con menores deformaciones luego de 500 y 1000 h de exposición en cámara de niebla salina.

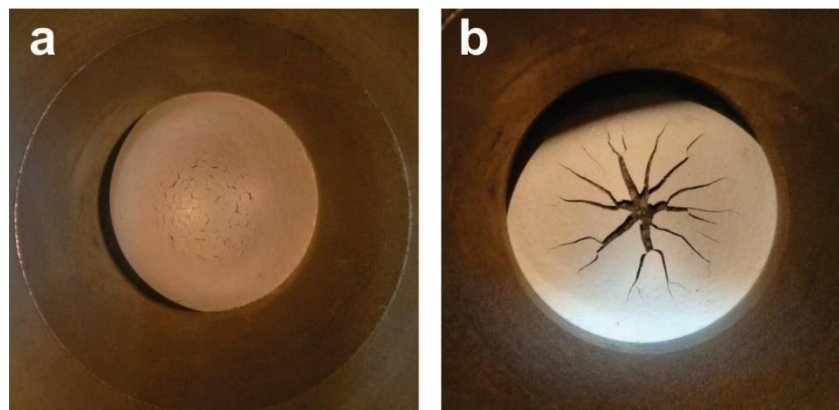


Figura 5.5: Ensayo de embutición a) Probeta 0 h de exposición ensayo de prohesión b) Probeta luego de 1000 h de exposición ensayo de prohesión. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5-6: Resultados de los ensayos de embutición los distintos tiempos de exposición ensayo de prohesión. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Deformación (mm)		
	Tiempo 0 h	Tiempo 500 h	Tiempo 1000 h
Blanco	7.19	0.7	0.68
Epx-Tanino	8.24	0.83	0.8
Epx-ZnO-NPs 1%	9.25	0.89	0.3
Epx-ZnO-NPs 3%	7.82	1.05	0.48
Epx-ZnO-NPs 5%	7.52	1.15	0.23
Epx-funct ZnO-NPs 1%	10.04	1.03	0.1
Epx-funct ZnO-NPs 3%	8.32	1.09	0.25
Epx-funct ZnO-NPs 5%	6.29	1.06	0.23

Otra característica observada es que la elasticidad del recubrimiento se ve disminuida al aumentar la concentración de las nanopartículas en cualquiera de sus configuraciones. Estos valores concuerdan con lo reportado por Kalendová A. [198], en donde los valores de deformación aceptados por un recubrimiento epoxi con cargas nanométricas, se encuentran en un rango de entre 10 a 7 mm. De este modo las probetas preparadas en este informe cumplen con el rango de aprobación exceptuando las probetas con la formulación funct ZnO- NPs 5%.

El ensayo de flexibilidad con mandril cilíndrico reportado en la Tabla 5-7, se realizó bajo la norma ASTM D 522-08. En ella se muestran los diámetros a los cuales se presentó el primer indicio de agrietamiento/desprendimiento del recubrimiento. Las probetas se dejaron en el horno a una temperatura de 23°C+/- 2°C. Al tiempo 0 h de exposición al ensayo de prohesión, el 18% de las probetas no presentaron fisuras con el mandril de Ø más pequeño, mientras que el 36% no resistieron el ensayo con dicho tamaño de mandril y el 45% presentaron fisuras con Ø más grandes que Ø2. Para el tiempo cero todas las probetas formuladas con nanopartículas y taninos presentaron mejor flexibilidad que otros recubrimientos comerciales reportados por la línea de recubrimientos comerciales como Sherwin Williams [199], los cuales sólo llegan a la prueba de mandril cilíndrico con diámetro de 6.24 mm (Norma ISO 1519). Sin embargo, las probetas ensayadas disminuyen notablemente su flexibilidad al ser ensayadas luego de 500 y 1000 h de exposición a cámara de niebla salina e intemperismo simultáneamente, situación que podría encontrar su causa raíz en la pérdida de adherencia que sufre el recubrimiento, lo que generaría ampollamiento en las probetas.

Tabla 5-7: Resultados ensayo de flexibilidad con mandril cilíndrico, Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Tamaño del mandril sin falla (diámetro en mm)		
	Tiempo 0 h	Tiempo 500 h	Tiempo 1000 h
Blanco	2	6	8
Epx-Tanino	<2	6	16
Epx-ZnO-NPs 1%	2	8	20
Epx-ZnO-NPs 3%	2	10	20
Epx-ZnO-NPs 5%	5	8	8
Epx-funct ZnO-NPs 1%	2	12	20
Epx-funct ZnO-NPs 3%	2	10	16
Epx-funct ZnO-NPs 5%	3	12	16

Dicho comportamiento queda evidenciado en la Figura 5.6 a, donde antes del ensayo de prohesión las probetas no presentaron daños al ser sometidas a mayores deformaciones con diámetros pequeños de mandril, mientras que en la Figura 5.6 b el recubrimiento presentó desprendimiento en la zona sometida a deformación. Si bien los recubrimientos, no presentaron un buen desempeño en el ensayo de flexibilidad para tiempos de exposición a ensayo de prohesión mayor de 500 h, los datos para 0 h de exposición presentan un mejor desempeño.



Figura 5.6: Ensayo de flexibilidad a) Probetas a 0 h de exposición ensayo de prohesión b) Probeta a 1000 h de exposición ensayo de prohesión. Fuente: Elaboración propia.

### Ensayo de adherencia

Se realizó el ensayo de adherencia bajo a norma ASTM D-4541, utilizando el equipo PosiTest AT®, con dollys de aluminio que poseían un diámetro de 20 mm. El ensayo se realizó a una tasa de 1.0 MPa/s, y se realizaron medidas por duplicado para tener completa certeza de los resultados expuestos en la Tabla 5-8. Es fácil ver una correlación entre la presión aplicada para retirar el Dolly con la concentración de nanopartículas añadida al recubrimiento, en donde a mayores concentraciones presenta propiedades disminuidas, tanto para tiempo 0 h, 500 h y 1000 h de exposición a ensayo de prohesión. Por otro lado, en comparación con recubrimientos comerciales presenta una resistencia dentro de rangos normales, con valores alrededor de 2.44 MPa. Mientras que si se compara con recubrimientos similares en la literatura encontramos valores entre 4.8 y 0.3 MPa para recubrimientos epoxi, en donde a mayor valor, mejor es el efecto de las partículas añadidas al recubrimiento [18,152,193], lo que en la tabla 4.8 se observa para los recubrimientos con 1% de nanopartículas.

Tabla 5-8: Resultados ensayo de adherencia a los distintos tiempos. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Presión de falla (MPa)		
	Tiempo 0 h	Tiempo 500 h	Tiempo 1000 h
Blanco	3.1	1.25	0.84
Epx-Tanino	2.9	0.79	0.58
Epx-ZnO-NPs 1%	3.42	0.75	0.64
Epx-ZnO-NPs 3%	2.82	0.68	0.6
Epx-ZnO-NPs 5%	1.83	0.67	0.4
Epx-funct ZnO-NPs 1%	3.12	1	0.69
Epx-funct ZnO-NPs 3%	2.44	0.88	0.67
Epx-funct ZnO-NPs 5%	1.82	0.74	0.63



Otra observación por hacer en este ensayo es el porcentaje de arranque de recubrimiento por los dollys, en donde se observó para todas las probetas un arranque que iba entre un 95-99% como se puede observar en las Figura 5.7 a y Figura 5.7 b. En éstas mismas se puede observar que el tipo de falla del recubrimiento es del tipo adhesiva; si bien uno esperaría que la fuerza adhesiva del recubrimiento sea mayor que la fuerza cohesiva, es más recomendable que la falla sea del tipo cohesiva y no adhesiva como es caso de los recubrimientos trabajados.

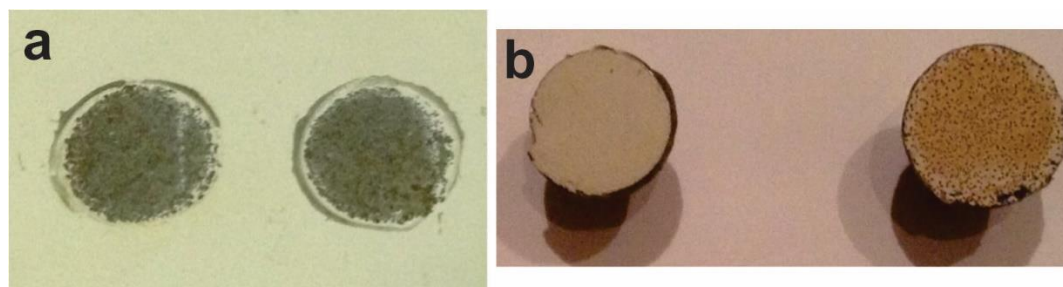


Figura 5.7: a) Superficie sustrato luego del ensayo de adherencia b) Superficie dollys luego del ensayo de adherencia. Fuente: Elaboración propia.

### 5.3.3. Caracterización de complejos tanino-hierro formados en el recubrimiento.

Se procedió a realizar un análisis de FTIR a los recubrimientos que contaban con la adición de taninos luego de 1000 h de exposición tanto a cámara de niebla salina como a intemperismo. Con el fin de encontrar las bandas correspondientes a las interacciones Fe-OH, debido a que es sabido que los taninos forman diferentes tipos de complejos con el hierro. Razón por la cual las interacciones entre los taninos y el sustrato de hierro, formando tanatos de hierro, arroja bandas en los intervalos de la tensión Fe-OH [181,196,200]. En la Figura 5.8 b se puede ver el espectro FTIR de los tanatos de hierro, donde se aprecia que efectivamente las señales que se muestran corresponden a la tensión Fe-OH. De esta manera se confirma la formación de tanatos luego de 1000 h de exposición en cámara de niebla salina e intemperismo, debido a la difusión de O<sub>2</sub>, iones y agua en el recubrimiento epoxi con el cual se trabajó (Figura 5.8). Dichos tanatos proporcionan una protección adicional al acero, debido a que proporcionan otra capa protectora, inhibiendo o retardando la corrosión.

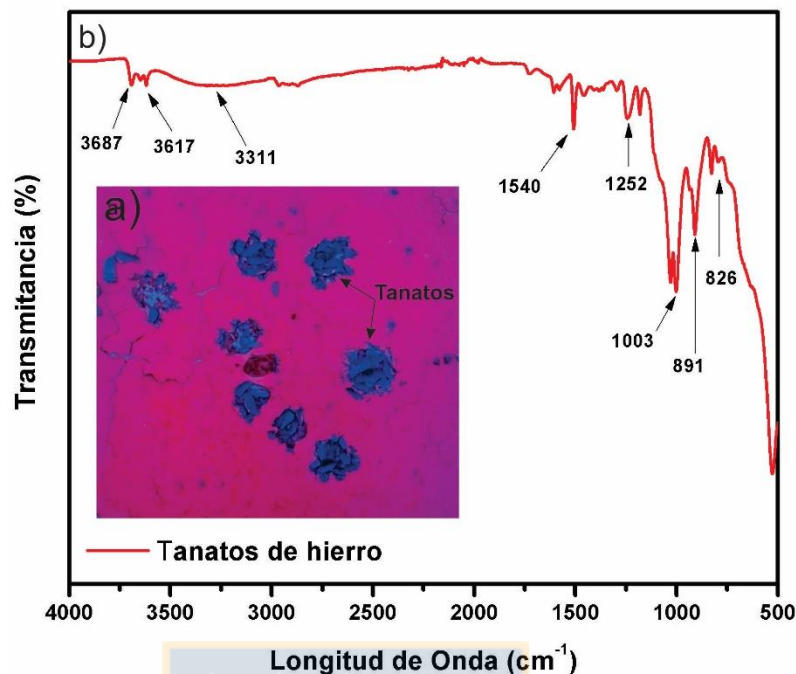


Figura 5.8: Análisis tanatos de hierro a) Visualización de tanatos en placa de acero, b) Espectro FTIR tanatos de hierro. Fuente: Elaboración propia.

En dicha Figura 5.8 b, las posiciones  $3687\text{ cm}^{-1}$ ,  $3617\text{ cm}^{-1}$  y  $3311\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace O-H. La señal  $1504\text{ cm}^{-1}$ , se atribuye al estiramiento C-C. Finalmente las bandas en  $1252\text{ cm}^{-1}$ ,  $826\text{ cm}^{-1}$  y  $891\text{ cm}^{-1}$  atribuible a fenoles o  $\alpha\text{-FeO (OH)}$  y la posición  $1003\text{ cm}^{-1}$  es atribuible al estiramiento C-O. Conviene saber que la estructura básica de la catequina corresponde a uno de los compuestos modelos más empleado en el estudio de los taninos. A partir del estudio de ésta se han identificado distintas estructuras básicas, las cuales difieren en el número de grupos hidroxilo presentes en los anillos aromáticos [201].

#### 5.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las probetas de los distintos recubrimientos fueron examinadas mediante SEM, para determinar de este modo la dispersión dentro de la matriz polimérica, de las nanopartículas con y sin modificación superficial. Se realizó el análisis para 0 h de exposición en ensayo de prohesión, así como también, luego de 1000 h de exposición a dichos ensayos. En la Figura 5.9 a se presenta la imagen del recubrimiento con ZnO-NPs sin modificar superficialmente; el cual presentó espectros de los componentes de la pintura, así como es el caso del aluminio y silicio presentes en la MICA, el titanio incorporado como pigmento, calcio y carbono presente en el CAOLÍN y el Zn correspondiente a las NPs sintetizadas por DARC-AC. En los espectros también se encontró hierro que corresponde al sustrato metálico utilizado como probeta, dichos espectros se muestran en la Figura 5.9 c.

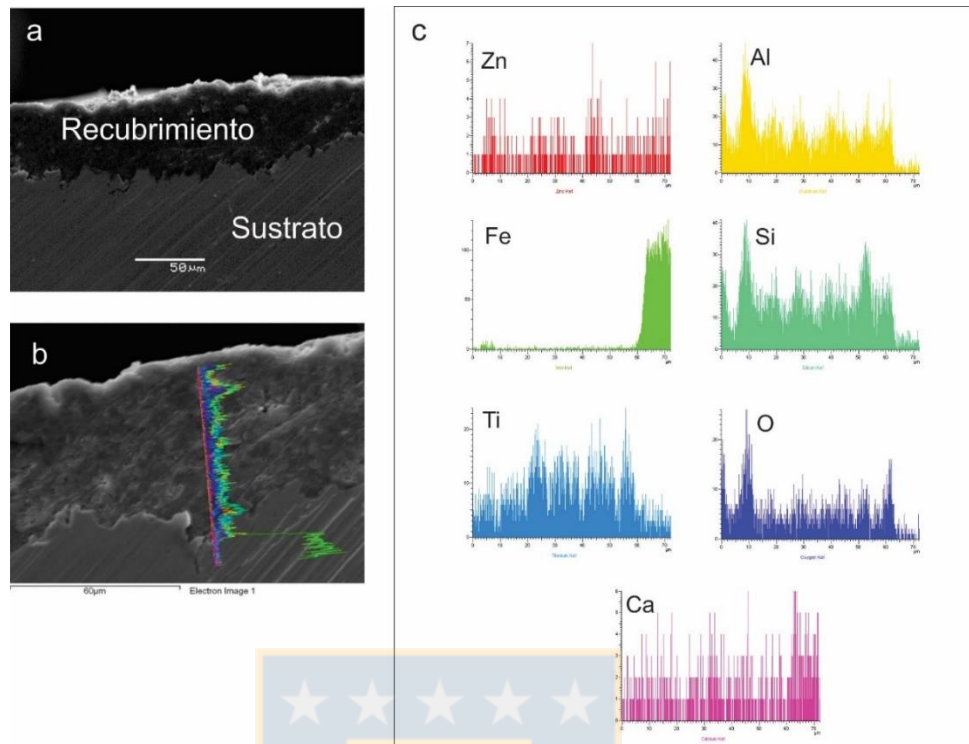


Figura 5.9: Imagen SEM para recubrimiento con 0 h de exposición a ensayo de prohesión a) Imagen a 500x b) Imagen a 1000x con línea de barrido c) Espectros EDS línea de barrido de los distintos componentes de la pintura. Fuente: Elaboración propia.

Al observar las muestras luego de 1000 h de exposición en cámara de niebla salina y radiación UV, es posible apreciar los efectos de esta acción en la Figura 5.10, en donde se muestra un notable deterioro de la adhesión del recubrimiento al sustrato lo que terminó en el ampollamiento de las muestras luego de 1000 h de exposición al ensayo de prohesión. La presencia de estos defectos en el recubrimiento epoxi proporcionó la menor protección contra la corrosión del metal base y también confirmó los resultados del experimento electroquímico.

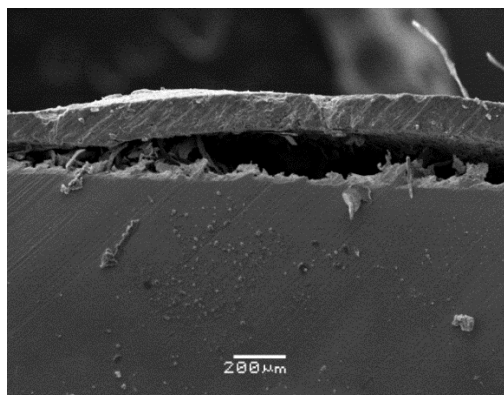


Figura 5.10: Interfase sustrato-recubrimiento luego de 1000 h de ensayo de prohesión. Fuente: Elaboración propia.

Dicho fenómeno se produce debido a que la película de recubrimiento se empapa de agua (con iones) proveniente de la disolución acuosa en la cual está inmersa la probeta. Esta cantidad de líquido alcanza un nivel capaz de activar las zonas primarias de corrosión en la interfase. De esta forma, los iones hidroxilos se acumulan en las zonas catódicas, debilitando y destruyendo la adhesión existente entre el recubrimiento y el sustrato metálico; de forma paralela se producen sustancias activas osmóticamente en la interfase, las cuales favorecen el paso osmótico del agua a través de la película protectora

A las probetas que se les aplicó el recubrimiento con nanopartículas de ZnO funcionalizadas se le realizó EDS puntual con el fin de verificar una correcta dispersión de NPs dentro de la matriz polimérica, además fue posible identificar algunos de los componentes de la pintura. Por el análisis de SEM-EDS, fue posible identificar la presencia de la MICA, debido al hallazgo de aluminio, se puede observar que la MICA presenta una morfología alargada, y es posible confirmar su presencia por la imagen b de la Figura 5.11. Asimismo, los espectros EDS de la Figura 5.11 c-d confirma la presencia de ZnO-NPs. Finalmente se puede decir que estos estudios morfológicos de todos los recubrimientos pueden respaldar los resultados obtenidos, como los estudios electroquímicos y evaluación de las propiedades mecánicas de película.



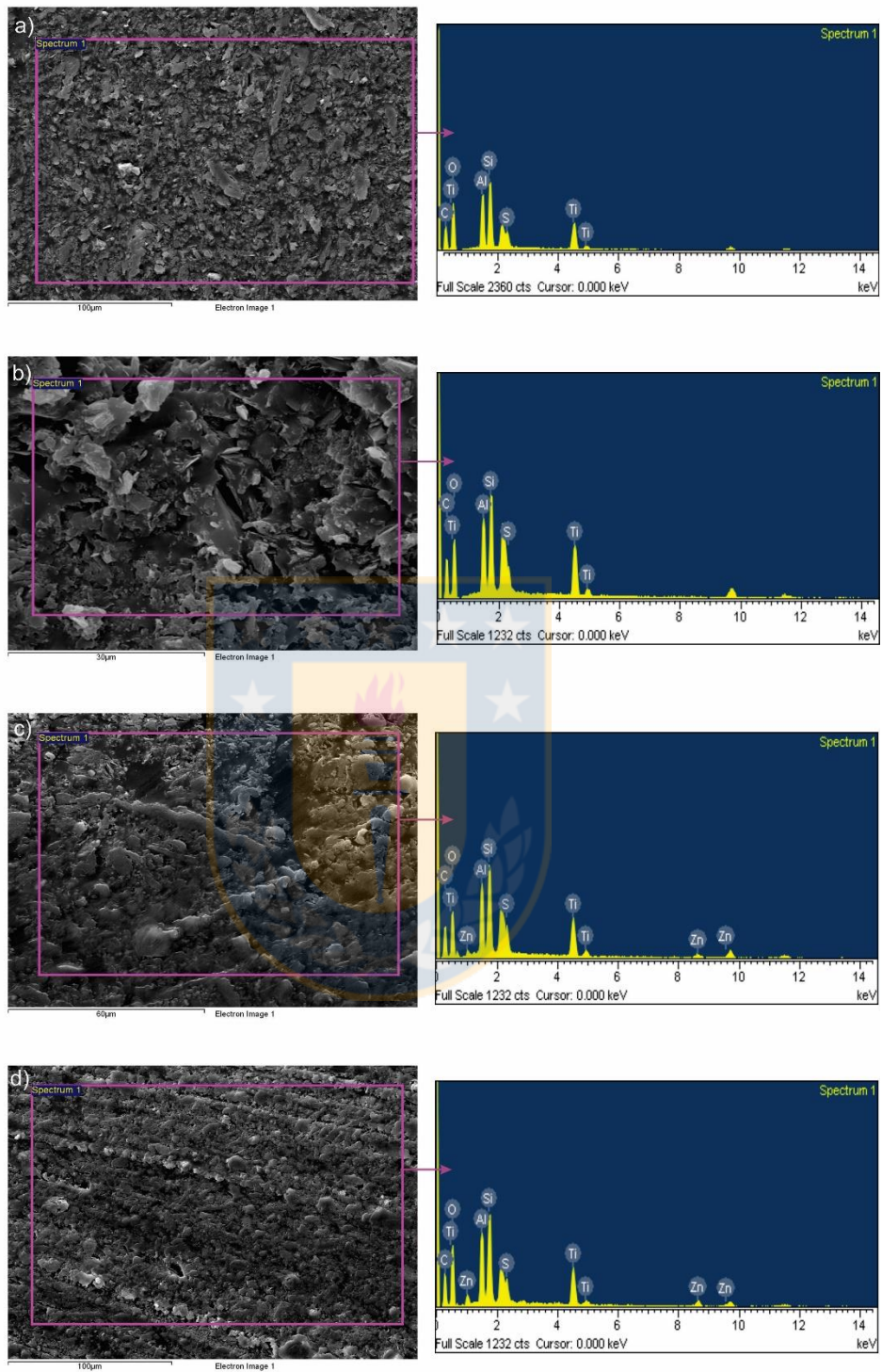


Figura 5.11: Imágenes SEM y EDS de: a) Blanco, b) Epx-Tanino, c) Epx-ZnO-NPs 3%, d) Epx-funct ZnO-NPs 3%. Fuente: Elaboración propia.



