

Aplicación del quitosano en el diseño de recubrimientos protectores contra la corrosión

Fernández León Ana Karen, Ezeta Mejía Araceli, Cabrera Sierra Román, Corrales Luna Mónica,
Rangel Olivares Francisco Ricardo*

Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, UPALM, Ed. 7. Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07700, México

*Autor para correspondencia: ricranoli@live.com.mx

ORCID  ID: 0000-0003-0622-6177

Recibido:
30/mayo/2024

Aceptado:
20/agosto/2024

Palabras clave:
Quitosano,
nanocomposito,
recubrimiento-
anticorrosivo

Keywords:
Chitosan,
nanocomposite,
anticorrosive-coating

RESUMEN

Nanocompositos poliméricos de óxidos metálicos (MO) base quitosano (CTS) fueron sintetizados vía mezcla de soluciones para evaluar su desempeño como recubrimientos anticorrosivos en un acero comercial 1018 en solución de NaCl al 3.5%. Los análisis de DRX muestran que el CTS posee cierto grado de cristalinidad en su estructura. La incorporación de las nanopartículas (NPs) de los MO (SiO_2 , CeO_2 y TiO_2A) en la matriz polimérica fue confirmada mediante SEM y EDS. La interacción de las NPs con el CTS fue comprobada por FTIR. El desarrollo de los recubrimientos anticorrosivos consistió en la dispersión de los nanocompositos sintetizados en una resina alquídica (RA) para ser depositados en el acero y ser caracterizados electroquímicamente. Finalmente, por EIS y Tafel se observó que los recubrimientos elaborados con NPs de TiO_2A presentan las mejores propiedades anticorrosión en comparación a los sintetizados con SiO_2 , CeO_2 y CTS únicamente.

ABSTRACT

Chitosan (CTS)-based metal oxides (MO) polymeric nanocomposites were synthesized via solutions mixing to evaluate their performance as anticorrosive coatings on a commercial 1018 steel in 3.5% NaCl solution. XRD analyses show that CTS has a certain degree of crystallinity in its structure. The MO (SiO_2 , CeO_2 and TiO_2A) nanoparticles (NPs) incorporation into the polymer matrix was confirmed by SEM and EDS. The NPs interaction with the CTS was verified by FTIR. The development of anticorrosive coatings consisted in the dispersion of the synthesized nanocomposites in an alkyd resin (AR) to be deposited on the steel and characterized electrochemically. Finally, by EIS and Tafel it was observed that the coatings made with TiO_2A NPs present the best anti-corrosion properties compared to those synthesized with SiO_2 , CeO_2 and only CTS.

Introducción

El fenómeno de la corrosión representa un de grave problema para diversos sectores industriales, productivos, públicos y domésticos; ya que ocasiona el deterioro de metales y aleaciones, generando daños estructurales, baja funcionalidad de equipos y fallas de operación (Tiu y Advincula, 2015; Fontana, 2005)]; aunado a severas pérdidas económicas, así como potenciales riesgos a la salud y al medio ambiente (Restrepo *et al*, 2009; Fayomi *et al*, 2019).

Métodos de control y prevención para la corrosión bien establecidos, como el uso de inhibidores y recubrimientos anticorrosivos, han sido restringidos por las nuevas regulaciones ambientales, debido al alto contenido de sustancias tóxicas en su composición (Walter, 1986; Sorensen *et al*, 2009). Por este motivo, el uso de sustancias de carácter orgánico y de origen natural representan un mejor enfoque en el desarrollo de nuevos sistemas anticorrosivos; tal es el caso de algunos polímeros, como las poliacrilamidas, polianilinas, polisacáridos, etc. (Blayo *et al*, 2001; Guner *et al*, 2000; Khatoon y Ahmed, 2017); ya que poseen afinidad quelante en presencia de iones metálicos (Umoren y Eduokb, 2016), además de su bajo costo, estabilidad química y baja o nula toxicidad. Ejemplo de ellos, es el quitosano (CTS), un carbohidrato polimérico natural, que posee habilidades favorables en la formación de películas, cierta simplicidad en su funcionalización química, así como elevada adherencia en metales, debido, a la gran cantidad de sitios activos presentes en su estructura molecular (Figura 1), tales como, grupos amino e hidroxilo, los cuales forman enlaces covalentes coordinados con los orbitales parcialmente desocupados o vacíos del hierro, obteniéndose películas fuertemente enlazadas a la superficie metálica y por tanto, una barrera protectora contra la corrosión (Carneiro *et al*, 2015; Umoren y Eduokb, 2016; Ashassi-Sorkhabi y Kazempour, 2020).