### 5.3.5. Evaluación de las propiedades térmicas.

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para investigar el comportamiento de descomposición térmica de los recubrimientos híbridos epoxi/ZnO. Los termogramas de la Figura 5.12 b-d) muestran un mecanismo de degradación de dos pasos (DTG). No hace falta decir que la pérdida de peso por debajo de 200 °C es atribuible a la evaporación de los ingredientes volátiles utilizados en el sistema híbrido. Por otro lado, el amplio intervalo de pérdida de peso dentro de 200–600 °C puede atribuirse a la descomposición de la parte polimérica de los recubrimientos. La Tabla 5-9 proporciona las temperaturas de descomposición térmica de la resina epoxi pura y las muestras híbridas. Es evidente que la temperatura de descomposición térmica inicial de la resina epoxi pura es más alta que la de los híbridos epoxi/ZnO. La muestra de epoxi puro comienza a descomponerse a 320 °C, mientras que los híbridos posiblemente se descompusieron entre 325 °C y 342 °C (Figura 5.12 a-c)). Estas observaciones pueden atribuirse a la fuerte interacción entre las cadenas de polímero y las ZnO-NPs, que evita la descomposición térmica de los híbridos [166,194].

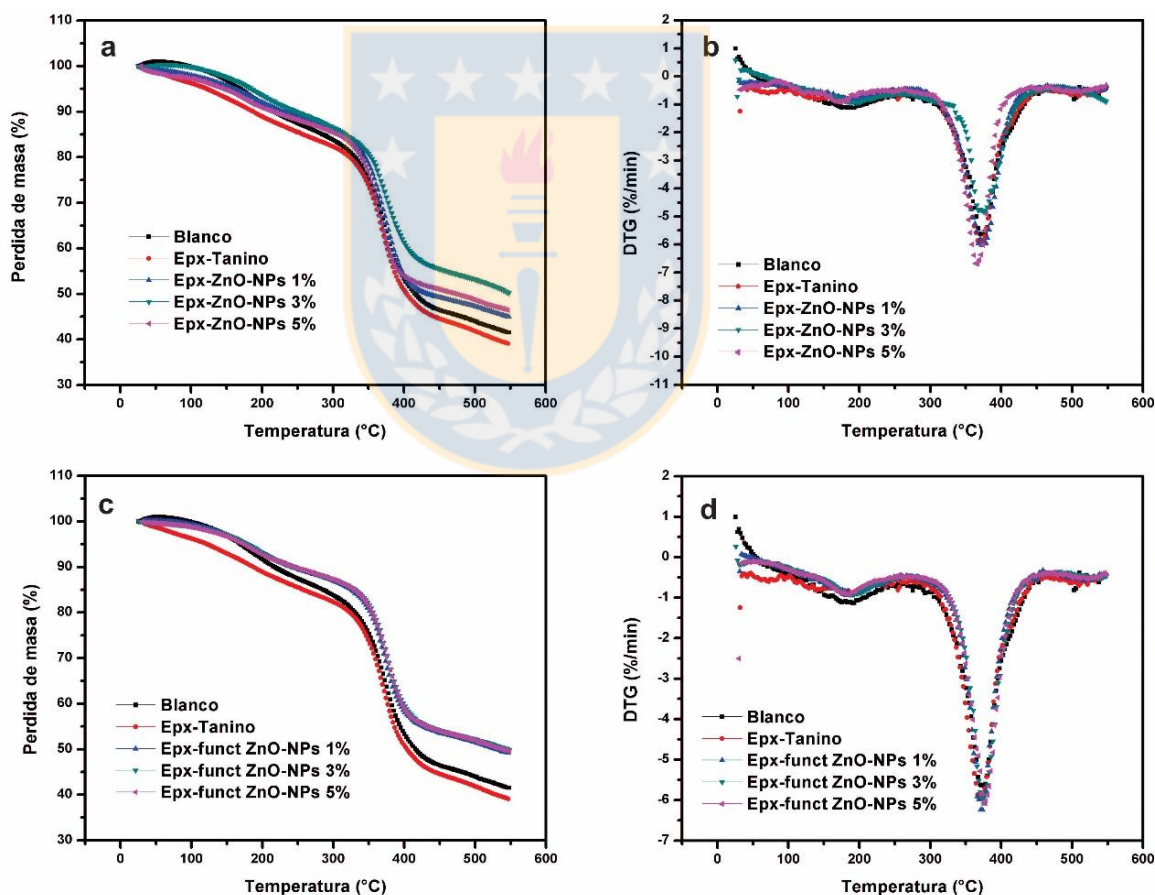


Figura 5.12: a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) Termogravimetría diferencial (DTG) del recubrimiento epoxi con ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, se puede detallar que la masa residual disminuye con la adición de las ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs con respecto al blanco. Esta pérdida de peso esta entre un rango de 50% y 60%. Estos resultados coinciden nuevamente con lo mencionado anteriormente de que la presencia de las ZnO-NPs en la estructura del recubrimiento reduce la pérdida de peso y promueve la formación de una estructura térmicamente estable debido a la reticulación iónica y molecular [166,194].

Tabla 5-9: Temperatura de degradación y masa residual del recubrimiento epoxi con ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Temperatura de degradación 1 (°C)	Temperatura de degradación 2 (°C)	Masa residual (%)
Blanco	191.5	371.7	41.46
Epx-Tanino	162.7	370.2	39.02
Epx-ZnO-NPs 1%	182.6	373.7	44.92
Epx-ZnO-NPs 3%	194.5	375.1	50.10
Epx-ZnO-NPs 5%	173.5	365.5	46.39
Epx-funct ZnO-NPs 1%	187.4	372.5	49.14
Epx-funct ZnO-NPs 3%	191.4	374.3	49.88
Epx-funct ZnO-NPs 5%	183.6	375.6	49.52

### 5.3.6. Evaluación de las propiedades anticorrosivas (EIS).

Para el tiempo 0 h se ajustaron las curvas según el circuito equivalente de Haruyama [85], usado comúnmente para aquellos recubrimientos levemente porosos o con algún grado de deterioro [194]. En la Figura 5.13, se puede ver el circuito equivalente (CE) con sus componentes.  $R_s$  correspondiente a la resistencia óhmica del electrolito, entre el electrodo de trabajo y el de referencia;  $C_c$  es la capacidad del recubrimiento;  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa eléctrica en la interfase;  $R_c$  representa la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento;  $R_i$  representa la resistencia a la transferencia de carga en la interfase sustrato-recubrimiento; finalmente  $Z_w$  corresponde a la impedancia de Warburg, que explica tanto la adsorción como la desorción de sustancias electroactivas en la interfase sustrato-recubrimiento [202].

Es importante hacer el alcance sobre la variación entre  $C_c$  y  $Q_c$ , debido a que, en algunos sistemas electroquímicos, las reacciones responsables de los procesos de corrosión son más complicadas y se hace necesario la explicación utilizando otros parámetros, como elementos de fase constante CPE (representado en los circuitos como  $Q$ ), este elemento también se utiliza para explicar falta de homogeneidad o rugosidad en electrodos sólidos [203].

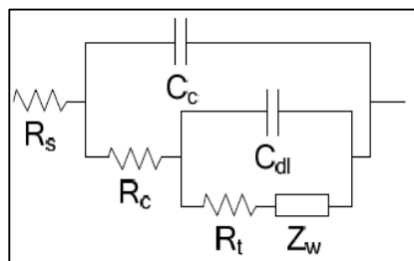


Figura 5.13: Circuito de Haruyama. Fuente: Elaboración propia.

El circuito de la Figura 5.13 puede tener su variación sin el elemento de Warburg, presentado en la Figura 5.14; éste es característico en metales recubiertos que se corroen. Al igual que el caso anterior los análisis de las impedancias responden a valores de  $C$  y  $Q$ , dependiendo de las reacciones que se estén llevando a cabo.  $C_c$ ,  $C_{dl}$ ,  $R_c$  y  $R_t$  tienen el mismo significado descrito para el circuito de Haruyama. Para estos casos la impedancia de Warburg no revela procesos de transferencia de masa entre el recubrimiento y el electrolito a través de la capa porosa [166,173,202].

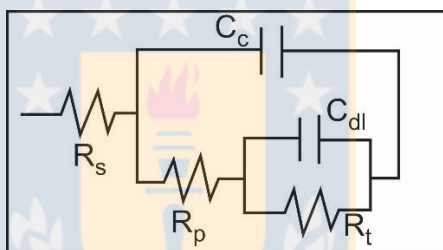


Figura 5.14: CE para recubrimientos porosos. Fuente: Elaboración propia.

Para las mediciones luego de 336, 672 y 1000 horas de exposición en cámara de niebla salina e intemperismo mostraron un comportamiento de acuerdo con el CE mostrado en la Figura 5.15, el cual corresponde al circuito de Bonora modificado para un recubrimiento con macro defectos a causa de la exposición en solución salina más una capa de óxido porosa [204]. Que para el caso de la sin taninos, dicha capa correspondería y capas de óxido formadas entre el recubrimiento y sustrato, mientras que para las muestras que contaban con adición de taninos es atribuible a la formación de tanatos de hierro.

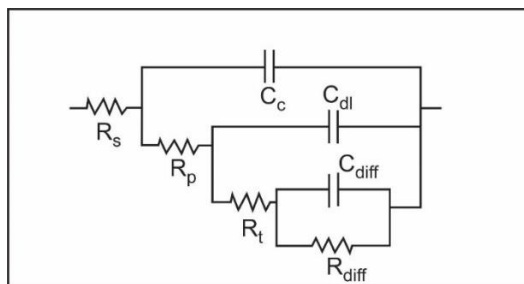


Figura 5.15: Circuito de Bonora más una capa de óxido con macro defectos en solución salina.  
Fuente: Elaboración propia.

Para la Figura 5.15,  $C_c$  se asocia al recubrimiento,  $R_p$  corresponde a la resistencia a la carga de las porosidades del recubrimiento;  $C_{dl}$  se relacionó con la formación de óxidos/ tanatos,  $R_t$  se asocia a la resistencia de la transferencia de carga en la interfase sustrato-recubrimiento; y finalmente  $C_{diff}$  correspondería a la activación de las partículas de ZnO al difundir el electrolito para alcanzar la superficie metálica [205,206]. En base al análisis de los circuitos equivalente, se encontraron los módulos de impedancia correspondientes a los distintos recubrimientos, y a los distintos tiempos analizados. En la Figura 5.16 se grafica el ángulo de fase en función de la frecuencia para los 8 tipos de recubrimientos desarrollados, graficados para 0 h de exposición en cámara de niebla salina e intemperismo. En las imágenes se observan 2 constantes de tiempo lo que avala el circuito equivalente escogido (Ver anexo 7 – anexo 8)

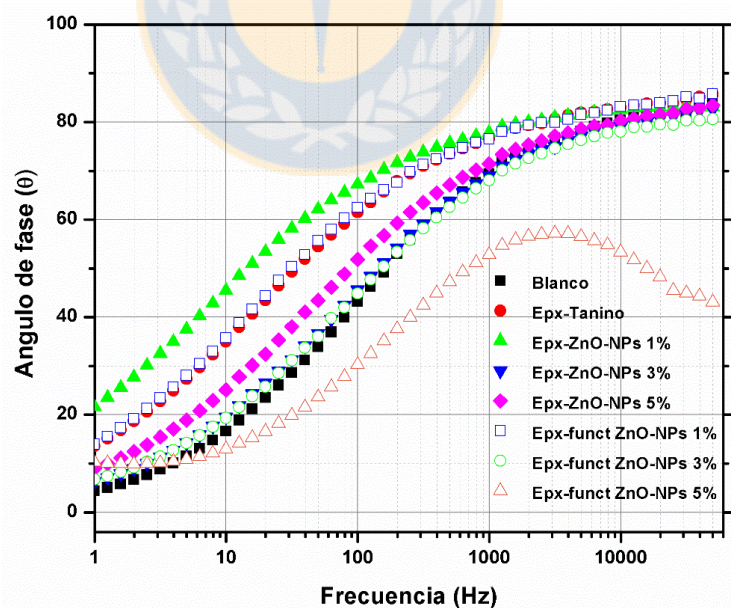


Figura 5.16: Gráfico de Bode para ángulo de fase de todos los recubrimientos antes del ensayo de prohesión (0 h de exposición). Fuente: Elaboración propia.

Luego, con las gráficas del módulo de impedancia se determinó el recubrimiento con mejor desempeño frente a la corrosión. Es así como para las probetas antes del ensayo de adhesión, el recubrimiento que mejor rendimiento tuvo fue el que contenía funct-ZnO-NPs 1%, como se puede observar en la Figura 5.17. Es importante destacar que para que un recubrimiento sea un buen anticorrosivo debe presentar un valor de módulo de impedancia por sobre  $10^7$  [207], por ello el recubrimiento que contiene 1% de nanopartículas funcionalizadas cumpliría dicho requisito y por lo tanto se esperaba que tuviera un buen desempeño frente a la corrosión.

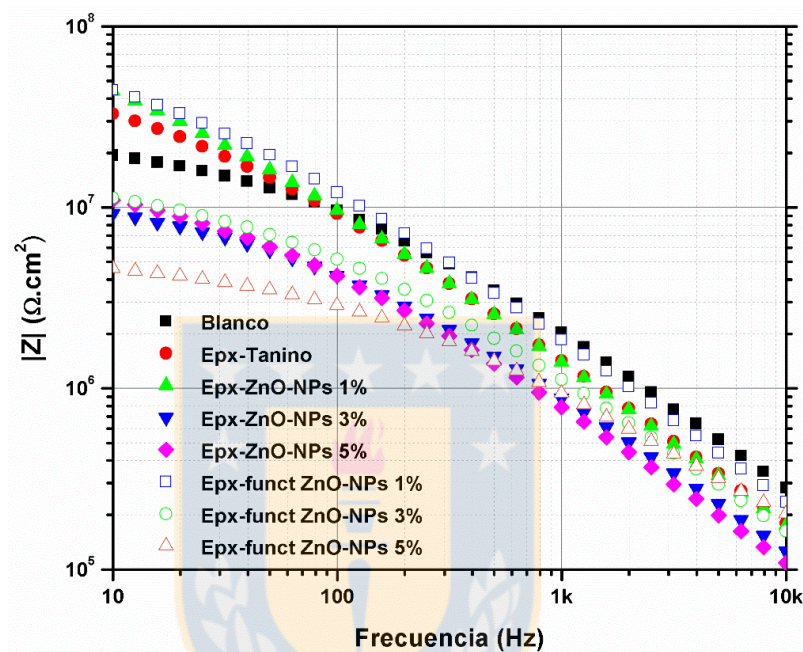


Figura 5.17: Gráfico de Bode para el módulo de impedancia de todos los tipos de recubrimientos antes del ensayo de adhesión (tiempo 0 h). Fuente: Elaboración propia.

Del mismo modo a las 1000 h de exposición ante ambas cámaras, es posible darse cuenta que el recubrimiento con peor desempeño es el que tiene ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs en concentraciones de 5% presentando un módulo de impedancia entre  $10^5$  y  $10^6$ , lo que se muestra en la Figura 5.18. De la misma manera el módulo de impedancia bajo para todas las formulaciones.



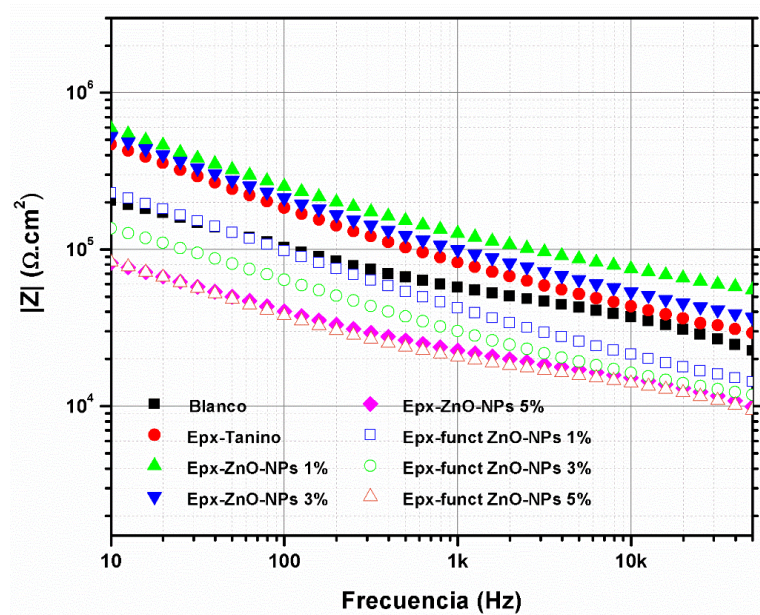


Figura 5.18: Gráfico de Bode para el módulo de impedancia, para todos los tipos de recubrimientos al término del ensayo de prohesión (tiempo 1000 h). Fuente: Elaboración propia.

De igual modo, también es posible determinar el comportamiento del recubrimiento según los datos entregados por el Gráfico de Nyquist, los cuales se presentan en la Figura 5.19, correspondiente a las probetas pintadas antes de exponerlas al ensayo de prohesión y la Figura 5.20 que revela el comportamiento de dichas probetas, pero luego de 1000 h de exposición a las cámaras de niebla salina e intemperismo.

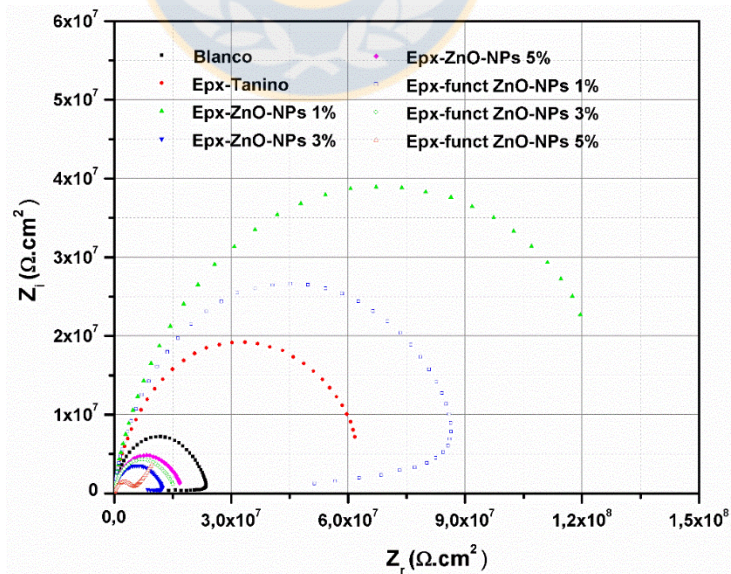


Figura 5.19: Gráfico de Nyquist, para todos los recubrimientos antes del ensayo de prohesión (tiempo 0 h). Fuente: Elaboración propia.

La interpretación de los gráficos de Nyquist antes mencionados en conjunto con los datos de las distintas iteraciones realizadas con los circuitos equivalentes antes mostrados (Ver anexo 7- anexo 8); permitieron dilucidar el comportamiento del recubrimiento por los valores de la capacitancia o en su defecto el elemento de fase constante y las resistencias. Respecto al primer elemento se puede mencionar que la capacitancia o el valor de Q tiende a aumentar, si se compara la medición al tiempo 0 con la respectiva a las 1000 h. Esta tendencia se debería a una relajación del recubrimiento, debido a reacciones químicas y el agua retenida en el volumen libre dentro del recubrimiento debido a la presencia de poros. Lo que es avalado por análisis SEM donde se revela el ampollamiento del recubrimiento y a la vez por la disminución del valor de R cuando el tiempo de exposición a la cámara de niebla salina tiende a infinito, debido a la absorción de agua del recubrimiento. En otras palabras, al tiempo cero las muestras tienden a presentar un comportamiento capacitivo lo que se refleja en curvas más pronunciadas en la Figura 5.20. Conforme aumenta la exposición de las probetas a la solución salina, debido a que el recubrimiento deja de comportarse como un condensador perfecto, permitiendo que el electrolito llegue incluso a alcanzar la interfase promoviendo procesos corrosivos, lo que además se observa en la aparición de otra constante de tiempo en los gráficos del ángulo de fase de la Figura 5.21 lo cual indica un incremento de la componente resistiva del sistema, lo que radica en la difusión de iones del electrolito a través del recubrimiento.

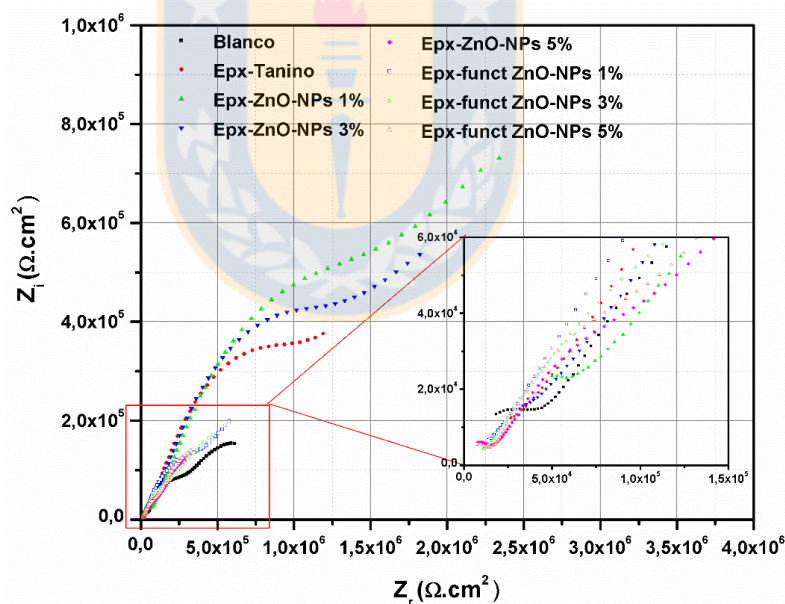


Figura 5.20: Gráfico de Nyquist, para todos los recubrimientos al término del ensayo de prohesión (tiempo 1000 h). Fuente: Elaboración propia.

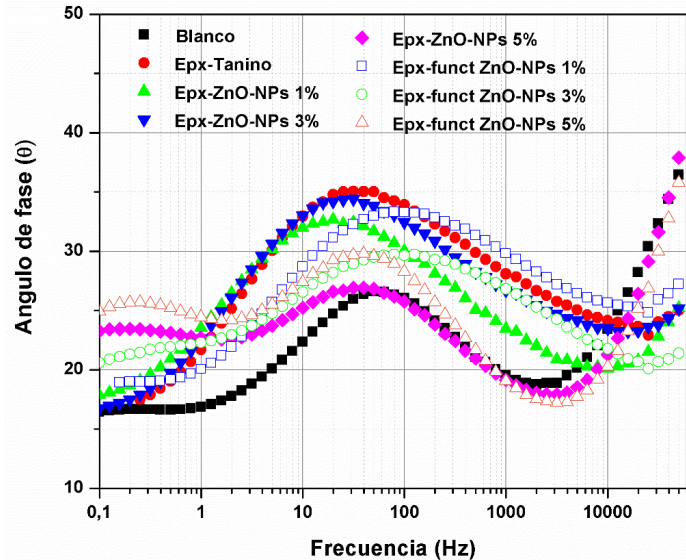


Figura 5.21: Gráfico de Bode para el ángulo de fase, para todos los recubrimientos a término del ensayo de prohesión (tiempo 1000 h). Fuente: Elaboración propia.

### 5.3.7. Estudio de delaminación por Sonda Kelvin (SKP).

Se sabe que la corrosión de sustratos metálicos debajo de recubrimientos orgánicos intactos o defectuosos constituyen un fenómeno muy complejo. Numerosos modelos generales fueron propuestos para describir su mecanismo de propagación. Los básicos: delaminación catódica y socavamiento anódico, introducen conocimientos sobre las causas más importantes de propagación de la corrosión. En la práctica, sin embargo, es casi imposible individualizar las contribuciones específicas del recubrimiento, del sustrato, del tratamiento superficial y del medio a los mecanismos de degradación, usualmente, los fenómenos fisicoquímicos responsables están altamente relacionados [208–210]. La situación se complica aún más porque debajo de una ampolla, en vez de un solo valor suelen encontrarse gradientes de pH, de concentración, de velocidad de reacción, etc. Un conocimiento más detallado de la presencia y también de la posibilidad de cuantificar estos gradientes, es vital para la optimización de sistemas de pintado diseñados para resolver casos específicos [211–213].

La formación de ampolla y el comienzo de la corrosión debajo del recubrimiento, es el resultado de una gran número de diferentes fenómenos tales como el hinchamiento de la película orgánica protectora por absorción de agua, la presencia de huecos y/o iones en la misma, la pérdida de adhesión, etc. Durante la exposición del metal pintado a la acción de una solución acuosa o del vapor de agua, y en menor grado del oxígeno, dicha especie difunde a través del film o película hacia la interface metal/recubrimiento, en consecuencia, el agua podría acumularse en ésta formando una película líquida. Esta acumulación puede ocurrir en lugares donde el recubrimiento posee poca adhesión, por lo tanto, están presentes todos los componentes necesarios para el desarrollo de la corrosión: especie anódica (sustrato metálico), especie catódica (agua



y oxígeno) y una película acuosa para formar la doble capa eléctrica [211–213]. El término de delaminación catódica describe la separación entre el recubrimiento y la superficie metálica debido al elevado pH, producto de la reacción catódica que tiene lugar en el borde de las ampollas, debilita y rompe los enlaces interfaciales causando el crecimiento lateral de las mismas. Según sea el sistema metal/pintura utilizado, un elevado pH interfacial puede originar: disolución del metal (óxido) y desintegración química de la película orgánica [211–213].

Generalmente, la corrosión debajo del recubrimiento intacto comienza en sitios donde la adhesión metal/recubrimiento es baja. Después de iniciada esta corrosión cuyos productos son  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ , la reacción de estos con el oxígeno que difunde forma complejos oxi-hidróxidos del hierro, estos compuestos pueden precipitar sobre el polímero formando una estructura semipermeable ya que permite el ingreso de agua, pero el de oxígeno es casi imposible. Como resultado de esto, las áreas anódicas y catódicas se separan [214]. Debajo del precipitado, en ausencia de oxígeno, solo tendrá lugar la reacción anódica, por su parte, la reacción catódica es forzada a moverse hacia el borde de la ampolla donde el oxígeno puede llegar por difusión a través de la película orgánica. En esta situación, una gran área anódica está acoplada a una pequeña área catódica como resultado de la alta resistencia iónica del recubrimiento y del limitado progreso lateral de la delaminación. Esto significa que, en los bordes de la ampolla, un espacio relativamente confinado, se forma grandes cantidades de ion  $\text{OH}^-$  que conduce a valores locales muy altos de pH y a una pérdida de adhesión química que ayuda al crecimiento de la ampolla. En el caso de un recubrimiento defectuoso, la corrosión debajo del mismo provoca una situación similar. Un pequeño defecto creado en la membrana deja expuesta una parte del sustrato al contacto directo con el medio agresivo, instantáneamente se inicia la corrosión formando productos impermeables o semipermeables que bloquean el defecto. La pérdida de adhesión está determinada por la concentración de  $\text{OH}^-$  y, en consecuencia, por:

- La velocidad de la reacción catódica que puede estar controlada por la difusión de oxígeno, una relación lineal entre la velocidad de delaminación y el contenido de oxígeno.
- La forma de la ampolla, ya que cuanto más elíptica es la forma de una ampolla, mayor será la dificultad para la difusión de  $\text{OH}^-$  desde los extremos más agudos de a elipse. En estos sitios, la concentración relativamente alta de  $\text{OH}^-$  podría estimular el crecimiento unidireccional de las ampollas.
- La posibilidad de difusión de iones  $\text{OH}^-$  desde los bordes de las ampollas, el consumo de iones  $\text{OH}^-$  por reacciones con el polímero [213,215].

Los resultados muestran que el potencial medido por la sonda Kelvin es muy positivo cuando se escanea sobre el recubrimiento de referencia (blanco) y los cambios significativos de potencial empiezan a ser visto con el tiempo (Figura 5.22 a). Cuando el revestimiento se delamina, el potencial se reduce en la dirección del potencial de corrosión del defecto [216]. El frente de delaminación se encuentra donde se produce la transición entre los potenciales bajos y el potencial del revestimiento intacto. El desplazamiento de la posición de este frente de delaminación indica un progreso constante de la delaminación en este recubrimiento de referencia [216,217].

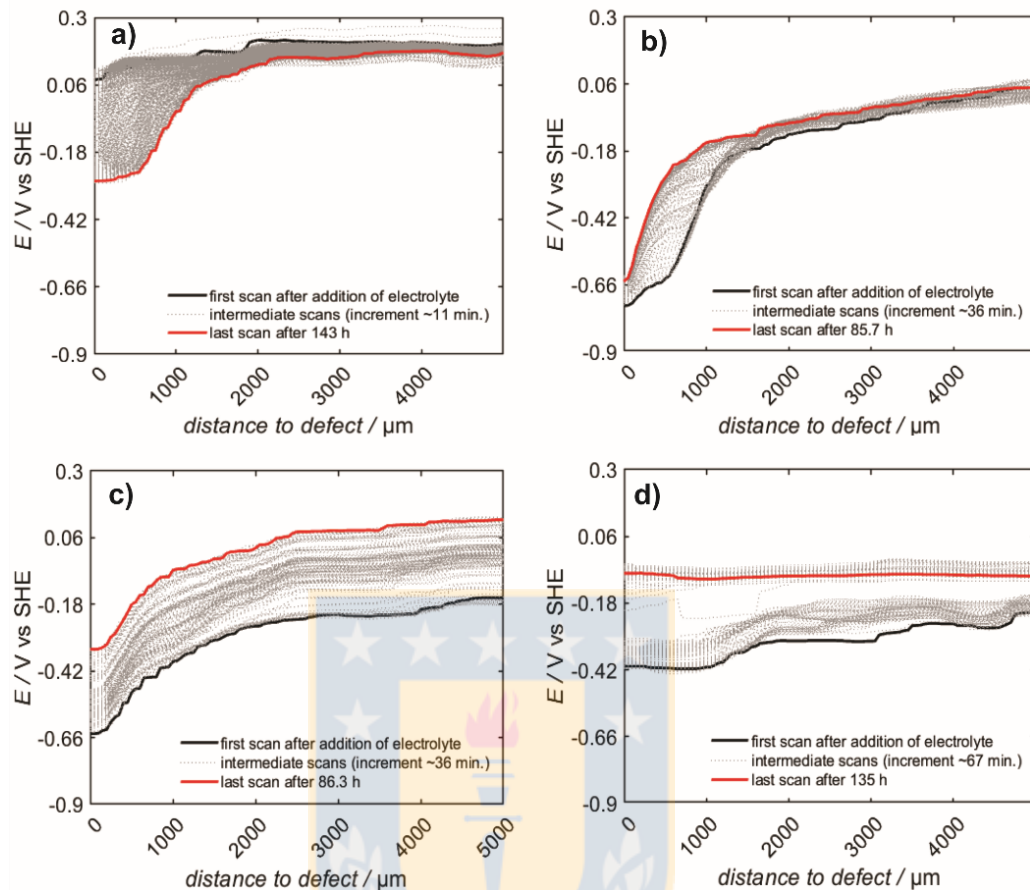


Figura 5.22: Mediciones de delaminación del recubrimiento epoxi: a) blanco, b) Epx-Tanino, c) Epx-ZnO NPs 1%, d) Epx- funct ZnO- NPs 1%. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, se puede ver que la velocidad de delaminación de los recubrimientos se ve significativamente reducida por la adición de inhibidores orgánicos (tanino soluble) presentando cambios en los potenciales que tienden a ser más positivos con el tiempo (Figura 5.22 b). Este mismo comportamiento se presenta en los recubrimientos con ZnO-NPs y funct ZnO- NPs (Figura 5.22 c y d). La explicación a este comportamiento es debido a la formación de los complejos que forma los taninos cuando reacciona con el sustrato metálico generando así una capa pasiva de tanatos de hierro. Sin embargo, la velocidad de delaminación para las formulaciones con cargas nanométricas se ve mayormente reducida por la acción inhibitoria de las nanopartículas de óxido de zinc. Un esquema del proceso de auto-sanado se muestra en la Figura 5.23.



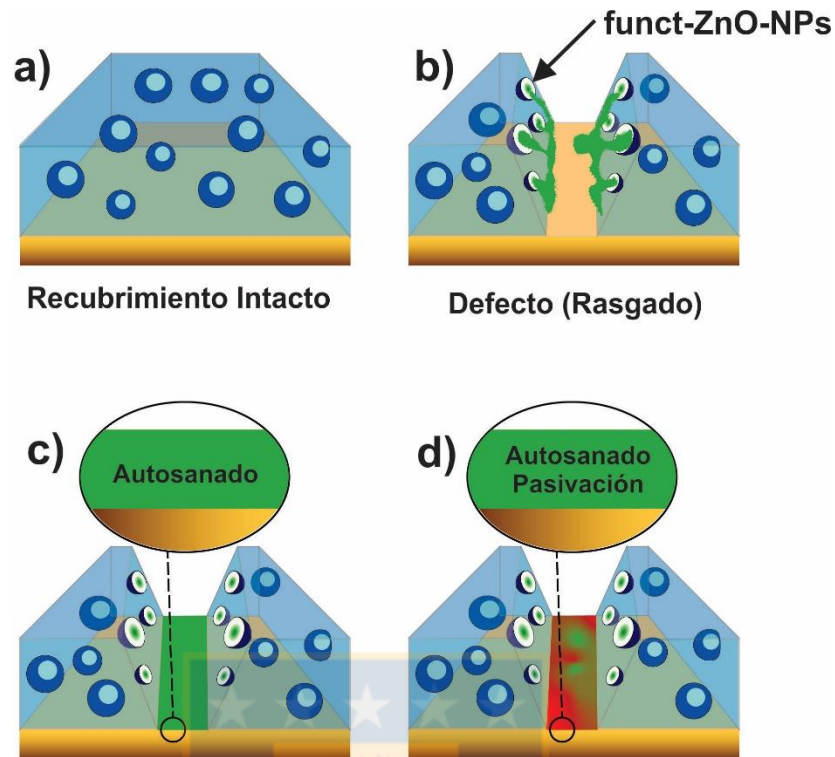


Figura 5.23 Esquema del proceso de auto-sanado. a) Recubrimiento autosanable que contiene nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas con grupos silanos (APTES) e inhibidores orgánicos. b) Daño del recubrimiento y liberación de material sobre la superficie metálica. c) Reacción de las nanopartículas de ZnO con los agentes agresivos del medio. d) La superficie dañada se vuelve pasiva producto de la formación de tanatos e hidrófoba debido a la unión de los silanos con la superficie de las ZnO-NPs. Fuente: Elaboración propia.

Las graficas de la Figura 5.24 muestran la delaminación en el tiempo, en ella se puede ver claramente que para la formulación con funct- ZnO NPs la delaminación es mucho más lenta en comparación al resto de formulaciones, al estar las nanopartículas de ZnO modificadas con APTES covalentemente, y ancladas al recubrimiento epoxi, hay un aumento de la interacción y una mejor distribución de estos inhibidores por el resto de la matriz, a su vez se puede inferir que aumenta la adhesión con el sustrato [216,217].

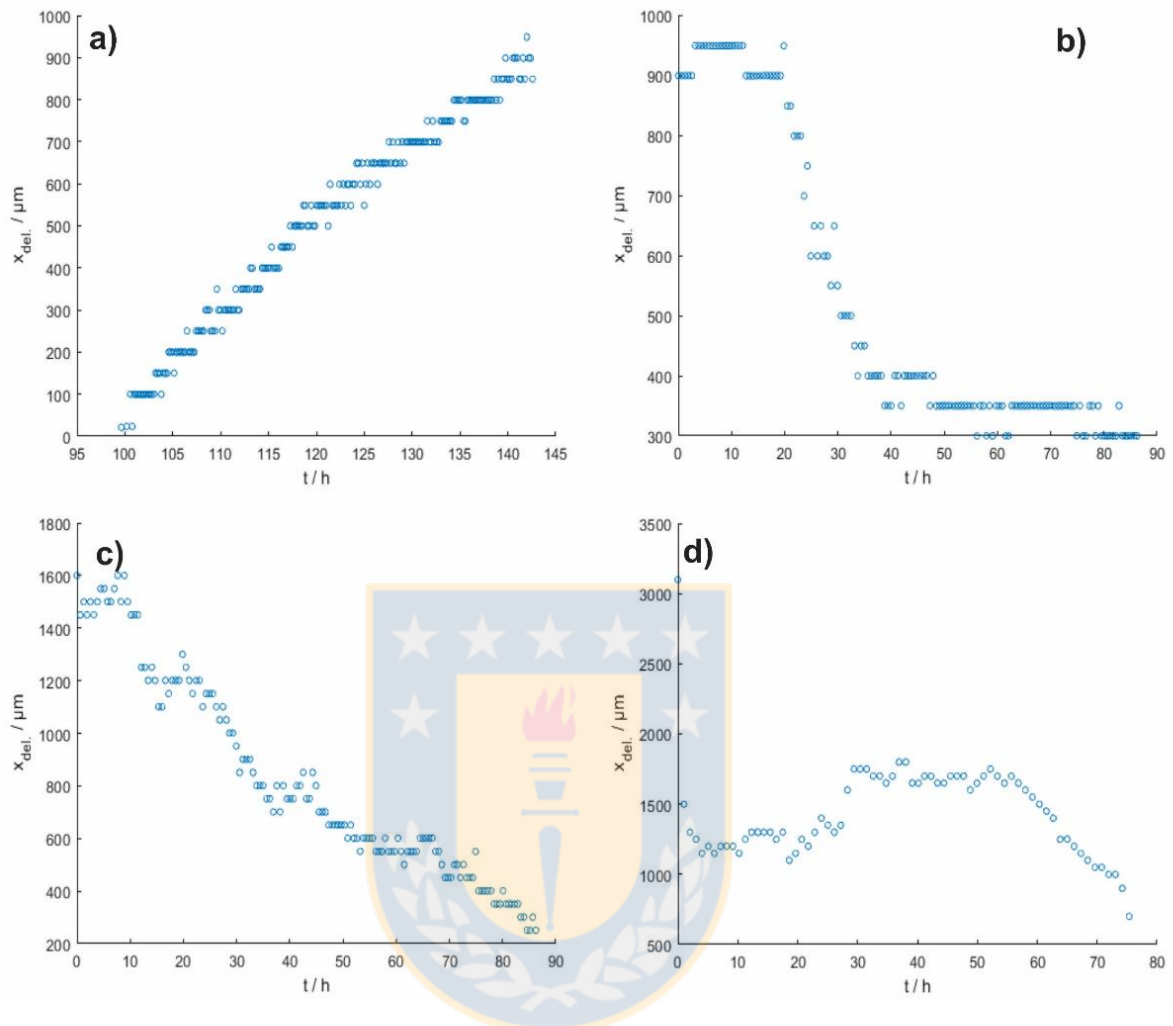


Figura 5.24: Velocidad de delaminación del recubrimiento epoxi: a) blanco, b) Epx- Tanino, c) Epx- ZnO NPs 1%, d) Epx- funct ZnO- NPs 1%. Fuente: Elaboración propia.

### 5.3.8. Evaluación de las propiedades superhidrofóbicas: medida de ángulo de contacto.

Los ángulos de contacto son muy sensibles a la composición de la superficie. Los datos informados en la Tabla 5-10 son promedios, de la gota del agua destilada que se midieron inmediatamente después de que la gota se asentara en la superficie del sustrato pintado con las formulaciones. Como se puede ver en la Tabla 5-10, los ángulos de contacto del agua, medidos en películas, variaron de 63° a 98°. La incorporación de ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs en la formulación de recubrimiento aumentaron parcialmente los ángulos de contacto con el agua, siendo la formulación con 5% de nanopartículas de ZnO la que presentó un ángulo mayor. Estos resultados pueden atribuirse a la formación de una red inorgánica de funct-ZnO-NPs nanoestructurada con la resina.

Tabla 5-10: Valores de los ángulos de contacto medido para las formulaciones de recubrimiento epóxico. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Ángulo de contacto	Desviación estándar
Blanco	63.45	3.36
Epx-Tanino	74.54	1.47
Epx-ZnO-NPs 1%	77.17	1.29
Epx-ZnO-NPs 3%	78.63	1.91
Epx-ZnO-NPs 5%	81.82	1.51
Epx-funct ZnO-NPs 1%	77.31	1.75
Epx-funct ZnO-NPs 3%	98.08	1.28
Epx-funct ZnO-NPs 5%	75.73	2.21

Al igual que los ángulos de contacto medidos en la formulación de PU reportado en el capítulo IV, los datos obtenidos sugieren que el ángulo de contacto depende del agente de acoplamiento de silano (APTES). Debido al agente de acoplamiento de silano, las nanopartículas interactúan más con la matriz polimérica y hacen que el híbrido sea más hidrófobo [202]. Por lo tanto, la incorporación de materiales inorgánicos en la matriz del polímero de hecho cambia las características de la superficie de los materiales híbridos de manera significativa. Esta mayor propiedad hidrófoba hace que los materiales híbridos se utilicen potencialmente en la aplicación de recubrimientos de protección contra la corrosión. Las medidas de la gota de agua depositada en el sustrato se muestran en las Figura 5.25 y Figura 5.26.

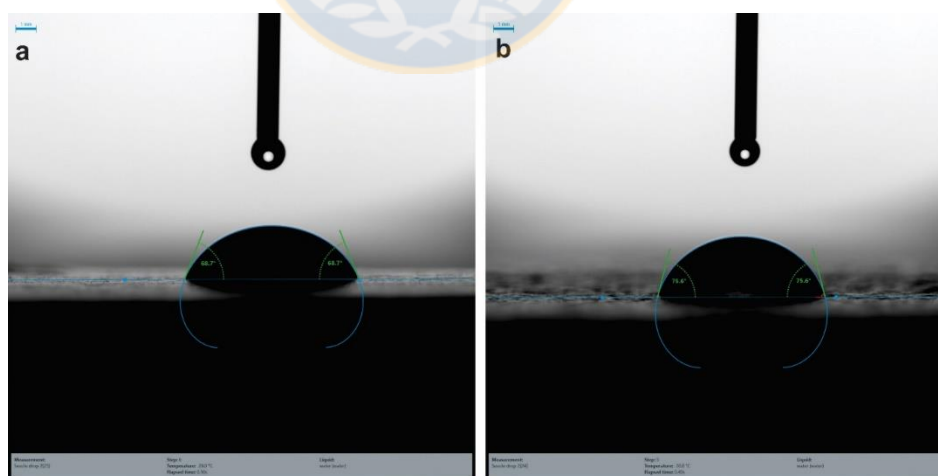


Figura 5.25: Gota de agua depositada en el recubrimiento epóxico para medida del ángulo de contacto: a) Blanco, b) Epx-Tanino. Fuente: Elaboración propia.

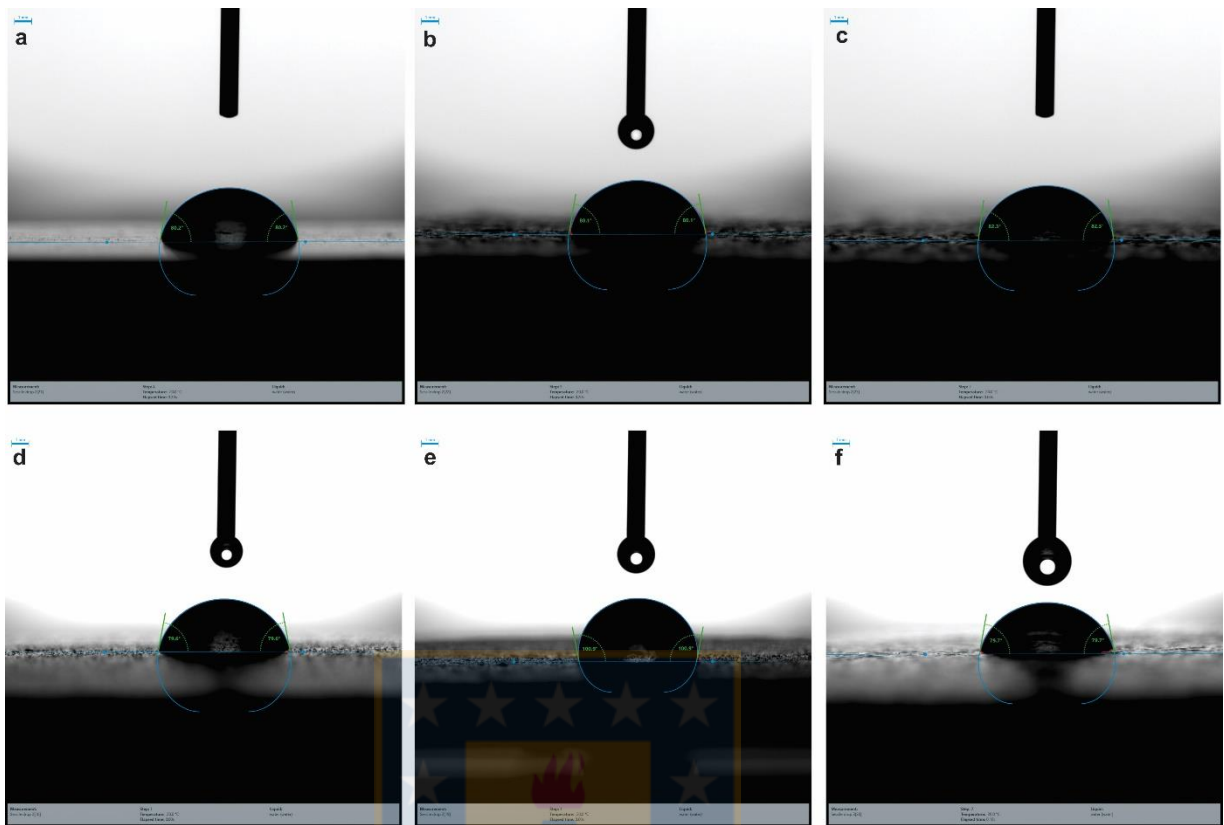


Figura 5.26: Gota de agua depositada en el recubrimiento epóxico para medida del ángulo de contacto: a) Epx-ZnO-NPs 1%, b) Epx-ZnO-NPs 3%, c) Epx-ZnO-NPs 5%, d) Epx-funct ZnO-NPs 1%, e) Epx-funct ZnO-NPs 3%, f) Epx-funct ZnO-NPs 5%. Fuente: Elaboración propia.