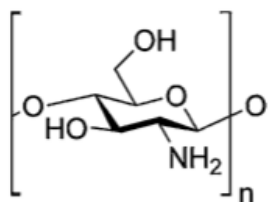


Figura 1. Estructura molecular del quitosano.

El CTS puede obtenerse mediante la desacetilación parcial de la quitina, la cual es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza junto con la celulosa (Umoren *et al*, 2013).

Por otro lado, se ha reportado que la formulación de nanocompositos poliméricos resulta una buena aproximación en la mejora de propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los polímeros, tales como; efecto barrera, baja porosidad, mayor adherencia, auto sanativas, superhidrofobicidad, etc., mediante la incorporación de nanopartículas (NPs) de sustancias inorgánicas, como óxidos metálicos (MO), en matrices poliméricas, debido al efecto sinérgico entre sus componentes orgánicos e inorgánicos (Deshpande *et al*, 2014; Eftekhari, 2010). De este modo, se ha demostrado que el SiO₂ y el CeO₂ pueden ser utilizados para reforzar recubrimientos anticorrosión, debido a su alta resistencia a la oxidación y a la descomposición térmica (Vasconcelos *et al*, 2000; Nazeri *et al*, 1997). Similarmente, el TiO₂ en fase anatasa y rutilo es comúnmente utilizado como aditivo en pinturas, ya que a manera de NPs infiere mejoras en las propiedades barrera de los recubrimientos (Radhakrishnan *et al*, 2009).

Así, el objetivo de este trabajo fue sintetizar nanocompositos poliméricos base CTS (SiO₂/CTS, CeO₂/CTS y TiO₂/CTS) para evaluar y comparar su desempeño como recubrimientos anticorrosivos. Los nanocompositos fueron sintetizados vía mezcla de soluciones y caracterizados por Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersa (SEM-EDS por sus siglas en inglés) para analizar su composición, morfología y estructura. Los recubrimientos fueron elaborados mediante la dispersión de los nanocompositos sintetizados y el CTS en una resina alquídica (RA) comercial y depositados mecánicamente sobre la superficie del acero, utilizando un aplicador de película micrométrica. La resistencia a la corrosión de los recubrimientos fue evaluada por técnicas electroquímicas como; Polarización lineal (curvas de Tafel) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) en una solución de NaCl al 3.5 %m/m como electrolito soporte.

Metodología

Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados fueron grado reactivo analítico (ACS) o de alta pureza y fueron adquiridos por Sigma Aldrich. Quitosano de bajo peso molecular en polvo ACS. Sílica amorfa (SiO₂), ceria IV (CeO₂) y titanía fase anatasa (TiO₂) con tamaño promedio de nanopartícula de 7.42, 22.23 y 12.97 nm., respectivamente. El ácido acético glacial ACS fue adquirido por FERMONT México.

Como sustrato metálico se utilizó un acero de bajo carbono 1018, con la siguiente composición química en porcentaje peso: 0.18 % C, 0.6-0.9 % Mn, 0.04 % P, 0.05 % S y el resto Fe. La superficie de las muestras fue pulida mecánicamente con papel de carburo de silicio de distinto grano (320, 400 y 600), hasta obtener una superficie homogénea. Después, se lavaron y desengrasaron las muestras con isopropanol para posteriormente dejarlas secar por 24 horas a temperatura ambiente.

Síntesis de los nanocompositos SiO₂, CeO₂ y TiO₂ base CTS por mezcla de soluciones

Mediante agitación magnética (ver figura 2), se dispersó CTS en una solución de ácido acético al 5%, en una relación de 0.5%*m/m* (solución a). Simultáneamente, mediante sonicación, también se dispersó el óxido metálico a emplear (SiO₂, CeO₂ y TiO₂) en solución de ácido acético, en una relación de 0.25%*v/v* por 45 min (solución b).