#### 5.4. Conclusión.

En base a los resultados y análisis de éstos anteriormente expuestos, se concluye que los taninos efectivamente forman una capa protectora de tanatos de hierro, lo cual fue confirmado mediante FTIR. Asimismo, los estudios de polarización también revelaron que la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) decrece notablemente con la adición del extracto sin afectar la disolución anódica activa. Además, hubo un cambio en el desplazamiento anódico de los valores de  $E_{corr}$ . Todo esto debido a que el tanino actúa como un inhibidor catódico para acero al carbón en medio salino propiciando la formación de películas protectoras por la precipitación de compuestos insolubles que impide la difusión de iones hacia la superficie del sustrato y que aumenta la resistencia eléctrica, dando como resultado la disminución de la velocidad de corrosión.

En cuanto a las propiedades mecánicas del recubrimiento, se mejoró la resistencia a la abrasión de manera muy sutil con la adición de los taninos. Por otro lado, con la adición de las nanopartículas en sus distintas concentraciones y modificación superficial, el índice de desgaste obtenido es mayor, por lo que se deduce que la resistencia a la abrasión es menor. Para las 500 h los mayores índices de desgaste se

obtuvieron para los recubrimientos que contenían las nanopartículas modificadas superficialmente lo que denota una tendencia en su comportamiento de acuerdo con las mediciones realizadas al tiempo 0 h de exposición a cámara de niebla salina. Por otro lado, si bien los recubrimientos, no presentaron un buen desempeño en el ensayo de flexibilidad para tiempos de exposición a ensayo de prohesión mayor de 500 h. los datos para 0 h de exposición presentan un mejor desempeño al ser comparados con los resultados de otros autores.

En cuanto a las propiedades termicas, es evidente que la temperatura de descomposición térmica inicial de la resina epoxi pura es más alta que la de los híbridos epoxi/ZnO. Por otro lado, se puede detallar que la masa residual disminuye con la adición de las ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs con respecto al blanco. Esta pérdida de peso esta entre un rango de 50% y 60%. Como resultado de las propiedades superhidrofóbica, la incorporación de ZnO-NPs y funct-ZnO-NPs en la formulación de recubrimiento aumentaron parcialmente los ángulos de contacto con el agua, siendo la formulación con 5% de nanopartículas de ZnO la que presentó un ángulo mayor.

Por último, en cuanto a las propiedades anticorrosivas, los análisis electroquímicos demuestran que los recubrimientos con nanopartículas modificadas superficialmente proporcionan una excelente protección contra la corrosión, en particular cabe destacar, el desempeño del recubrimiento con funct-ZnO-NPs 1%. Asimismo, los resultados de SKP, mostraron que el potencial medido por la sonda Kelvin es muy positivos cuando se escanea sobre el recubrimiento de referencia (blanco) y los cambios significativos de potencial empiezan a ser visto con el tiempo. Cuando el revestimiento se delamina, el potencial se reduce en la dirección del potencial de corrosión del defecto. Por otra parte, se puede ver que la velocidad de delaminación de los recubrimientos se ve significativamente reducida por la adición de inhibidores orgánicos (tanino soluble) presentando cambios en los potenciales que tienden a ser más positivos con el tiempo, debido a la formación de los complejos que forma los taninos cuando reacciona con el sustrato metálico que generan una capa pasiva sobre el sustrato.



## 6. CONCLUSIONES GENERALES

Como una forma de presentar de manera resumida o general las conclusiones de los resultados obtenidos de cada uno de los capítulos de esta investigación en el contexto de las hipótesis planteadas al inicio se puede decir lo siguiente:

- Los métodos físicos empleados en la síntesis de materiales nanoestructurados son reproducibles con un alto porcentaje de producción. Sin embargo, al momento de la funcionalización con las moléculas de APTES, solo los materiales nanoestructurados por el método de DARC-AC fueron los que se reaccionaron covalentemente con la molécula de silano, esta primera etapa fue de gran importancia para el desarrollo de los experimentos presentado en los capítulos siguientes. La falla en la reacción de los materiales nanoestructurados sintetizados por el método de MATD es debido al grafito residual que impedían la interacción de la molécula con la nanoestructura.
- Se descarto el uso de TI y del diisocianato HDI por la heterogeneidad en la superficie de la película de la resina de poliuretano, el poco tiempo de secado producto de la alta reactividad por el % de grupo OH, la baja solubilidad del tanino en DMSO y por la incompatibilidad con los solventes respetivamente. Asimismo, se determinó que la película que presentó las mejores propiedades (homogeneidad, brillo) fue la que contó con un  $r=0.85$ . Por último, fue posible estudiar por medio de FTIR la reacción de polimerización del TS con los grupos diisocianatos y las nanopartículas de ZnO
- Para la formulación del recubrimiento de poliuretano los resultados de la evaluación de las propiedades anticorrosivas arrojaron que el recubrimiento con partículas de óxido de zinc sin tratar presentó la mayor resistencia a la corrosión, sin embargo, las diferencias no fueron tan grandes y los valores de los módulos de la impedancia obtenida fueron semejantes a los que se obtienen para el sustrato sin pintar. La posible razón de este comportamiento fueron los poros grandes y pequeños que se distribuyen homogéneamente en el recubrimiento y que se pudieron detallar mediante SEM. Este resultados nos lleva a que aunque se puede formular un recubrimiento empleando tanino como poliol, las deficiencias en las propiedades anticorrosivas son altas, sin embargo se puede pensar en otro tipo de aplicaciones de este tipo de recubrimiento como recubrimientos intumescientes.

- Los resultados del tanino como inhibidor en solución de la corrosión revelaron que la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) decrece notablemente con la adición del extracto con un cambio en el desplazamiento anódico de los valores de  $E_{corr}$ , todo esto debido a que el tanino actúa como un inhibidor catódico para acero al carbón en medio salino propiciando la formación de películas protectoras por la precipitación de compuestos insolubles que impide la difusión de iones hacia la superficie del sustrato y que aumenta la resistencia eléctrica, dando como resultado la disminución de la velocidad de corrosión. Al incorporar los taninos como inhibidor en la formulación de un recubrimiento epóxico, los análisis electroquímicos demuestran que los recubrimientos con nanopartículas modificadas superficialmente proporcionan una excelente protección contra la corrosión, en particular cabe destacar, el desempeño del recubrimiento con funct-ZnO-NPs 1%. Asimismo, los resultados de SKP, mostraron que el potencial medido por la sonda Kelvin es muy positivos cuando se escanea sobre el recubrimiento de referencia (blanco) y los cambios significativos de potencial empiezan a ser visto con el tiempo. Por otra parte, se puede ver que la velocidad de delaminación de los recubrimientos se ve significativamente reducida por la adición de inhibidores orgánicos (tanino soluble). Esto resultados nos lleva a verificar que el efecto antioxidante de los polifenoles extraídos de productos naturales (*Pinus radiata*) previene la corrosión electroquímica del acero al carbono ASTM A36, cuando son usados en la formulación de recubrimiento de un sistema de pintura.

## PROYECCIONES FUTURAS

Como futuros trabajos a realizar teniendo como referencia lo planteado en este documento, se espera seguir llevando a cabo investigaciones en las siguientes áreas:

- Estudiar la reacción de funcionalización y polimerización por otras técnicas tales como RMN, Raman, etc.
- Mejorar la formulación de los recubrimientos de poliuretano a partir de tanino de *Pinus radiata* buscando otro tipo de aplicaciones como por ejemplo recubrimientos intumescentes o ignífugos
- Hacer pruebas en campo del recubrimiento híbrido epóxico para evaluar las propiedades anticorrosivas y de bio-corrosión.
- Estudiar el efecto antifouling de los taninos y de las nanopartículas de óxido de zinc cuando son incorporado en un recubrimiento.
- Encapsular los inhibidores de tanino y de óxidos metálicos para evaluar la auto-sanabilidad del recubrimiento.
- Hacer evaluaciones con otros tipos de tanino extraídos de fuentes naturales tanto para formular recubrimiento de poliuretano y ensayarlo como inhibidor de la corrosión.
- Hacer ensayos con polímeros conductores tales como polianilina o polipirrol los cuales tienen potencial para la protección frente a la corrosión al ser empleado como inhibidores en la formulación de recubrimientos.



## PRODUCTOS ASOCIADOS A LA TESIS.

### Publicaciones

- Jaramillo, A. F., Baez-Cruz, R., Montoya, L. F., Medinam, C., Pérez-Tijerina, E., Salazar, F., & Melendrez, M. F. (2017). Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy. *Ceramics International*, 43 (15), 11838–11847. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.027>
- Solis-Pomar, F., Jaramillo, A., Lopez-Villareal, J., Medina, C., Rojas, D., Mera, A. C., & Pérez-Tijerina, E. (2016). Rapid synthesis and photocatalytic activity of ZnO nanowires obtained through microwave-assisted thermal deposition. *Ceramics International*, 42 (16), 18045–18052. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.084>

### Manuscritos en redacción.

- Formulation of a multifunctional coating with organic inhibitors (pine tannin) and zinc oxide nanoparticles: evaluation of superhydrofobic and anticorrosive properties.

### Solicitud de patente

- Recubrimiento para la protección de metales y aleaciones que actúa como capa imprimante y anticorrosiva con propiedades de auto-sanado, basado en taninos solubles y nanopartículas encapsuladas. – Instituto Nacional de Propiedad Intelectual del Ministerio de Economía. Numero de radicado 03056-2018.

### Asistencia a eventos

- **Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET**, San Carlos de Bariloche – Argentina, 2018.
- **VIX Escuela de Nanoestructura**, Valparaíso – Chile, 2018.
- **XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales**, Copiapó – Chile, 2017.
- **XXVI INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS**, Cancún – México, 2017.
- **VIII Escuela de Nanoestructura**, Valparaíso – Chile, 2017
- **IV Congreso Nacional de Nanotecnología 2016**, Olmué – Chile, 2016.
- **15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET**, Concepción - Chile, 2015.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Morcillo, B. Chico, I. Díaz, H. Cano, D. de la Fuente, Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review, *Corros. Sci.* 77 (2013) 6–24. doi:10.1016/j.corsci.2013.08.021.
- [2] D.P. Schmidt, B.A. Shaw, E. Sikora, W.W. Shaw, L.H. Laliberte, Corrosion protection assessment of sacrificial coating systems as a function of exposure time in a marine environment, *Prog. Org. Coatings.* 57 (2006) 352–364. doi:10.1016/j.porgcoat.2006.09.021.
- [3] M.P.H. Gerhardus H. Koch, and N.G.T.Y.P.V.J.H.P. Brongers, Corrosion costs and preventive strategies in the United States, *Summ. Shute. Inst.* (2002) 1–12. doi:FHWA-RD-01-156.
- [4] R.. VERA, M.. PUENTES, R.. ARAYA, P.. ROJAS, A. CARVAJAL, Mapa de corrosión atmosférica de Chile : resultados después de un año de exposición, *Rev. La Construcción.* 11 (2012) 61–72. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=127625512001>.
- [5] M.L. Zheludkevich, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, *Electrochim. Acta.* 82 (2012) 314–323. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.095.
- [6] M.F. Montemor, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 17–37. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
- [7] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, Laurus nobilis L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2013) 788–795. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.09.066.
- [8] A.A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. Jain Kassim, Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1546–1550. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.013.
- [9] D.E. García, W.G. Glasser, A. Pizzi, S. Paczkowski, M.P. Laborie, Hydroxypropyl tannin from Pinus pinaster bark as polyol source in urethane chemistry, *Eur. Polym. J.* 67 (2015) 152–165. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.039.
- [10] A.A. Rahim, J. Kassim, Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel, *Recent Patents Mater. Sci.* 1 (2010) 223–231. doi:10.2174/1874465610801030223.
- [11] E.E. Oguzie, Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2993–2998. doi:10.1016/j.corsci.2008.08.004.
- [12] G. Matamala, W. Smeltzer, G. Droguett, Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1351–1362. doi:10.1016/S0010-938X(99)00137-7.
- [13] A.A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M.J. Kassim, R. Adnan, M. Sani Ibrahim, Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium, *Corros. Sci.* 49 (2007) 402–417. doi:10.1016/j.corsci.2006.04.013.
- [14] E. Sharmin, S. Ahmad, F. Zafar, Renewable Resources in Corrosion Resistance, (2009). doi:10.5772/31995.



- [15] A.A. Nazeer, M. Madkour, Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review, *J. Mol. Liq.* (2018). doi:10.1016/j.molliq.2018.01.027.
- [16] R.B. Figueira, C.J.R. Silva, E. V. Pereira, Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress, *J. Coatings Technol. Res.* 12 (2015) 1–35. doi:10.1007/s11998-014-9595-6.
- [17] S. Zheng, J. Li, Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 54 (2010) 174–187. doi:10.1007/s10971-010-2173-1.
- [18] N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, T. Shahrabi, Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets, *Appl. Surf. Sci.* 439 (2018) 45–59. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.240.
- [19] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications, *Adv. Mater.* 15 (2003) 353–389. doi:10.1002/adma.200390087.
- [20] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 2833–2881. doi:10.3390/ma7042833.
- [21] S.A. Kumar, S. Chen, Nanostructured Zinc Oxide Particles in Chemically Modified Electrodes for Biosensor Applications, *Anal. Lett.* 41 (2008) 141–158. doi:10.1080/00032710701792612.
- [22] W.I. Park, Y.H. Jun, S.W. Jung, G.-C. Yi, Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 964–966. doi:10.1063/1.1544437.
- [23] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 407–409. doi:10.1063/1.1342050.
- [24] M.H. Huang, Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers, *Science (80-. )*. 292 (2001) 1897–1899. doi:10.1126/science.1060367.
- [25] C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H.J. Lee, Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3648–3650. doi:10.1063/1.1518810.
- [26] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nat. Mater.* 4 (2005) 455–459. doi:10.1038/nmat1387.
- [27] Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami, Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–22. doi:10.1155/2012/624520.
- [28] Z.L. Wang, Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications, *Chinese Sci. Bull.* 54 (2009) 4021–4034. doi:10.1007/s11434-009-0456-0.
- [29] S. Baruah, C. Thanachayanont, J. Dutta, Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 025009. doi:10.1088/1468-6996/9/2/025009.

- [30] F. Solis-Pomar, A. Jaramillo, J. Lopez-Villareal, C. Medina, D. Rojas, A.C. Mera, M.F. Meléndrez, E. Pérez-Tijerina, Rapid synthesis and photocatalytic activity of ZnO nanowires obtained through microwave-assisted thermal decomposition, *Ceram. Int.* 42 (2016) 18045–18052. doi:10.1016/j.ceramint.2016.08.084.
- [31] M.F. Meléndrez, F. Solis-Pomar, C.D. Gutierrez-Lazos, P. Flores, A.F. Jaramillo, A. Fundora, E. Pérez-Tijerina, A new synthesis route of ZnO nanonails via microwave plasma-assisted chemical vapor deposition, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1160–1168. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.046.
- [32] J. Jie, G. Wang, Q. Wang, Y. Chen, X. Han, X. Wang, J.G. Hou, Synthesis and Characterization of Aligned ZnO Nanorods on Porous Aluminum Oxide Template, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11976–11980. doi:10.1021/jp048974r.
- [33] B. Madavali, H. Kim, S. Hong, Thermally decomposition of high quality flower-like ZnO nanorods from zinc acetate dihydrate, *Mater. Lett.* 132 (2014) 342–345. doi:10.1016/j.matlet.2014.06.111.
- [34] S. Moeinzadeh, E. Jabbari, *Handbook of Nanomaterials Properties*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. doi:10.1007/978-3-642-31107-9.
- [35] G. Yi, C. Wang, W. Il Park, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S22–S34. doi:10.1088/0268-1242/20/4/003.
- [36] M.I. Khalil, M.M. Al-Qunaibit, A.M. Al-zahem, J.P. Labis, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 1178–1184. doi:10.1016/j.arabjc.2013.10.025.
- [37] H.Q. Le, S.J. Chua, K.P. Loh, E.A. Fitzgerald, Y.W. Koh, Synthesis and optical properties of well aligned ZnO nanorods on GaN by hydrothermal synthesis, *Nanotechnology.* 17 (2006) 483–488. doi:10.1088/0957-4484/17/2/023.
- [38] N.A. Alshehri, A.R. Lewis, C. Pleydell-Pearce, T.G.G. Maffei, Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications, *J. Saudi Chem. Soc.* 22 (2018) 538–545. doi:10.1016/j.jscs.2017.09.004.
- [39] F. Solís-Pomar, E. Martínez-Guerra, M. Meléndrez-Castro, E.G. Pérez-Tijerina, Growth of ZnO Nanowires Using Au/Pd Nanoparticles as Catalyst, *J. Nano Res.* 14 (2011) 145–154. doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.14.145.
- [40] C. Medina M, D. Rojas, P. Flores, E. Peréz-Tijerina, M.F. Meléndrez, Effect of ZnO nanoparticles obtained by arc discharge on thermo-mechanical properties of matrix thermoset nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 1–8. doi:10.1002/app.43631.
- [41] A.F. Jaramillo, R. Baez-Cruz, L.F. Montoya, C. Medinam, E. Pérez-Tijerina, F. Salazar, D. Rojas, M.F. Melendrez, Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11838–11847. doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.027.
- [42] C. Lin, Y. Li, Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 334–337. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.07.070.
- [43] J. de la P.P. Gonjal, Microwave - assisted synthesis and characterization of inorganic materials, *Univ. Complut. Madrid. Tesis Doct* (2014).
- [44] M.F. Meléndrez, R. Esparza, Pb ( core )/ ZnO ( shell ) nanowires obtained by microwave-assisted method, (2011) 1–7.

- [45] V. der, D.-I. Einar Kruis, A. Schmidt-Ott, Synthesis of Metal Nanoparticles by Transferred Arc Discharge, Univ. Duisburg-Essen. Doctoral T (2015).
- [46] H. Förster, C. Wolfrum, W. Peukert, Experimental study of metal nanoparticle synthesis by an arc evaporation/condensation process, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 926. doi:10.1007/s11051-012-0926-1.
- [47] Z. WEI, T. XIA, J. MA, J. DAI, W. FENG, Q. WANG, P. YAN, Growth mechanism of Cu nanopowders prepared by anodic arc plasma, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 16 (2006) 168–172. doi:10.1016/S1003-6326(06)60030-7.
- [48] J. Haidar, Synthesis of Al Nanopowders in an Anodic Arc, *Plasma Chem. Plasma Process.* 29 (2009) 307–319. doi:10.1007/s11090-009-9178-y.
- [49] J.J. Cole, E. Lin, C.R. Barry, H.O. Jacobs, J.J. Cole, E. Lin, C.R. Barry, H.O. Jacobs, Continuous nanoparticle generation and assembly by atmospheric pressure arc discharge Continuous nanoparticle generation and assembly by atmospheric, 113101 (2015). doi:10.1063/1.3197646.
- [50] J. Lim, M. Kim, N.R. Munirathnam, M. Le, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki, H. Kwon, G. Choi, Effect of Ar/Ar-H<sub>2</sub> Plasma Arc Melting on Cu Purification, *Mater. Trans.* 49 (2008) 1826–1829. doi:10.2320/matertrans.MRA2008054.
- [51] Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 806–819. doi:10.1016/j.compositesa.2010.03.005.
- [52] T. Ji, C. Ma, L. Brisbin, L. Mu, C.G. Robertson, Y. Dong, J. Zhu, Organosilane grafted silica: Quantitative correlation of microscopic surface characters and macroscopic surface properties, *Appl. Surf. Sci.* 399 (2017) 565–572. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.241.
- [53] S.P. Pujari, L. Scheres, A.T.M. Marcelis, H. Zuilhof, Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 6322–6356. doi:10.1002/anie.201306709.
- [54] I.A. Rahman, M. Jafarzadeh, C.S. Sipaut, Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), *Ceram. Int.* 35 (2009) 1883–1888. doi:10.1016/j.ceramint.2008.10.028.
- [55] S. MALLAKPOUR, M. MADANI, Use of silane coupling agent for surface modification of zinc oxide as inorganic filler and preparation of poly(amide-imide)/zinc oxide nanocomposite containing phenylalanine moieties, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 333–339. doi:10.1007/s12034-012-0304-8.
- [56] A. Nicolay, A. Lanzutti, M. Poelman, B. Ruelle, L. Fedrizzi, P. Dubois, M.-G. Olivier, Elaboration and characterization of a multifunctional silane/ZnO hybrid nanocomposite coating, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 379–388. doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.161.
- [57] M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya, Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone, *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 418–424. doi:10.1016/j.jcis.2006.11.044.
- [58] R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, A. Rahimi, Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection, *Prog. Org. Coatings.* 53 (2005) 286–291. doi:10.1016/j.porgcoat.2005.03.009.
- [59] N.T.K. Thanh, L.A.W. Green, Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications, *Nano Today.* 5 (2010) 213–230. doi:10.1016/j.nantod.2010.05.003.

- [60] D. Duraibabu, T. Ganeshbabu, R. Manjumeena, S. Ananda kumar, P. Dasan, Unique coating formulation for corrosion and microbial prevention of mild steel, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 657–664. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.12.002.
- [61] C. Guo, Z. Zheng, Q. Zhu, X. Wang, Preparation and Characterization of Polyurethane/ZnO Nanoparticle Composites, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 46 (2007) 1161–1166. doi:10.1080/03602550701575789.
- [62] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1232–1261. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003.
- [63] N.N. Rabin, J. Morshed, H. Akhter, M.S. Islam, M.A. Hossain, M. Elias, M.M. Alam, M.R. Karim, M.A. Hasnat, M.N. Uddin, I.A. Siddiquey, Surface Modification of the ZnO Nanoparticles with  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane and Study of Their Photocatalytic Activity, Optical Properties and Antibacterial Activities, *Int. J. Chem. React. Eng.* 14 (2016) 785–794. doi:10.1515/ijcre-2015-0141.
- [64] O. Paquet, M.-C. Brochier Salon, E. Zeno, M.N. Belgacem, Hydrolysis-condensation kinetics of 3-(2-amino-ethylamino)propyl-trimethoxysilane, *Mater. Sci. Eng. C*. 32 (2012) 487–493. doi:10.1016/j.msec.2011.11.022.
- [65] P.T.K. Shih, J.L. Koenig, Raman studies of the hydrolysis of silane coupling agents, *Mater. Sci. Eng.* 20 (1975) 137–143. doi:10.1016/0025-5416(75)90142-1.
- [66] K.K. Jena, R. Narayan, K.V.S.N. Raju, Surface functionalized zinc oxide (ZnO) nanoparticle filled organic–inorganic hybrid materials with enhanced thermo-mechanical properties, *Prog. Org. Coatings*. 89 (2015) 82–90. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.05.022.
- [67] K.K. Jena, T.K. Rout, R. Narayan, K.V.S.N. Raju, Novel organic-inorganic hybrid coatings prepared by the sol-gel process: corrosion and mechanical properties, *Polym. Int.* 61 (2012) 1101–1106. doi:10.1002/pi.4187.
- [68] G.-H. Lee, Optimal Zn/O ratio in vapor phase for the synthesis of high quality ZnO tetrapod nanocrystals via thermal evaporation of Zn in Air, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 562–565. doi:10.1016/j.apsusc.2012.04.183.
- [69] P.K. Baviskar, P.R. Nikam, S.S. Gargote, A. Ennaoui, B.R. Sankapal, Controlled synthesis of ZnO nanostructures with assorted morphologies via simple solution chemistry, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 233–242. doi:10.1016/j.jallcom.2012.10.052.
- [70] M.F. Meléndrez, K. Hanks, F. Leonard-Deepak, F. Solis-Pomar, E. Martinez-Guerra, E. Pérez-Tijerina, M. José-Yacaman, Growth of aligned ZnO nanorods on transparent electrodes by hybrid methods, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2025–2032. doi:10.1007/s10853-011-6002-x.
- [71] S. Baruah, M.A. Mahmood, M.T.Z. Myint, T. Bora, J. Dutta, Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods, *Beilstein J. Nanotechnol.* 1 (2010) 14–20. doi:10.3762/bjnano.1.3.
- [72] F. Miao, X. Lu, B. Tao, R. Li, P.K. Chu, Glucose oxidase immobilization platform based on ZnO nanowires supported by silicon nanowires for glucose biosensing, *Microelectron. Eng.* 149 (2016) 153–158. doi:10.1016/j.mee.2015.10.011.
- [73] J. Politi, I. Rea, P. Dardano, L. De Stefano, M. Gioffrè, Versatile synthesis of ZnO nanowires for quantitative optical sensing of molecular biorecognition, *Sensors Actuators B Chem.* 220 (2015) 705–711. doi:10.1016/j.snb.2015.05.135.



- [74] S.R. Hejazi, H.R.M. Hosseini, M.S. Ghamsari, The role of reactants and droplet interfaces on nucleation and growth of ZnO nanorods synthesized by vapor–liquid–solid (VLS) mechanism, *J. Alloys Compd.* 455 (2008) 353–357. doi:10.1016/j.jallcom.2007.01.100.
- [75] M. Ladanov, M.K. Ram, G. Matthews, A. Kumar, Structure and Opto-electrochemical Properties of ZnO Nanowires Grown on n -Si Substrate, *Langmuir*. 27 (2011) 9012–9017. doi:10.1021/la200584j.
- [76] C. Florica, N. Preda, A. Costas, I. Zgura, I. Enculescu, ZnO nanowires grown directly on zinc foils by thermal oxidation in air: Wetting and water adhesion properties, *Mater. Lett.* 170 (2016) 156–159. doi:10.1016/j.matlet.2016.02.035.
- [77] O.F. Farhat, M.M. Halim, M.J. Abdullah, M.K.M. Ali, N.M. Ahmed, M. Bououdina, Fabrication and characterization of ZnO nanowires by wet oxidation of Zn thin film deposited on Teflon substrate, *Superlattices Microstruct.* 86 (2015) 236–242. doi:10.1016/j.spmi.2015.07.056.
- [78] D. Joseph, N. Tyagi, A. Ghimire, K.E. Geckeler, A direct route towards preparing pH-sensitive graphene nanosheets with anti-cancer activity, *RSC Adv.* 4 (2014) 4085–4093. doi:10.1039/C3RA45984E.
- [79] T. Chen, Y. Xia, Z. Jia, Z. Liu, H. Zhang, Synthesis, Characterization, and Tribological Behavior of Oleic Acid Capped Graphene Oxide, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–8. doi:10.1155/2014/654145.
- [80] L. Zhang, M. Zhong, H. Ge, Surface modification of zinc oxide nanorods for potential applications in organic materials, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1551–1554. doi:10.1016/j.apsusc.2011.09.128.
- [81] R.Y. Hong, J.H. Li, L.L. Chen, D.Q. Liu, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles, *Powder Technol.* 189 (2009) 426–432. doi:10.1016/j.powtec.2008.07.004.
- [82] D. Kim, K. Jeon, Y. Lee, J. Seo, K. Seo, H. Han, S. Khan, Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO, *Prog. Org. Coatings.* 74 (2012) 435–442. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.01.007.
- [83] T.T.X. Hang, N.T. Dung, T.A. Truc, N.T. Duong, B. Van Truoc, P.G. Vu, T. Hoang, D.T.M. Thanh, M. Olivier, Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings, *Prog. Org. Coatings.* 79 (2015) 68–74. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.11.008.
- [84] X.-Y. Ma, W.-D. Zhang, Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1103–1109. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.024.
- [85] J.M. Calleja, M. Cardona, Resonant Raman scattering in ZnO, *Phys. Rev. B.* 16 (1977) 3753–3761. doi:10.1103/PhysRevB.16.3753.
- [86] R. Loudon, The Raman effect in crystals, *Adv. Phys.* 13 (1964) 423–482. doi:10.1080/00018736400101051.
- [87] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa, A.A. Balandin, Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 124313. doi:10.1063/1.1944222.
- [88] Y.W. Chen, Y.C. Liu, S.X. Lu, C.S. Xu, C.L. Shao, C. Wang, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan, Optical properties of ZnO and ZnO:In nanorods assembled by sol-gel method, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 134701. doi:10.1063/1.2009731.



- [89] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301. doi:10.1063/1.1992666.
- [90] L. Bistričić, V. Volovšek, V. Dananić, Conformational and vibrational analysis of gamma-aminopropyltriethoxysilane, *J. Mol. Struct.* 834–836 (2007) 355–363. doi:10.1016/j.molstruc.2006.10.036.
- [91] D.A. Guzmán-Embús, M.F. Vargas-Charry, C. Vargas-Hernández, Optical and Structural Properties of ZnO and ZnO:Cd Particles Grown by the Hydrothermal Method, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1498–1505. doi:10.1111/jace.13460.
- [92] H.W. Kunert, Scattering tensors for semiconductors of C 4 6v –P6 3 mc space group: GaN, ZnO, CdS, ZnS, and BeO, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 27 (2004) 309–312. doi:10.1051/epjap:2004045.
- [93] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Raman Effect in Zinc Oxide, *Phys. Rev.* 142 (1966) 570–574. doi:10.1103/PhysRev.142.570.
- [94] P. Sundara Venkatesh, V. Ramakrishnan, K. Jeganathan, Raman silent modes in vertically aligned undoped ZnO nanorods, *Phys. B Condens. Matter.* 481 (2016) 204–208. doi:10.1016/j.physb.2015.11.010.
- [95] M.-C. Brochier Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 312 (2008) 83–91. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.06.028.
- [96] M.-C. Brochier Salon, M.N. Belgacem, Hydrolysis-Condensation Kinetics of Different Silane Coupling Agents, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 186 (2011) 240–254. doi:10.1080/10426507.2010.494644.
- [97] T.S. Velayutham, W.H.A. Majid, A.B. Ahmad, G.Y. Kang, S.N. Gan, Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol, phthalic anhydride and oleic acid, *Prog. Org. Coatings.* 66 (2009) 367–371. doi:10.1016/j.porgcoat.2009.08.013.
- [98] Y. Kurimoto, M. Takeda, S. Doi, Y. Tamura, H. Ono, Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 33–40. doi:10.1016/S0960-8524(00)00136-X.
- [99] S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1266–1290. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
- [100] Y. Kurimoto, S. Doi, Y. Tamura, Species Effects on Wood-Liquefaction in Polyhydric Alcohols, *Holzforschung.* 53 (1999) 617–622. doi:10.1515/HF.1999.102.
- [101] J. Guo, W. Sun, J.P. Kim, X. Lu, Q. Li, M. Lin, O. Mrowczynski, E.B. Rizk, J. Cheng, G. Qian, J. Yang, Development of tannin-inspired antimicrobial bioadhesives, *Acta Biomater.* 72 (2018) 35–44. doi:10.1016/j.actbio.2018.03.008.
- [102] Z. Petrovic, Polyurethanes from Vegetable Oils, *Polym. Rev.* 48 (2008) 109–155. doi:10.1080/15583720701834224.
- [103] M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad, Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 469–479. doi:10.1016/j.arabjc.2013.12.023.

- [104] Y. Shirmohammadli, D. Efhamisisi, A. Pizzi, Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review, *Ind. Crops Prod.* 126 (2018) 316–332. doi:10.1016/j.indcrop.2018.10.034.
- [105] J.T.P. Derksen, F.P. Cuperus, P. Kolster, Paints and coatings from renewable resources, *Ind. Crops Prod.* 3 (1995) 225–236. doi:10.1016/0926-6690(94)00039-2.
- [106] D. Akram, E. Sharmin, S. Ahmad, Synthesis, characterization and corrosion protective properties of boron-modified polyurethane from natural polyol, *Prog. Org. Coatings.* 63 (2008) 25–32. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.04.003.
- [107] A. Noreen, K.M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, A.F. Zahoor, Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review, *Prog. Org. Coatings.* 91 (2016) 25–32. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.11.018.
- [108] J. Ge, X. Shi, M. Cai, R. Wu, M. Wang, A novel biodegradable antimicrobial PU foam from wattle tannin, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2756–2763. doi:10.1002/app.12928.
- [109] D. Filgueira, D. Moldes, C. Fuentealba, D.E. García, Condensed tannins from pine bark: A novel wood surface modifier assisted by laccase, *Ind. Crops Prod.* 103 (2017) 185–194. doi:10.1016/j.indcrop.2017.03.040.
- [110] J.-J. Ge, K. Sakai, Decomposition of polyurethane foams derived from condensed tannin II: Hydrolysis and aminolysis of polyurethane foams, *J. Wood Sci.* 44 (1998) 103–105. doi:10.1007/BF00526253.
- [111] M.S. Gaikwad, V. V. Gite, P.P. Mahulikar, D.G. Hundiwale, O.S. Yemul, Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil, *Prog. Org. Coatings.* 86 (2015) 164–172. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.05.014.
- [112] D. Balgude, A. Sabnis, S.K. Ghosh, Synthesis and characterization of cardanol based aqueous 2K polyurethane coatings, *Eur. Polym. J.* 85 (2016) 620–634. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.03.042.
- [113] E. Darroman, N. Durand, B. Boutevin, S. Caillol, Improved cardanol derived epoxy coatings, *Prog. Org. Coatings.* 91 (2016) 9–16. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.11.012.
- [114] E.A. Ismail, A.M. Motawie, E.M. Sadek, Synthesis and characterization of polyurethane coatings based on soybean oil–polyester polyols, *Egypt. J. Pet.* 20 (2011) 1–8. doi:10.1016/j.ejpe.2011.06.009.
- [115] M. Thébault, A. Pizzi, H.A. Essawy, A. Barhoum, G. Van Assche, Isocyanate free condensed tannin-based polyurethanes, *Eur. Polym. J.* 67 (2015) 513–526. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.10.022.
- [116] M. Thébault, A. Pizzi, S. Dumarçay, P. Gerardin, E. Fredon, L. Delmotte, Polyurethanes from hydrolysable tannins obtained without using isocyanates, *Ind. Crops Prod.* 59 (2014) 329–336. doi:10.1016/j.indcrop.2014.05.036.
- [117] M. Ionescu., *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes.*, 2005. doi:10.1002/pi.2159.
- [118] K. Ashida, *Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*, 2006. doi:10.1128/AAC.03728-14.
- [119] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 352–418. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003.

- [120] M. Ionescu, X. Wan, N. Bilić, Z.S. Petrović, Polyols and Rigid Polyurethane Foams from Cashew Nut Shell Liquid, *J. Polym. Environ.* 20 (2012) 647–658. doi:10.1007/s10924-012-0467-9.
- [121] D.E. García, W.G. Glasser, A. Pizzi, A. Osorio-Madrado, M.P. Laborie, Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark, *Ind. Crops Prod.* 49 (2013) 730–739. doi:10.1016/j.indcrop.2013.06.019.
- [122] N. Bellotti, B. del Amo, R. Romagnoli, Tara tannin a natural product with antifouling coating application, *Prog. Org. Coatings.* 74 (2012) 411–417. doi:10.1016/j.porgcoat.2011.11.014.
- [123] M. Čop, C. Lacoste, M. Conradi, M.-P. Laborie, A. Pizzi, M. Sernek, The effect of the composition of spruce and pine tannin-based foams on their physical, morphological and compression properties, *Ind. Crops Prod.* 74 (2015) 158–164. doi:10.1016/j.indcrop.2015.04.009.
- [124] E.D. Tomak, F. Arican, O. Gonultas, E.D. Sam Parmak, Influence of tannin containing coatings on weathering resistance of wood: Water based transparent and opaque coatings, *Polym. Degrad. Stab.* 151 (2018) 152–159. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.011.
- [125] J. Ge, R. Wu, X. Shi, H. Yu, M. Wang, W. Li, Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. II. Coating material for controlled-release fertilizer, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 2948–2952. doi:10.1002/app.11211.
- [126] Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi, Y. Tamura, Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI, *Bioresour. Technol.* 74 (2000) 151–157. doi:10.1016/S0960-8524(00)00009-2.
- [127] A. Zlatani?, C. Lava, W. Zhang, Z.S. Petrović?, Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 809–819. doi:10.1002/polb.10737.
- [128] X. Li, V.K. Srivastava, A. Pizzi, A. Celzard, J. Leban, Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams, *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 636–639. doi:10.1016/j.indcrop.2012.08.008.
- [129] I. Javni, Z.S. Petrović, A. Guo, R. Fuller, Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1723–1734. doi:10.1002/1097-4628(20000822)77:8<1723::AID-APP9>3.0.CO;2-K.
- [130] J. Gust, I. Wawer, Relationship between Radical Scavenging Effects and Anticorrosive Properties of Polyphenols, *Corrosion.* 51 (1995) 37. doi:10.5006/1.3293574.
- [131] C. Bocalandro, V. Sanhueza, A.M. Gómez-Caravaca, J. González-Álvarez, K. Fernández, M. Roedel, M.T. Rodríguez-Estrada, Comparison of the composition of *Pinus radiata* bark extracts obtained at bench- and pilot-scales, *Ind. Crops Prod.* 38 (2012) 21–26. doi:10.1016/j.indcrop.2012.01.001.
- [132] E. Aspé, K. Fernández, Comparison of phenolic extracts obtained of *Pinus radiata* bark from pulp and paper industry and sawmill industry, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 13 (2011) 243–252. doi:10.4067/S0718-221X2011000300001.
- [133] E. Aspé, K. Fernández, The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic, and anti-radical capacity of extracts from *Pinus radiata* Bark, *Ind. Crops Prod.* 34 (2011) 838–844. doi:10.1016/j.indcrop.2011.02.002.

- [134] V. Ramos, C. Bocalandro, S. Riquelme, V. Sanhueza, E. Aspé, M. Roeckel, K. Fernández, EFFECT OF THE BENCH SCALE EXTRACTION CONDITIONS ON *Pinus radiata* BARK EXTRACT YIELD, ANTIOXIDANT PROPERTIES AND COMPOSITION, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 15 (2013) 0–0. doi:10.4067/S0718-221X2013005000003.
- [135] M. Carme Coll Ferrer, D. Babb, A.J. Ryan, Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3279–3287. doi:10.1016/j.polymer.2008.05.017.
- [136] M. Polovka, EPR spectroscopy: A tool to characterize stability and antioxidant properties of foods, *J. Food Nutr. Res.* 45 (2006) 1–11.
- [137] M.S. Al-Otaibi, A.M. Al-Mayouf, M. Khan, A.A. Mousa, S.A. Al-Mazroa, H.Z. Alkathlan, Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 340–346. doi:10.1016/j.arabjc.2012.01.015.
- [138] E. Akbarinezhad, M. Bahremandi, H.R. Faridi, F. Rezaei, Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 356–363. doi:10.1016/j.corsci.2008.10.029.
- [139] L.F. Montoya, D. Contreras, A.F. Jaramillo, C. Carrasco, K. Fernández, B. Schwederski, D. Rojas, M.F. Melendrez, Study of anticorrosive coatings based on high and low molecular weight polyphenols extracted from the *Pinus radiata* bark, *Prog. Org. Coatings*. 127 (2019) 100–109. doi:10.1016/j.porgcoat.2018.11.010.
- [140] P. Riva, *Formulación de recubrimientos para madera en base a taninos de Pinus radiata*, 2016.
- [141] T. Coan, G.S. Barroso, R.A.F. Machado, F.S. de Souza, A. Spinelli, G. Motz, A novel organic-inorganic PMMA/polysilazane hybrid polymer for corrosion protection, *Prog. Org. Coatings*. 89 (2015) 220–230. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.09.011.
- [142] R.D. Toker, N. Kayaman-Apohan, M.V. Kahraman, UV-curable nano-silver containing polyurethane based organic–inorganic hybrid coatings, *Prog. Org. Coatings*. 76 (2013) 1243–1250. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.03.023.
- [143] D.K. Chattopadhyay, A.K. Mishra, B. Sreedhar, K.V.S.N. Raju, Thermal and viscoelastic properties of polyurethane-imide/clay hybrid coatings, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1837–1849. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.004.
- [144] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, *Prog. Org. Coatings*. 102 (2017) 2–7. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.030.
- [145] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer New York, New York, NY, 2010. doi:10.1007/978-1-4419-0455-3.
- [146] R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M. Samykano, N.A.C. Lah, S.A.C. Ghani, F. Tarlochan, M.R. Raza, Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review, *Mater. Sci. Eng. C*. 77 (2017) 1261–1274. doi:10.1016/j.msec.2017.04.102.
- [147] R.E. White, J.O. Bockris, B.E. Conway, *Progress in Corrosion Science and Engineering II*, Springer US, Boston, MA, 2012. doi:10.1007/978-1-4419-5578-4.



- [148] J.M. Sykes, E.P. Whyte, X. Yu, Z. Sharer Sahir, Does “coating resistance” control corrosion?, *Prog. Org. Coatings*. 102 (2017) 82–87. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.015.
- [149] A.A. Nazeer, M. Madkour, Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review, *J. Mol. Liq.* 253 (2018) 11–22. doi:10.1016/j.molliq.2018.01.027.
- [150] V.S. Saji, R. Cook, Corrosion protection and control using nanomaterials, *Romant. Victorianism Net*. (2012). <http://id.erudit.org/iderudit/1013275ar>.
- [151] K.D. Weiss, Paint and coatings: A mature industry in transition, *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 203–245. doi:10.1016/S0079-6700(96)00019-6.
- [152] P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: a review, *J. Coatings Technol. Res.* 6 (2009) 135–176. doi:10.1007/s11998-008-9144-2.
- [153] J. Calvo Carbonell, *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*, (2009) 55.
- [154] M. Kendig, M. Hon, L. Warren, “Smart” corrosion inhibiting coatings, *Prog. Org. Coatings*. 47 (2003) 183–189. doi:10.1016/S0300-9440(03)00137-1.
- [155] P.M. Barkhudarov, P.B. Shah, E.B. Watkins, D.A. Doshi, C.J. Brinker, J. Majewski, Corrosion inhibition using superhydrophobic films, *Corros. Sci.* 50 (2008) 897–902. doi:10.1016/j.corsci.2007.10.005.
- [156] N. Selvakumar, K. Jeyasubramanian, R. Sharmila, Smart coating for corrosion protection by adopting nano particles, *Prog. Org. Coatings*. 74 (2012) 461–469. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.01.011.
- [157] A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah, N.A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 749–765. doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.006.
- [158] T.T. Isimjan, T. Wang, S. Rohani, A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface, *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 182–187. doi:10.1016/j.cej.2012.08.090.
- [159] P. Ragesh, V. Anand Ganesh, S. V. Nair, a. S. Nair, A review on ‘self-cleaning and multifunctional materials,’ *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 14773–14797. doi:10.1039/C4TA02542C.
- [160] K. Liu, L. Jiang, Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 231–263. doi:10.1146/annurev-matsci-070511-155046.
- [161] T. Ning, W. Xu, S. Lu, Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates and their application as effective corrosion barriers, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1359–1365. doi:10.1016/j.apsusc.2011.09.064.
- [162] T. Liu, S. Chen, S. Cheng, J. Tian, X. Chang, Y. Yin, Corrosion behavior of superhydrophobic surface on copper in seawater, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 8003–8007. doi:10.1016/j.electacta.2007.06.072.
- [163] T. Liu, Y.S. Yin, L. Li, Inhibition Microbial Adherence of Superhydrophobic Surface on Aluminum in Seawater, *Adv. Mater. Res.* 79–82 (2009) 1123–1126. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.1123.
- [164] Y. González-García, S. González, R.M. Souto, Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3514–3526. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.018.



- [165] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 62–63. doi:10.1021/ja038636o.
- [166] A. Mostafaei, F. Nasirpour, Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 146–159. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.08.015.
- [167] D.J. Mills, S.S. Jamali, The best tests for anti-corrosive paints. And why: A personal viewpoint, *Prog. Org. Coatings.* 102 (2017) 8–17. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.045.
- [168] Y. Zhu, J. Xiong, Y. Tang, Y. Zuo, EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings, *Prog. Org. Coatings.* 69 (2010) 7–11. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.04.017.
- [169] M.J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, A study on the corrosion inhibition properties of silane-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle on mild steel and its effect on the anticorrosion properties of the polyurethane coating, *J. Coatings Technol. Res.* 12 (2015) 277–292. doi:10.1007/s11998-014-9631-6.
- [170] M. Rashvand, Z. Ranjbar, Effect of nano-ZnO particles on the corrosion resistance of polyurethane-based waterborne coatings immersed in sodium chloride solution via EIS technique, *Prog. Org. Coatings.* 76 (2013) 1413–1417. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.04.013.
- [171] K. Kowalczyk, K. Łuczka, B. Grzmil, T. Szychaj, Anticorrosive 2K polyurethane paints based on nano- and microphosphates with high dispersing additive content, *Prog. Org. Coatings.* 76 (2013) 1088–1094. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.03.003.
- [172] M. Heidarian, M.R. Shishesaz, S.M. Kassiriha, M. Nematollahi, Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process, *Prog. Org. Coatings.* 68 (2010) 180–188. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.02.006.
- [173] D. Yu, J. Tian, J. Dai, X. Wang, Anticorrosion behavior of superhydrophobic composite coating on carbon steel in seawater, *Corrosion.* 70 (2014) 329–336. doi:10.5006/1129.
- [174] G. Baysal, H. Aydin, S. Koytepe, T. Seçkin, Comparison dielectric and thermal properties of polyurethane/organoclay nanocomposites, *Thermochim. Acta.* 566 (2013) 305–313. doi:10.1016/j.tca.2013.04.036.
- [175] G. Christopher, M.A. Kulandainathan, G. Harichandran, Biopolymers nanocomposite for material protection: Enhancement of corrosion protection using waterborne polyurethane nanocomposite coatings, *Prog. Org. Coatings.* 99 (2016) 91–102. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.05.012.
- [176] S.B. Ulaeto, R. Rajan, J.K. Pancreicious, T.P.D. Rajan, B.C. Pai, Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics, *Prog. Org. Coatings.* 111 (2017) 294–314. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.06.013.
- [177] E.E. Oguzie, C.B. Adindu, C.K. Enenebeaku, C.E. Ogukwe, M.A. Chidiebere, K.L. Oguzie, Natural Products for Materials Protection: Mechanism of Corrosion Inhibition of Mild Steel by Acid Extracts of Piper guineense, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 13603–13615. doi:10.1021/jp300791s.

- [178] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113–116. doi:10.1016/j.matlet.2007.04.079.
- [179] A.A. Olajire, Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 572–606. doi:10.1016/j.molliq.2018.08.053.
- [180] P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei, A.A. Rahim, Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View, *Chem. Eng. Commun.* 203 (2016) 1145–1156. doi:10.1080/00986445.2016.1172485.
- [181] A.M. Abdel-Gaber, B.A.A.-E. Nabey, E. Khamis, O.A. Abdelattef, H. Aglan, A. Ludwick, Influence of natural inhibitor, pigment and extender on corrosion of polymer coated steel, *Prog. Org. Coatings.* 69 (2010) 402–409. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.08.003.
- [182] B.E.A. Rani, B.B.J. Basu, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, *Int. J. Corros.* 2012 (2012) 1–15. doi:10.1155/2012/380217.
- [183] H. Winkelmann, E. Badisch, M. Roy, H. Danninger, Corrosion mechanisms in the wood industry, especially caused by tannins, *Mater. Corros.* 60 (2009) 40–48. doi:10.1002/maco.200805016.
- [184] E. Kusmierek, E. Chrzescijanska, Tannic acid as corrosion inhibitor for metals and alloys, (2015) 169–174. doi:10.1002/maco.201307277.
- [185] A. V. Zmozinski, R.S. Peres, K. Freiburger, C.A. Ferreira, S.M.M. Tamborim, D.S. Azambuja, Zinc tannate and magnesium tannate as anticorrosion pigments in epoxy paint formulations, *Prog. Org. Coatings.* 121 (2018) 23–29. doi:10.1016/j.porgcoat.2018.04.007.
- [186] R.S. Peres, E. Cassel, D.S. Azambuja, Black Wattle Tannin As Steel Corrosion Inhibitor, *ISRN Corros.* 2012 (2012) 1–9. doi:10.5402/2012/937920.
- [187] N.R. Perron, J.L. Brumaghim, A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding, *Cell Biochem. Biophys.* 53 (2009) 75–100. doi:10.1007/s12013-009-9043-x.
- [188] G. Matamala, W. Smeltzer, G. Droguett, Use of tannin anticorrosive reaction primer to improve traditional coating systems, *Corrosion.* 50 (1994) 270–275. doi:10.5006/1.3294333.
- [189] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, *Corros. Sci.* 47 (2005) 385–395. doi:10.1016/j.corsci.2004.06.006.
- [190] T. Chou, Organic inorganic hybrid coatings for corrosion protection, *J. Non. Cryst. Solids.* 290 (2001) 153–162. doi:10.1016/S0022-3093(01)00818-3.
- [191] W.R. Ashcroft, W.J. Cantwell, X.M. Chen, B. Ellis, G.P. Johari, F.R. Jones, H.H. Kausch, S.J. Shaw, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993. doi:10.1007/978-94-011-2932-9.
- [192] S. Palraj, M. Selvaraj, K. Maruthan, G. Rajagopal, Corrosion and wear resistance behavior of nano-silica epoxy composite coatings, *Prog. Org. Coatings.* 81 (2015) 132–139. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.01.005.
- [193] X. Shi, T.A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, R. Avci, Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 237–245. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.06.048.

- [194] M.D. Tomić, B. Dunjić, V. Likić, J. Bajat, J. Rogan, J. Djonlagić, The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 518–527. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.11.017.
- [195] G. Salinas-Solano, J. Porcayo-Calderon, L.M. Martinez de la Escalera, J. Canto, M. Casales-Diaz, O. Sotelo-Mazon, J. Henao, L. Martinez-Gomez, Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste, *Ind. Crops Prod.* 119 (2018) 111–124. doi:10.1016/j.indcrop.2018.04.009.
- [196] M. Morcillo, S. Feliu, J. Simancas, J.M. Bastidas, J.C. Galvan, S. Feliu, E.M. Almeida, Corrosion of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid, *Corrosion*. 48 (1992) 1032–1039. doi:10.5006/1.3315906.
- [197] H. Yahyaei, M. Mohseni, Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of sol–gel prepared nanocomposite films on polycarbonate, *Tribol. Int.* 57 (2013) 147–155. doi:10.1016/j.triboint.2012.08.004.
- [198] A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý, Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3549–3560. doi:10.1016/j.corsci.2008.08.044.
- [199] SHERWIN-WILLIAMS, Epoxy alta performance, (n.d.). <http://www.sherwin-industria.com.ar/descargas/UP-EPOXY-ALTA-PERFORMANCE.pdf>.
- [200] M.S. Noor Idora, M. Ferry, W.B. Wan Nik, S. Jasnizat, Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application, *Prog. Org. Coatings*. 81 (2015) 125–131. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.12.012.
- [201] K.W. Tan, M.J. Kassim, C.W. Oo, Possible improvement of catechin as corrosion inhibitor in acidic medium, *Corros. Sci.* 65 (2012) 152–162. doi:10.1016/j.corsci.2012.08.012.
- [202] T.H. Yun, J.H. Park, J. Kim, J.M. Park, Effect of the surface modification of zinc powders with organosilanes on the corrosion resistance of a zinc pigmented organic coating, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 1780–1788. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.06.008.
- [203] S. Pourhashem, M.R. Vaezi, A. Rashidi, M.R. Bagherzadeh, Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel, *Corros. Sci.* 115 (2017) 78–92. doi:10.1016/j.corsci.2016.11.008.
- [204] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, A. Ghanbarzadeh, Evaluating protection performance of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 1299–1308. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.04.009.
- [205] E. Bakhshandeh, A. Jannesari, Z. Ranjbar, S. Sobhani, M.R. Saeb, Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy-silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 1169–1183. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.04.005.
- [206] S. Pourhashem, A. Rashidi, M.R. Vaezi, M.R. Bagherzadeh, Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide, *Surf. Coatings Technol.* 317 (2017) 1–9. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.03.050.

- [207] C.C. Lee, F. Mansfeld, Automatic classification of polymer coating quality using artificial neural networks, *Corros. Sci.* 41 (1998) 439–461. doi:10.1016/S0010-938X(98)00127-9.
- [208] R. Montoya, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, A cathodic delamination study of coatings with and without mechanical defects, *Corros. Sci.* 82 (2014) 432–436. doi:10.1016/j.corosci.2014.01.007.
- [209] K. Ogle, S. Morel, N. Meddahi, An electrochemical study of the delamination of polymer coatings on galvanized steel, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2034–2052. doi:10.1016/j.corosci.2004.08.017.
- [210] W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummel, S. Lee, Kelvin probe force microscopy and its application, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 1–27. doi:10.1016/j.surfrep.2010.10.001.
- [211] M. Rohwerder, G.S. Frankel, M. Stratmann, P. Leblanc, Application of Scanning Kelvin Probe in Corrosion Science, *Anal. Methods Corros. Sci. Eng.* (2005) 605–648. doi:doi:10.1201/9781420028331.ch16.
- [212] V. Guillaumin, P. Schmutz, G.S. Frankel, Characterization of Corrosion Interfaces by the Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Technique, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B163. doi:10.1149/1.1359199.
- [213] B. Reddy, J.M. Sykes, Degradation of organic coatings in a corrosive environment: A study by scanning Kelvin probe and scanning acoustic microscope, *Prog. Org. Coatings.* 52 (2005) 280–287. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.04.004.
- [214] M. Rohwerder, F. Turcu, High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP), *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 290–299. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.016.
- [215] M. Stratmann, A. Leng, W. Fürbeth, H. Streckel, H. Gehmecker, K.-H. Große-Brinkhaus, The scanning Kelvin probe; a new technique for the in situ analysis of the delamination of organic coatings, *Prog. Org. Coatings.* 27 (1996) 261–267. doi:10.1016/0300-9440(94)00542-7.
- [216] M. Ghaffari, M.R. Saeb, B. Ramezanzadeh, P. Taheri, Demonstration of epoxy/carbon steel interfacial delamination behavior: Electrochemical impedance and X-ray spectroscopic analyses, *Corros. Sci.* 102 (2016) 326–337. doi:10.1016/j.corosci.2015.10.024.
- [217] R. Grothe, M. Wiesing, I. Giner, D. Meinderink, G. Grundmeier, Scanning Kelvin probe blister studies of the delamination of epoxy films on organosilane modified ZnMgAl alloy coated steel, *Mater. Corros.* 68 (2017) 1314–1320. doi:10.1002/maco.201709462.

## 8. LISTA DE ANEXOS

### 8.1. Anexo 1

En las siguientes tablas se muestra el volumen de hidróxido de potasio (KOH) agregado a las distintas muestras de polioles y su correspondiente medición del pH.

Tabla 8-1: Volumen de KOH agregado a la muestra 1 de blanco y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$	Volumen [mL]	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.660		55.550	9.650	1.914
40.450	6.670	0.022	56.050	11.110	2.920
40.900	6.690	0.044	56.450	11.560	1.125
41.300	6.710	0.050	57.050	11.780	0.367
41.950	6.730	0.031	57.400	11.910	0.371
42.400	6.740	0.022	57.800	12.010	0.250
43.050	6.750	0.015	58.300	12.090	0.160
43.600	6.770	0.036	59.050	12.160	0.093
44.150	6.790	0.036	59.400	12.230	0.200
44.700	6.810	0.036	60.050	12.280	0.077
45.000	6.830	0.067	60.500	12.330	0.111
45.450	6.850	0.044	60.900	12.370	0.100
45.900	6.870	0.044	61.600	12.410	0.057
46.400	6.900	0.060	62.050	12.440	0.067
47.150	6.920	0.027	62.750	12.470	0.043
47.750	6.950	0.050	63.050	12.490	0.067
48.200	6.980	0.067	63.400	12.520	0.086
48.500	7.020	0.133	64.050	12.540	0.031
49.100	7.060	0.067	64.600	12.560	0.036
49.650	7.090	0.055	64.900	12.580	0.067
49.900	7.130	0.160	65.550	12.610	0.046
50.500	7.170	0.067	65.900	12.630	0.057
50.900	7.210	0.100	66.350	12.640	0.022
51.400	7.270	0.120	67.200	12.660	0.024
52.050	7.330	0.092	67.600	12.680	0.050
52.400	7.400	0.200	68.000	12.690	0.025
52.900	7.480	0.160	68.300	12.690	0.000
53.200	7.610	0.433	68.950	12.710	0.031
53.950	7.730	0.160	69.450	12.730	0.040
54.350	7.950	0.550	69.850	12.740	0.025
54.850	8.310	0.720			



Tabla 8-2: Volumen de KOH agregado a la muestra 2 de blanco y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$	Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.470		55.550	7.890	0.425
40.650	6.510	0.062	55.950	8.230	0.850
41.200	6.600	0.164	56.450	8.910	1.360
41.550	6.620	0.057	56.950	11.120	4.420
41.900	6.640	0.057	57.500	11.650	0.964
42.500	6.660	0.033	58.050	12.130	0.873
43.150	6.680	0.031	58.550	12.310	0.360
43.700	6.680	0.000	59.250	12.460	0.214
44.200	6.700	0.040	59.650	12.520	0.150
44.500	6.710	0.033	60.050	12.640	0.300
44.850	6.730	0.057	60.550	12.780	0.280
45.500	6.770	0.062	60.950	12.800	0.050
46.100	6.800	0.050	61.400	12.860	0.133
46.550	6.820	0.044	62.250	12.910	0.059
47.050	6.840	0.040	62.650	12.920	0.025
47.650	6.860	0.033	63.200	12.940	0.036
48.150	6.890	0.060	63.650	12.980	0.089
48.650	6.920	0.060	64.050	13.010	0.075
49.200	6.950	0.055	64.550	13.050	0.080
49.750	7.000	0.091	65.050	13.080	0.060
50.050	7.030	0.100	65.400	13.110	0.086
50.750	7.080	0.071	66.100	13.130	0.029
51.100	7.150	0.200	66.600	13.150	0.040
51.650	7.160	0.018	67.050	13.180	0.067
52.050	7.190	0.075	67.700	13.210	0.046
52.600	7.270	0.145	68.050	13.230	0.057
53.150	7.320	0.091	68.500	13.240	0.022
53.550	7.400	0.200	68.950	13.260	0.044
53.950	7.450	0.125	69.500	13.280	0.036
54.650	7.620	0.243	70.050	13.300	0.036
55.150	7.720	0.200			

Tabla 8-3: Volumen de KOH agregado a la muestra 1 de poliol comercial y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$	Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.650		55.450	11.730	0.525
40.550	6.670	0.036	55.950	11.850	0.240
41.150	6.680	0.017	56.500	11.950	0.182
41.650	6.700	0.040	57.050	12.030	0.145
42.050	6.710	0.025	57.500	12.130	0.222
42.600	6.730	0.036	58.100	12.180	0.083
43.100	6.750	0.040	58.450	12.230	0.143
43.550	6.770	0.044	59.100	12.260	0.046
43.950	6.790	0.050	59.650	12.320	0.109
44.400	6.810	0.044	60.000	12.350	0.086
44.850	6.830	0.044	60.500	12.350	0.000
45.350	6.860	0.060	61.050	12.380	0.055
45.900	6.890	0.055	61.600	12.430	0.091
46.550	6.910	0.031	62.150	12.460	0.055
47.050	6.950	0.080	62.550	12.490	0.075
47.550	6.980	0.060	63.000	12.510	0.044
48.150	7.030	0.083	63.450	12.530	0.044
48.550	7.070	0.100	64.200	12.560	0.040
48.900	7.110	0.114	64.650	12.580	0.044
49.450	7.160	0.091	65.000	12.600	0.057
50.100	7.210	0.077	65.550	12.610	0.018
50.550	7.270	0.133	66.050	12.630	0.040
51.100	7.350	0.145	66.500	12.650	0.044
51.650	7.450	0.182	67.150	12.680	0.046
52.200	7.520	0.127	67.600	12.680	0.000
52.650	7.680	0.356	68.050	12.700	0.044
53.050	7.880	0.500	68.600	12.700	0.000
53.550	8.320	0.880	69.150	12.710	0.018
54.000	10.160	4.089	69.550	12.730	0.050
54.650	11.160	1.538	70.050	12.730	0.000
55.050	11.520	0.900			

Tabla 8-4: Volumen de KOH agregado a la muestra 2 de poliol comercial y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$	Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.620		55.450	12.090	0.437
40.450	6.630	0.022	55.950	12.280	0.380
41.050	6.650	0.033	56.650	12.420	0.200
41.600	6.670	0.036	57.100	12.510	0.200
42.100	6.700	0.060	57.550	12.630	0.267
42.550	6.720	0.044	58.000	12.680	0.111
43.150	6.740	0.033	58.450	12.750	0.156
43.600	6.770	0.067	59.150	12.800	0.071
44.000	6.790	0.050	59.400	12.840	0.160
44.450	6.810	0.044	60.050	12.880	0.062
45.050	6.840	0.050	60.500	12.920	0.089
45.600	6.870	0.055	60.950	12.960	0.089
46.150	6.900	0.055	61.400	13.000	0.089
46.500	6.920	0.057	61.900	13.030	0.060
47.200	6.950	0.043	62.450	13.050	0.036
47.550	7.010	0.171	63.100	13.080	0.046
48.000	7.030	0.044	63.550	13.110	0.067
48.550	7.070	0.073	64.050	13.130	0.040
49.150	7.120	0.083	64.550	13.150	0.040
49.650	7.180	0.120	65.150	13.160	0.017
50.050	7.230	0.125	65.600	13.190	0.067
50.600	7.290	0.109	66.150	13.210	0.036
51.150	7.360	0.127	66.650	13.240	0.060
51.700	7.440	0.145	67.050	13.250	0.025
52.250	7.560	0.218	67.550	13.260	0.020
52.600	7.700	0.400	68.000	13.280	0.044
53.100	7.850	0.300	68.450	13.290	0.022
53.450	7.940	0.257	69.000	13.300	0.018
53.850	8.900	2.400	69.500	13.310	0.020
54.050	10.210	6.550	69.850	13.330	0.057
54.650	11.740	2.550			

Tabla 8-5: Volumen de KOH agregado a la muestra 1 de tanino soluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$	Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.680		55.550	11.910	0.186
40.450	6.700	0.044	56.050	12.000	0.180
40.900	6.710	0.022	56.400	12.060	0.171
41.300	6.730	0.050	57.050	12.120	0.092
41.950	6.750	0.031	57.400	12.170	0.143
42.400	6.770	0.044	57.800	12.200	0.075
43.100	6.790	0.029	58.300	12.250	0.100
43.600	6.820	0.060	59.050	12.270	0.027
44.150	6.840	0.036	59.400	12.300	0.086
44.700	6.870	0.055	60.050	12.320	0.031
45.050	6.890	0.057	60.500	12.340	0.044
45.500	6.910	0.044	60.950	12.350	0.022
46.100	6.950	0.067	61.400	12.370	0.044
46.550	6.980	0.067	62.250	12.410	0.047
47.050	7.030	0.100	62.650	12.430	0.050
47.650	7.070	0.067	63.200	12.450	0.036
48.150	7.110	0.080	63.650	12.460	0.022
48.650	7.160	0.100	64.050	12.480	0.050
49.200	7.210	0.091	64.550	12.500	0.040
49.750	7.260	0.091	65.050	12.510	0.020
50.050	7.330	0.233	65.400	12.510	0.000
50.750	7.410	0.114	66.100	12.530	0.029
51.100	7.520	0.314	66.600	12.550	0.040
51.650	7.660	0.255	67.050	12.570	0.044
52.050	7.840	0.450	67.700	12.580	0.015
52.600	8.130	0.527	68.050	12.600	0.057
53.050	9.320	2.644	68.500	12.600	0.000
53.750	10.880	2.229	68.950	12.620	0.044
54.000	11.400	2.080	69.500	12.630	0.018
54.450	11.650	0.556	70.050	12.660	0.055
54.850	11.780	0.325			

Tabla 8-6: Volumen de KOH agregado a la muestra 2 de tanino soluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$	Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.620		55.550	12.620	0.200
40.450	6.650	0.067	55.950	12.710	0.225
41.050	6.680	0.050	56.450	12.760	0.100
41.600	6.720	0.073	56.950	12.820	0.120
42.100	6.760	0.080	57.500	12.860	0.073
42.550	6.790	0.067	58.050	12.900	0.073
43.150	6.810	0.033	58.550	12.930	0.060
43.600	6.830	0.044	59.250	12.970	0.057
44.000	6.850	0.050	59.650	13.000	0.075
44.450	6.860	0.022	60.050	13.000	0.000
45.050	6.880	0.033	60.500	13.040	0.089
45.350	6.930	0.167	61.050	13.060	0.036
45.900	6.980	0.091	61.600	13.090	0.055
46.550	7.030	0.077	62.150	13.120	0.055
47.050	7.050	0.040	62.550	13.160	0.100
47.550	7.110	0.120	63.000	13.170	0.022
48.150	7.190	0.133	63.450	13.200	0.067
48.550	7.280	0.225	64.200	13.230	0.040
48.900	7.350	0.200	64.650	13.250	0.044
49.450	7.390	0.073	65.150	13.270	0.040
50.100	7.430	0.062	65.600	13.290	0.044
50.550	7.550	0.267	66.150	13.300	0.018
51.050	7.690	0.280	66.650	13.350	0.100
51.650	7.940	0.417	67.100	13.370	0.044
52.150	8.300	0.720	67.550	13.390	0.044
52.750	9.320	1.700	68.000	13.400	0.022
53.550	11.120	2.250	68.450	13.440	0.089
53.950	11.690	1.425	69.050	13.440	0.000
54.250	12.200	1.700	69.650	13.480	0.067
54.700	12.400	0.444	70.050	13.480	0.000
55.150	12.540	0.311			



Tabla 8-7: Volumen de KOH agregado a la muestra 3 de tanino soluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.740	
45.000	6.960	0.044
50.100	7.360	0.078
50.550	7.430	0.156
51.100	7.520	0.164
51.650	7.630	0.200
52.200	7.760	0.236
52.550	7.920	0.457
52.950	8.290	0.925
53.350	10.200	4.775
53.850	11.200	2.000
54.450	11.550	0.583
55.050	11.750	0.333
55.650	11.900	0.250
56.050	11.950	0.125
56.550	12.030	0.160
56.900	12.110	0.229
57.450	12.130	0.036
58.000	12.180	0.091
58.650	12.210	0.046
59.050	12.240	0.075
59.500	12.250	0.022
60.100	12.260	0.017
60.500	12.270	0.025
60.950	12.300	0.067
61.400	12.310	0.022
61.900	12.350	0.080
62.450	12.360	0.018
63.100	12.390	0.046
63.550	12.410	0.044
64.050	12.440	0.060
64.550	12.480	0.080
65.150	12.490	0.017

Tabla 8-8: Volumen de KOH agregado a la muestra 1 de tanino insoluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$	Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.600		55.650	11.570	0.250
40.450	6.620	0.044	56.050	11.760	0.475
40.900	6.640	0.044	56.550	11.860	0.200
41.550	6.660	0.031	56.900	11.930	0.200
42.050	6.680	0.040	57.450	11.980	0.091
42.600	6.700	0.036	58.000	12.040	0.109
43.100	6.730	0.060	58.650	12.110	0.108
43.500	6.750	0.050	59.050	12.130	0.050
44.000	6.780	0.060	59.500	12.150	0.044
44.550	6.800	0.036	60.100	12.160	0.017
45.150	6.820	0.033	60.650	12.190	0.055
45.600	6.850	0.067	61.050	12.210	0.050
46.200	6.880	0.050	61.500	12.260	0.111
46.400	6.910	0.150	62.100	12.290	0.050
46.950	6.940	0.055	62.550	12.330	0.089
47.400	6.980	0.089	63.150	12.340	0.017
48.100	7.020	0.057	63.600	12.380	0.089
48.550	7.060	0.089	63.950	12.390	0.029
49.000	7.110	0.111	64.450	12.420	0.060
49.650	7.160	0.077	65.050	12.440	0.033
50.050	7.200	0.100	65.400	12.450	0.029
50.450	7.270	0.175	66.000	12.470	0.033
50.950	7.350	0.160	66.350	12.500	0.086
51.650	7.420	0.100	66.800	12.520	0.044
52.000	7.520	0.286	67.400	12.540	0.033
52.550	7.660	0.255	68.050	12.560	0.031
53.000	7.880	0.489	68.550	12.570	0.020
53.350	8.190	0.886	69.050	12.570	0.000
53.650	9.580	4.633	69.650	12.590	0.033
54.450	10.920	1.675	70.250	12.610	0.033
55.050	11.420	0.833			

Tabla 8-9: Volumen de KOH agregado a la muestra 2 de tanino insoluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.590	
44.550	6.800	0.046
50.150	7.230	0.077
50.600	7.290	0.133
51.200	7.350	0.100
51.500	7.460	0.367
52.050	7.590	0.236
52.550	7.770	0.360
52.900	8.040	0.771
53.350	8.530	1.089
53.600	10.490	7.840
54.450	11.410	1.082
55.100	11.880	0.723
55.500	12.140	0.650
56.200	12.280	0.200
56.650	12.390	0.244
57.000	12.470	0.229
57.500	12.530	0.120
58.050	12.600	0.127
58.550	12.630	0.060
59.150	12.690	0.100
59.500	12.720	0.086
60.050	12.780	0.109
60.550	12.830	0.100
61.150	12.840	0.017
61.500	12.850	0.029
62.200	12.900	0.071
62.650	12.910	0.022
62.950	12.930	0.067
63.500	12.970	0.073
63.900	13.000	0.075
64.450	13.020	0.036
65.150	13.060	0.057

Tabla 8-10: Volumen de KOH agregado a la muestra 3 de tanino insoluble y medición de pH. Fuente: Elaboración propia.

Volumen (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$
40.000	6.720	
45.000	6.900	0.036
50.050	7.240	0.067
50.750	7.290	0.071
51.100	7.350	0.171
51.650	7.420	0.127
52.050	7.500	0.200
52.400	7.610	0.314
52.850	7.730	0.267
53.300	8.260	1.178
53.650	9.550	3.686
54.350	10.750	1.714
54.850	11.460	1.420
55.550	11.740	0.400
56.050	11.910	0.340
56.450	12.020	0.275
57.050	12.100	0.133
57.400	12.170	0.200
57.800	12.240	0.175
58.300	12.290	0.100
59.050	12.330	0.053
59.400	12.370	0.114
60.050	12.400	0.046

## 8.2. Anexo 2

### Concentración de saturación para tanino soluble e insoluble en DMSO

Para las tablas se utilizó la misma nomenclatura, donde:

MT: masa de taninos pesada inicialmente.

MP: masa de papel filtro antes de agregarle el tanino.

MTPS: masa de tanino más la del papel filtro una vez que fueron secados.

MTP: masa de tanino que no se disolvió, calculado como MTPS menos MP.

MTD: masa de tanino disuelto en DMSO calculado como MT menos MTP.

[ ] en DMSO: concentración de tanino en DMSO.

Tabla 8-11: Masas para la determinación del punto de saturación para TS. Fuente: Elaboración propia.

MT (g)	MP (g)	MTPS (g)	MTP (g)	MTD (g)	[ ] en DMSO (g/L)
0.219	0.397	0.406	0.009	0.210	41.920
0.429	0.395	0.413	0.018	0.412	82.320
0.604	0.396	0.430	0.034	0.570	114.020
0.846	0.399	0.441	0.041	0.805	160.900
1.243	0.398	0.488	0.091	1.152	230.420
1.578	0.398	0.508	0.110	1.468	293.500
1.988	0.313	0.442	0.129	1.859	371.800
2.530	0.324	0.759	0.435	2.095	419.020

Tabla 8-12: Masas para la determinación del punto de saturación para TI. Fuente: Elaboración propia.

MT (g)	MP (g)	MTPS (g)	MTP (g)	MTD (g)	[ ] en DMSO (g/L)
0.146	0.391	0.392	0.001	0.145	28.900
0.209	0.390	0.454	0.064	0.144	28.880
0.322	0.399	0.507	0.108	0.214	42.840
0.403	0.397	0.503	0.107	0.296	59.240
0.509	0.396	0.585	0.189	0.320	63.980
0.904	0.401	0.734	0.333	0.571	114.240
1.109	0.314	0.811	0.497	0.612	122.460
1.329	0.329	0.907	0.579	0.750	149.980

Dentro de las posibles razones que llevaron a no encontrar el punto de saturación correctamente fueron:

- Masa de tanino pegada en tubos con DMSO. Ante esto, se intentó arrastrar el tanino pegado en los tubos con acetato de etilo, ya que son inmiscibles, pero el tanino siente una repulsión muy fuerte y este termina quedando aún más pegado en los tubos.



- El papel filtro se saturó, se tapó y no permitió una filtración adecuada.
- El papel filtro una vez terminada la filtración, queda impregnado en solución de tanino con DMSO, que posteriormente es dejado en el horno, evaporándose solo el DMSO, lo cual provoca alteración en la medición nuestra medición.

Ante la dificultad de encontrar el punto de saturación de taninos en DMSO de manera cuantitativa, se procedió a realizar una inspección cualitativa, visual. En la Figura 8.1 se pueden observar 8 tubos con solución de tanino soluble en DMSO, cada uno a una concentración respectiva. De izquierda a derecha en los tubos se tienen concentraciones de 42 g/L, 82 g/L, 114 g/L, 160 g/L, 230 g/L, 293 g/L, 372 g/L, 419 g/L. En los primeros tres tubos se observó que el tanino soluble se solubilizó completamente en DMSO. En el cuarto tubo correspondiente a 160 g/L, se empieza a observar que parte del tanino con DMSO se adhieren a las paredes del tubo. En el quinto tubo la adherencia de la solución a las paredes es mucho mayor y comienza la formación de los primeros grumos de tanino sin disolverse, lo cual es aún más notorio en los últimos tres tubos. El mismo ensayo visual se realizó para tanino insoluble y se estimó que a 160 g/L y 90 g/L para tanino soluble e insoluble respectivamente, el tanino se disuelve completamente en DMSO.

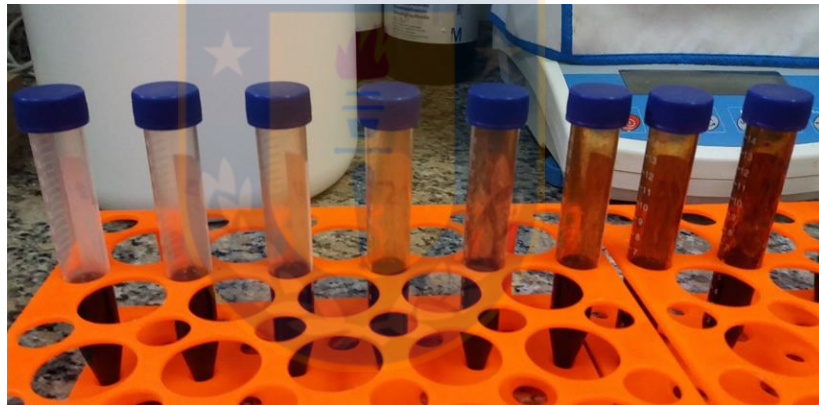


Figura 8.1: Inspección visual para la determinación del punto de saturación TS. Fuente: Elaboración propia.

### 8.3. Anexo 3

#### Tabla barrido relación molar NCO/OH

Para el orden de adición presente en la quinta columna de la Tabla 8-13 y Tabla 8-14, las letras corresponden a las iniciales de los componentes DMSO (D), acetato de etilo (A), tanino soluble o insoluble según corresponda (T) e isocianato MDI (I). El tiempo de secado que se controló fue el tiempo de secado al tacto.

Tabla 8-13: Resina de poliuretano en base a MDI y tanino soluble a distintos r y proporciones de solventes. Fuente: Elaboración propia.

<b>Experimento</b>	<b>r</b>	<b>% Ac. Etilo/DMSO</b>	<b>t secado (min:seg)</b>	<b>Adición</b>
Exp. 1 (160 g/L)	0.85	90/10	Aglutinación	DIAT
Exp. 2 (160 g/L)	0.85	70/30	Aglutinación	DIAT
Exp. 3 (160 g/L)	0.9	70/30	Aglutinación	DIAT
Exp. 4 (160 g/L)	0.85	60/40	Aglutinación	DIAT
Exp. 5 (160 g/L)	0.85	50/50	1:00	DIAT
Exp. 6 (160 g/L)	0.9	50/50	1:14	DIAT
Exp. 7 (160 g/L)	0.95	50/50	1:15	DIAT
Exp. 8 (160 g/L)	1	50/50	0:52	DIAT
Exp. 9 (160 g/L)	1.05	50/50	0:45	DIAT
Exp 10 (160 g/L)	1.1	50/50	1:00	DIAT
Exp 11 (160 g/L)	1.15	50/50	0:58	DIAT
Exp 12 (160 g/L)	0.85	30/70	secado en tubo 2 veces	DIAT
Exp 13 (160 g/L)	0.85	40/60	0:55	DATI
Exp 14 (160 g/L)	0.85	40/60	1:25	DATI
Exp 15 (160 g/L)	0.9	40/60	1:20	DATI
Exp 16 (160 g/L)	0.95	40/60	1:18	DATI
Exp 17 (160 g/L)	1	40/60	1:10	DATI
Exp 18 (160 g/L)	1.05	40/60	0:47	DATI
Exp 19 (160 g/L)	1.1	40/60	0:45	DATI
Exp 20 (160 g/L)	1.15	40/60	1:14	DATI
Exp 21 (280 g/L)	0.85	40/60	0:55	DATI
Exp 22 (280 g/L)	0.9	40/60	0:45	DATI
Exp 23 (280 g/L)	0.95	40/60	0:23	DATI
Exp 24 (280 g/L)	1	40/60	0:40	DATI
Exp 25 (280 g/L)	1.05	40/60	0:25	DATI
Exp 26 (280 g/L)	1.1	40/60	0:32	DATI
Exp 27 (280 g/L)	1.15	40/60	0:35	DATI

Tabla 8-14: Resina de poliuretano en base a MDI y tanino insoluble a distintos r y proporción 40:60 acetato de etilo/DMSO. Fuente: Elaboración propia.

Experimento	r	% Ac. Etilo/DMSO	t secado (min:seg)	Adición
Exp. 28 (90 g/L)	0.85	40/60	2:50	DATI
Exp. 29 (90 g/L)	1	40/60	1:33	DATI
Exp. 30 (90 g/L)	1.15	40/60	1:54	DATI
Exp. 31 (70 g/L)	0.85	40/60	3:00	DATI
Exp. 32 (70 g/L)	0.9	40/60	2:20	DATI
Exp. 33 (70 g/L)	0.95	40/60	3:00	DATI
Exp. 34 (70 g/L)	1	40/60	2:30	DATI
Exp. 35 (70 g/L)	1.05	40/60	2:18	DATI
Exp. 36 (70 g/L)	1.1	40/60	1:10	DATI
Exp. 37 (70 g/L)	1.15	40/60	2:00	DATI



Figura 8.2: Resina de poliuretano formada a partir de tanino insoluble con MDI. Fuente: Elaboración propia.

#### 8.4. Anexo 4



Figura 8.3: Placas de acero pintadas con PU y 2.5% y 10% de polirol comercial LHT 112. Fuente: Elaboración propia.

#### 8.5. Anexo 5

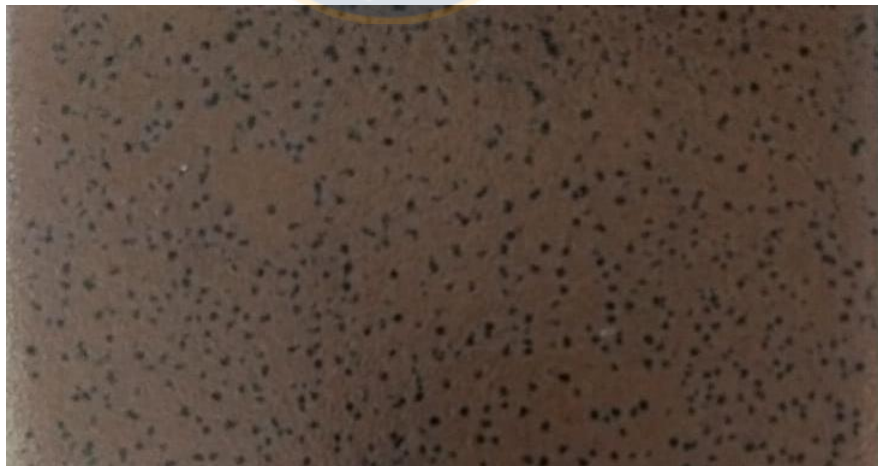


Figura 8.4: Pintura de PU-ZnO-NPs 1% luego de unos minutos de aplicación. Fuente: Elaboración propia.



## 8.6. Anexo 6



Figura 8.5: Placa con tratamiento SP1 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia.



Figura 8.6: Placa con tratamiento SP2 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia.





Figura 8.7: Placa con tratamiento SP1+SP2 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia.



Figura 8.8: Placa con tratamiento SP3 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia.



Figura 8.9: Placa con tratamiento SP1+SP3 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia.

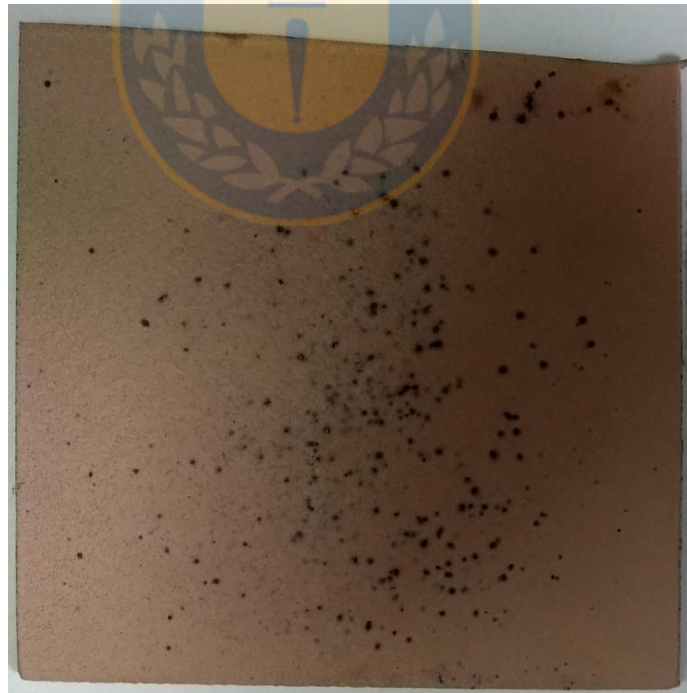


Figura 8.10: Placa con tratamiento SP4 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia.

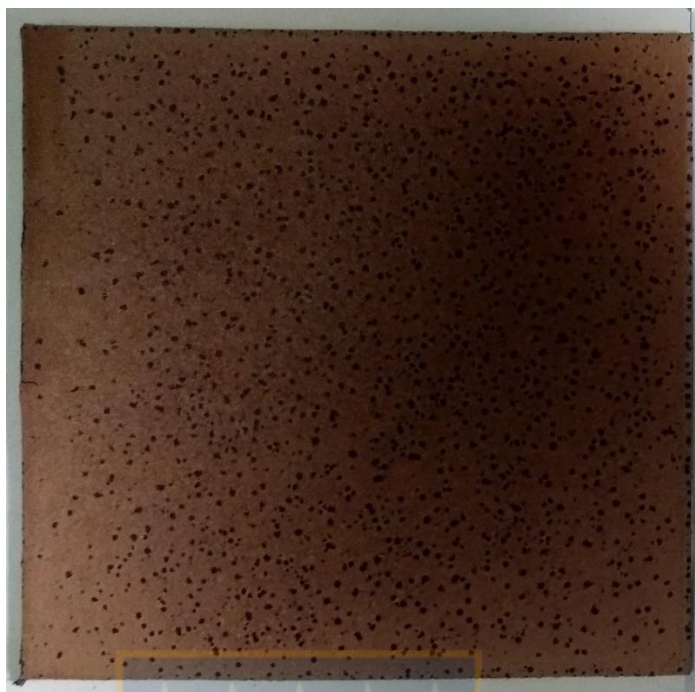


Figura 8.11: Placa con tratamiento SP5 y pintada con PU. Fuente: Elaboración propia.

## 8.7. Anexo 7

### Valores de los componentes de circuito equivalente a diferentes tiempos de ciclado

Tabla 8-15: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.14						
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R
100	$1.64 \times 10^{-10}$	0.904	$9.81 \times 10^6$	$1.26 \times 10^9$	0.736	$1.25 \times 10^7$

Tabla 8-16: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-Tanino para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.14					
R	Q-Yo	Q-n	R	C	R
100	$2.91 \times 10^{10}$	0.89	$3.24 \times 10^7$	$1.09 \times 10^{-9}$	$2.79 \times 10^7$

Tabla 8-17: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 1% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.13							
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R	W
100	$7.94 \times 10^{-10}$	0.855	$1.47 \times 10^6$	$9.96 \times 10^{-9}$	0.5	$1.17 \times 10^7$	$7.90 \times 10^{-7}$

Tabla 8-18: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 3% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.14						
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R
100	$4.02 \times 10^{-10}$	0.896	$3.90 \times 10^6$	$4.06 \times 10^{-9}$	0.642	$8.01 \times 10^6$

Tabla 8-19: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 5% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.14					
R	C	R	Q-Yo	Q-n	R
100	$2.70 \times 10^{-9}$	$8.36 \times 10^6$	$7.07 \times 10^{-10}$	0.864	$7.32 \times 10^6$

Tabla 8-20: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 1% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.14						
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R
100	$1.66 \times 10^{-10}$	0.919	$1.96 \times 10^7$	$9.53 \times 10^{-10}$	0.662	$6.36 \times 10^7$

Tabla 8-21: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 3% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.14						
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R
100	$2.87 \times 10^{-10}$	0.901	$2.24 \times 10^6$	$5.50 \times 10^{-9}$	0.474	$1.42 \times 10^7$

Tabla 8-22: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 5% para 0 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.13							
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R	W
100	$1.71 \times 10^{-9}$	0.7267	$4.17 \times 10^6$	$1.81 \times 10^{-7}$	0.4091	$4.58 \times 10^6$	$3.82 \times 10^{-7}$

Tabla 8-23: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.15									
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R
100	$9.30 \times 10^{-9}$	$6.40 \times 10^{-1}$	$4.90 \times 10^4$	$2.80 \times 10^{-7}$	$5.80 \times 10^{-1}$	$2.50 \times 10^5$	$4.00 \times 10^{-6}$	$4.30 \times 10^{-1}$	$8.40 \times 10^5$

Tabla 8-24: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-Tanino para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.15									
R	C	R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R	R
100	$1.70 \times 10^{-10}$	$1.70 \times 10^4$	$2.40 \times 10^{-7}$	$4.90 \times 10^{-1}$	$1.70 \times 10^6$	$4.50 \times 10^{-6}$	$9.30 \times 10^{-1}$	$1.00 \times 10^6$	

Tabla 8-25: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 1% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.15									
R	Q-Yo	Q-n	R	C	R	Q-Yo	Q-n	R	W
100	$3.80 \times 10^{-7}$	$2.90 \times 10^{-1}$	$2.90 \times 10^4$	$1.20 \times 10^{-9}$	$3.80 \times 10^5$	$1.00 \times 10^{-8}$	$8.20 \times 10^{-1}$	$6.80 \times 10^6$	$5.20 \times 10^{-6}$

Tabla 8-26: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 3% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.15									
R	C	R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R	R
100	$1.30 \times 10^{-10}$	$2.30 \times 10^3$	$2.20 \times 10^{-7}$	$4.80 \times 10^{-1}$	$2.30 \times 10^6$	$5.20 \times 10^{-6}$	$9.50 \times 10^{-1}$	$1.00 \times 10^6$	

Tabla 8-27: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-ZnO-NPs 5% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.15								
R	C	R	Q-Yo	Q-n	R	C	R	R
100	$1.30 \times 10^{-10}$	$5.20 \times 10^3$	$4.10 \times 10^{-6}$	$2.70 \times 10^{-1}$	$9.10 \times 10^4$	$8.40 \times 10^{-9}$	$3.50 \times 10^6$	

Tabla 8-28: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 1% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.15									
R	C	R	Q-Yo	Q-n	R	C	R	W	R
100	$1.00 \times 10^{-10}$	$8.40 \times 10^3$	$4.60 \times 10^{-7}$	$4.60 \times 10^{-1}$	$3.50 \times 10^5$	$6.00 \times 10^{-9}$	$2.50 \times 10^5$	$5.50 \times 10^{-6}$	



Tabla 8-29: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 3% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

Circuito Fig. 5.15								
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R	C	R
100	$1.60 \times 10^{-6}$	$2.90 \times 10^{-1}$	$3.90 \times 10^4$	$1.00 \times 10^{-7}$	$5.90 \times 10^{-1}$	$1.00 \times 10^6$	$3.10 \times 10^{-6}$	$6.80 \times 10^5$

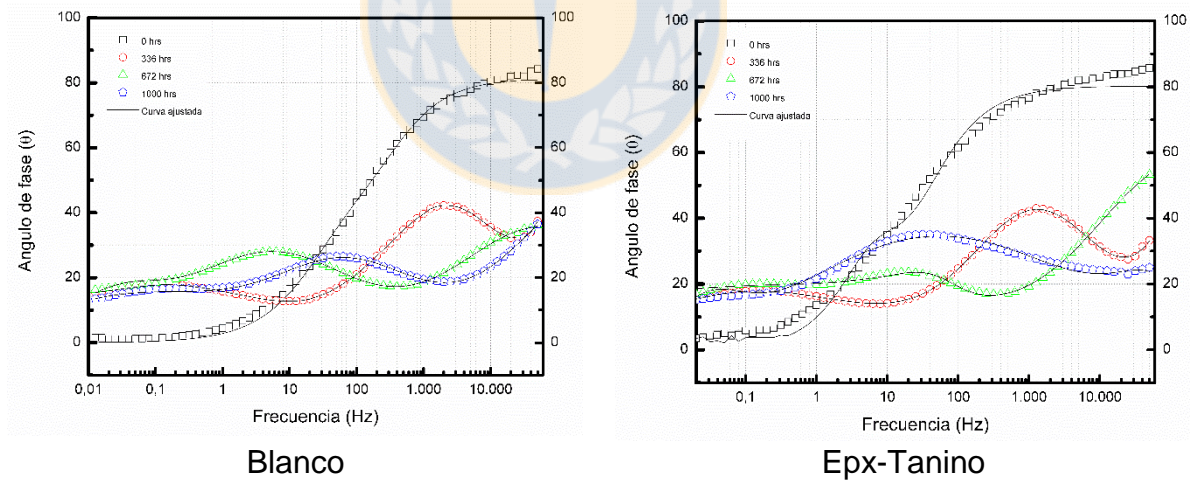
Tabla 8-30: Valores de los componentes de circuito equivalente del recubrimiento Epx-funct ZnO-NPs 5% para 1000 h de ciclado. Fuente: Elaboración propia.

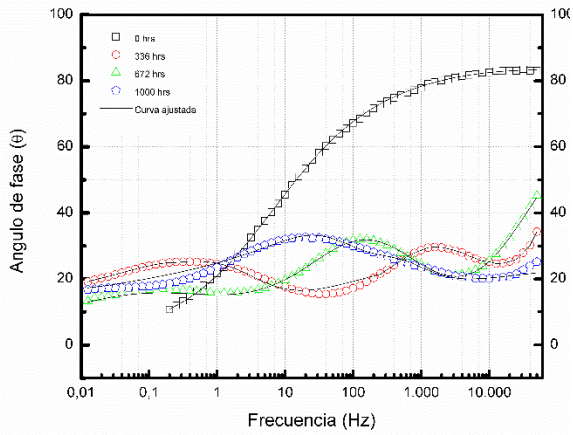
Circuito Fig. 5.15								
R	Q-Yo	Q-n	R	Q-Yo	Q-n	R	C	R
100	$2.80 \times 10^{-6}$	$2.70 \times 10^{-1}$	$6.00 \times 10^4$	$8.50 \times 10^{-8}$	$8.10 \times 10^{-1}$	$5.10 \times 10^5$	$1.20 \times 10^{-6}$	$9.10 \times 10^5$

## 8.8. Anexo 8

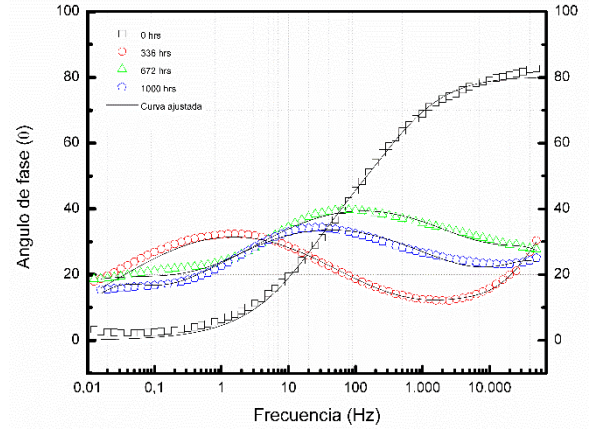
Gráficos de ángulo de fase, Bode y Nyquist para todas las formulaciones y todos los tiempos de exposición en cámara de niebla salina e intemperismo (ciclado). Fuente: Elaboración propia.

### Ángulo de fase

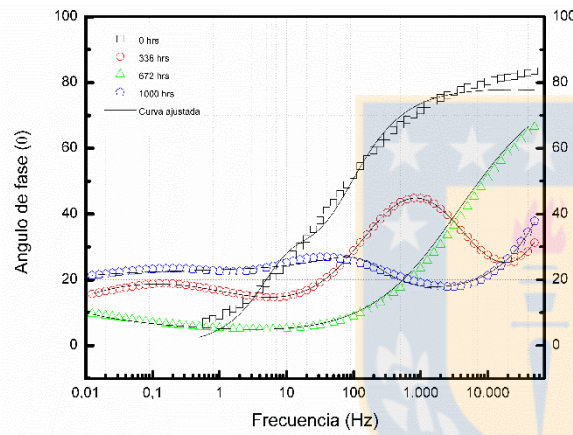




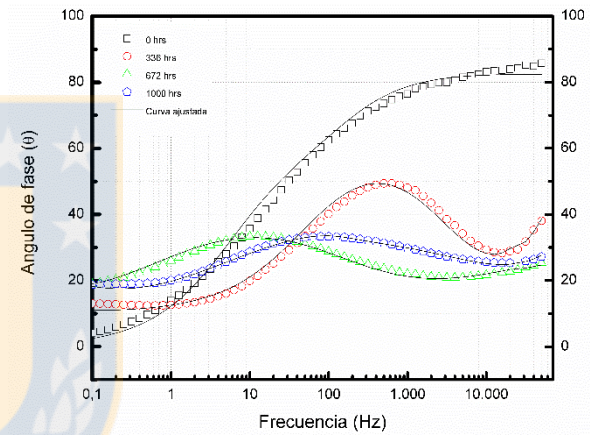
Epx-ZnO-NPs 1%



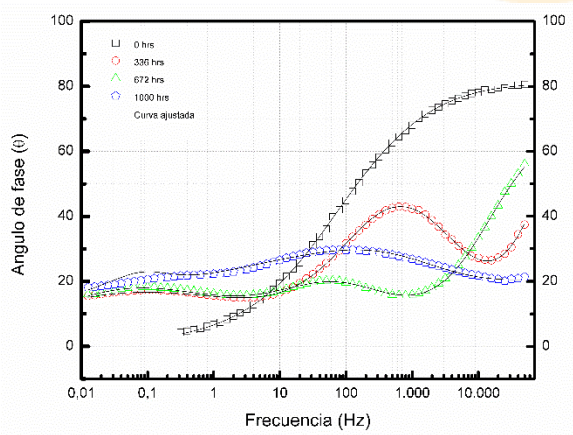
Epx-ZnO-NPs 3%



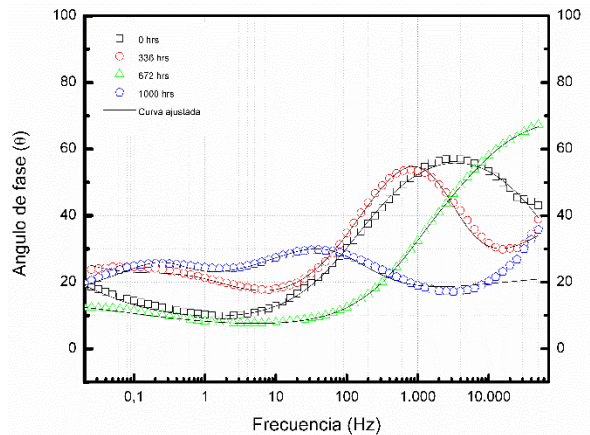
Epx-ZnO-NPs 5%



Epx-funct ZnO-NPs 1%



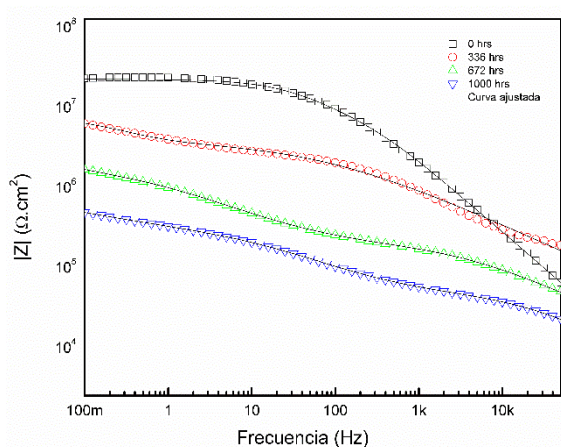
Epx-funct ZnO-NPs 3%



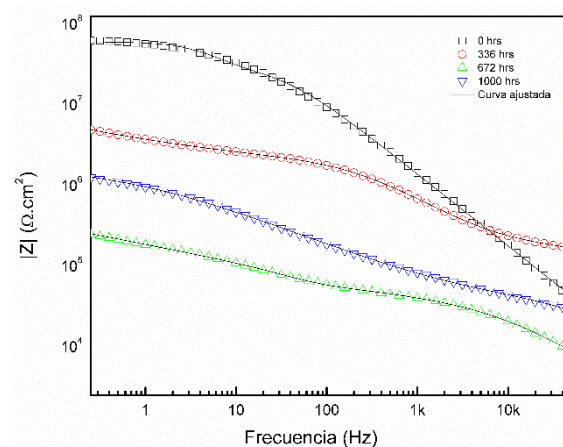
Epx-funct ZnO-NPs 5%



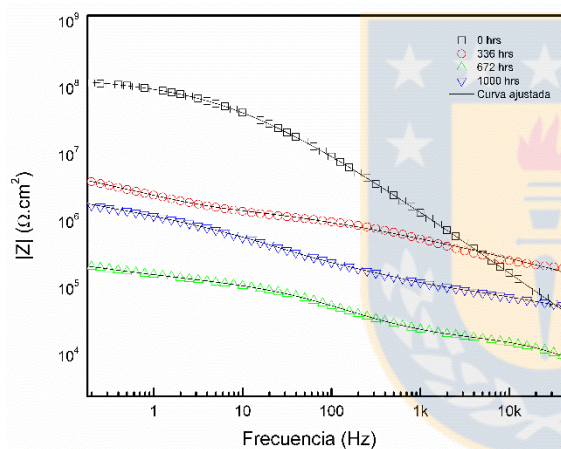
## Módulo de impedancia (Bode)



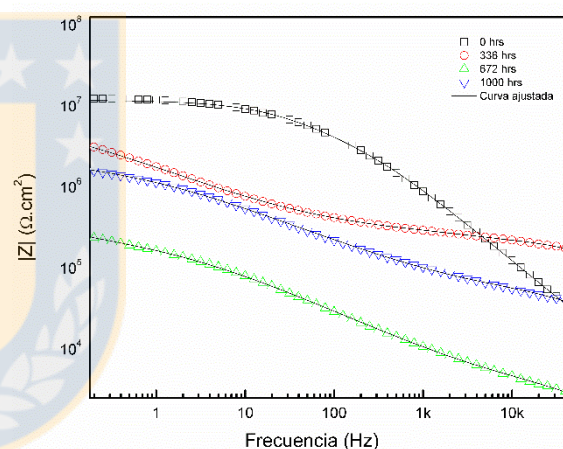
Blanco



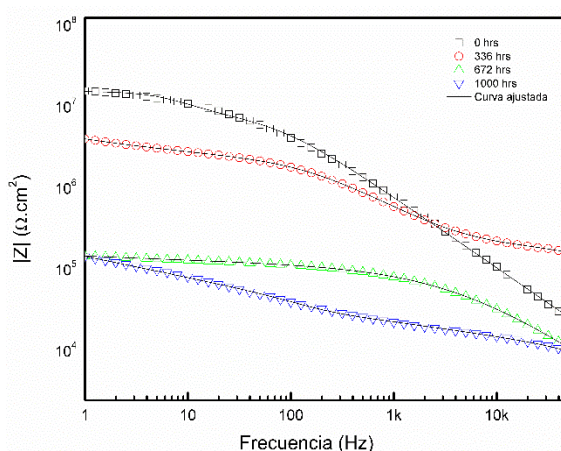
Epx-Tanino



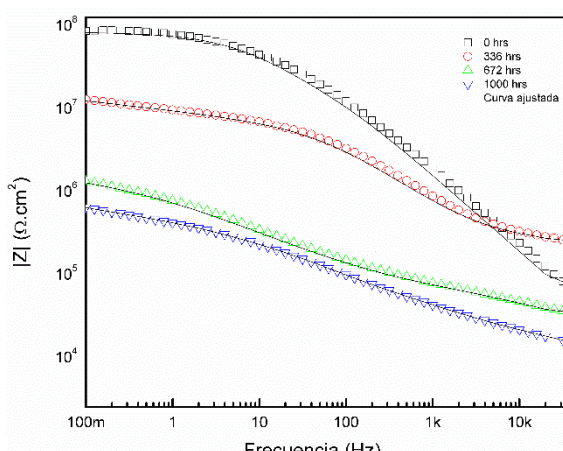
Epx-ZnO-NPs 1%



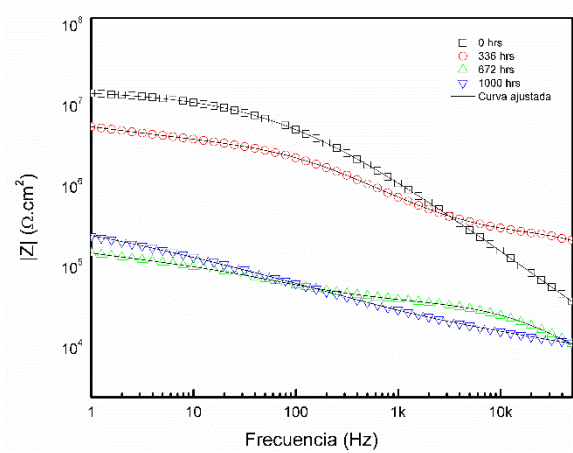
Epx-ZnO-NPs 3%



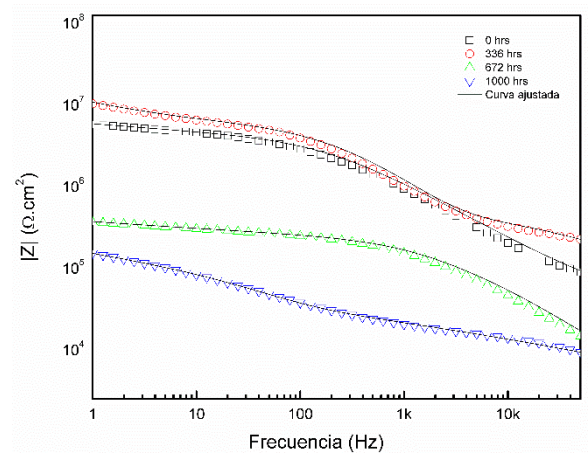
Epx-ZnO-NPs 5%



Epx-funct ZnO-NPs 1%

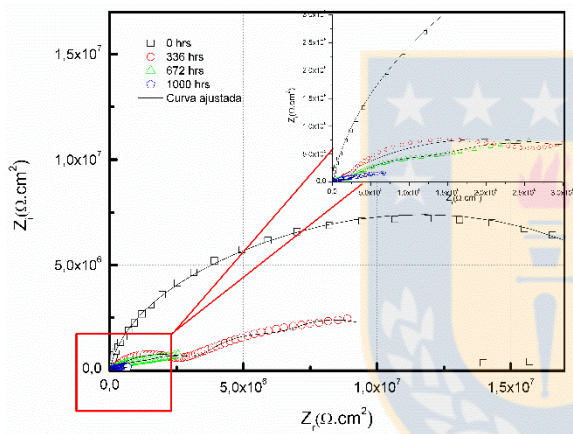


Epx-funct ZnO-NPs 3%

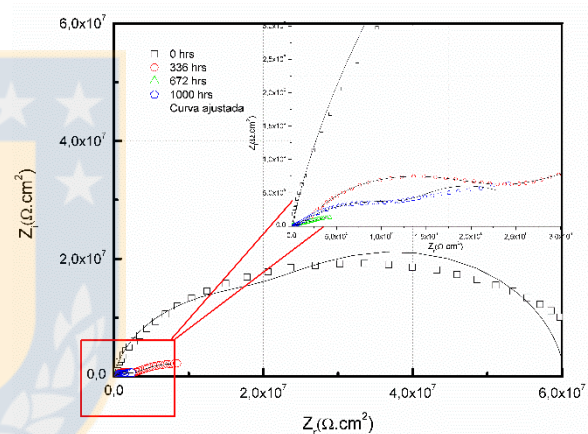


Epx-funct ZnO-NPs 5%

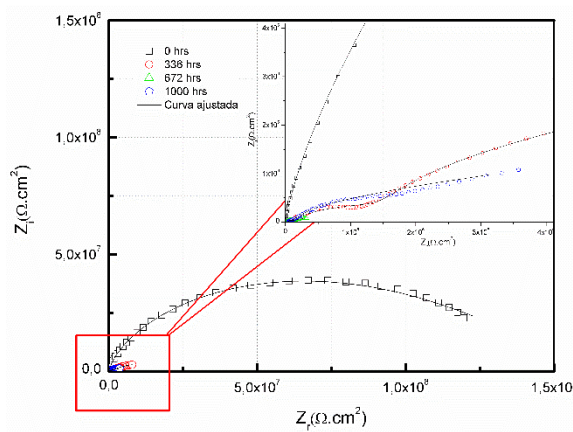
**Nyquist**



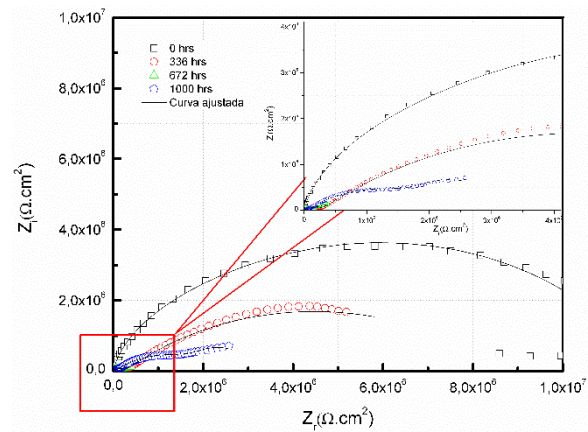
Blanco



Epx-Tanino

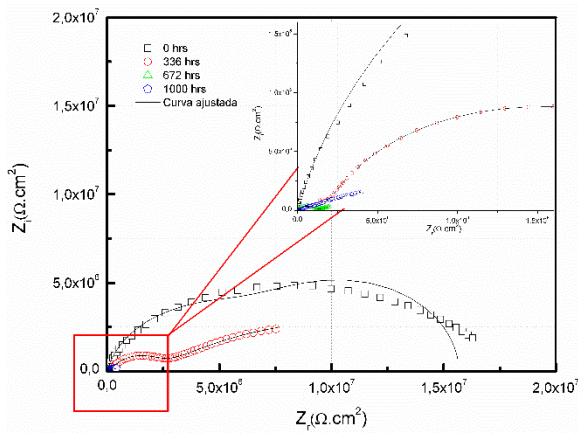


Epx-ZnO-NPs 1%

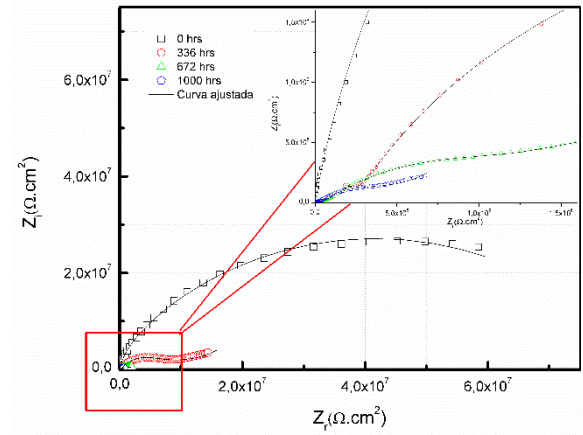


Epx-ZnO-NPs 3%

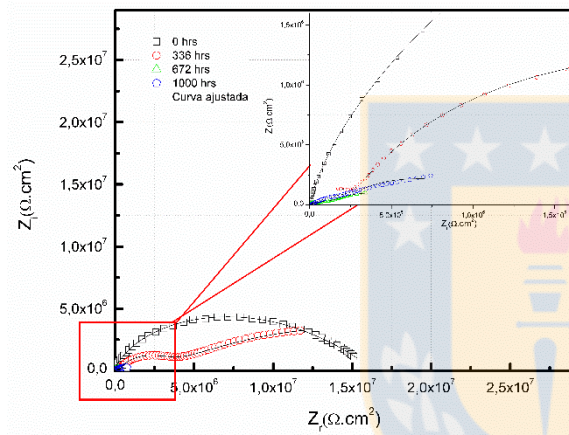




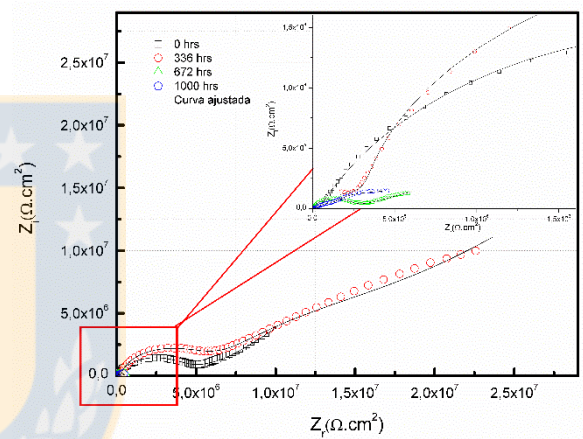
Epx-ZnO-NPs 5%



Epx-funct ZnO-NPs 1%



Epx-funct ZnO-NPs 3%



Epx-funct ZnO-NPs 5%