Posteriormente, ambas soluciones fueron mezcladas a temperatura ambiente por agitación magnética durante 8 h, hasta formar una solución homogénea (solución c) (Mittal, 2015).

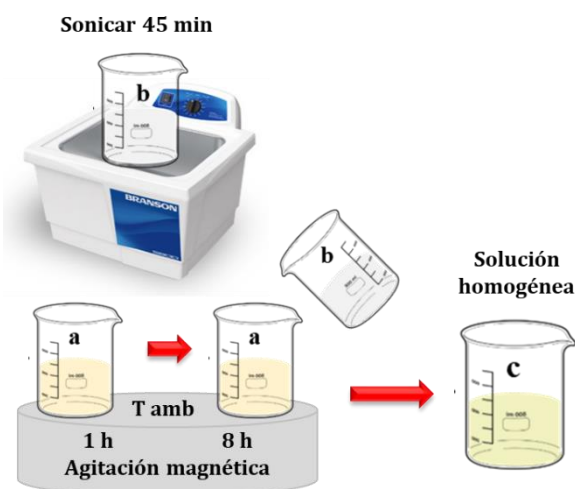


Figura 2. Representación esquemática de la síntesis de nanocompositos SiO₂, CeO₂ y TiO₂ base CTS vía mezcla de soluciones.

Desarrollo de los recubrimientos

El CTS y los nanocompositos SiO₂/CTS, CeO₂/CTS y TiO₂/CTS fueron mezclados con una RA, empleando intensa agitación, hasta formar una mezcla homogénea. Los recubrimientos fueron elaborados con una relación de 0.5%*m/m* de polímero/nanocomposito con respecto a la cantidad de resina empleada, siendo designados como: RCTS, RSCTS, RCCTS y RTCTS, respectivamente.

El depósito de los recubrimientos en las muestras metálicas se realizó usando un aplicador comercial de película micrométrica Elcometer 3570/1, para obtener recubrimientos reproducibles y uniformes con un espesor de película húmeda de 30 μm .

Caracterización físico-química

Los espectros de infrarrojo (FT-IR) se obtuvieron en el intervalo espectral de 4000-500 cm^{-1} en un Espectrómetro de IR PERKIN ELMER FTIR 2000. Los patrones de difracción (XRD) fueron medidos en un intervalo de $2\theta = 10^\circ$ a 100° con incrementos de 0.02° , utilizando un difractómetro de rayos X D8 Focus Bruker con radiación $\text{CuK}\alpha$. El estudio de la morfología y el análisis micro elemental de las muestras se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de alta resolución JEOL JSM 7800F, equipado con un detector EDS EDAX.

Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica de los materiales se utilizó una celda típica de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo las muestras de acero recubiertas con CTS y nanocompositos (SiO₂/CTS, CeO₂/CTS y TiO₂/CTS), así como el acero sin recubrir, con área expuesta de 3.142 cm^2 ; como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y un electrodo de calomel saturado (SCE, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) como electrodo de referencia. El medio corrosivo fue una solución de NaCl al 3.5%. Previo a la evaluación electroquímica se midieron los potenciales a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés). Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potencióstato/galvanostato Autolab/PGSTAT302N acoplado a una PC, software NOVA 2.0.

Polarización lineal

Las curvas de polarización se realizaron en un intervalo de potencial de ± 250 mV con respecto al OCP a una velocidad de barrido de 0.00166 V s^{-1} . Posteriormente, se obtuvieron parámetros electroquímicos, tales como: corriente y potencial de corrosión (i_{corr} y E_{corr}), así como la pendiente anódica (β_A) y catódica (β_C), mediante el método de extrapolación de curvas Tafel, para calcular la cinética de corrosión (CR), como se muestra en la ecuación 1:

$$CR = \frac{i_{\text{corr}} \cdot K \cdot EW}{\rho} \quad (1)$$

dónde i_{corr} es el valor de la corriente de corrosión de la muestra evaluada, K es una constante que define las unidades de 0.1288 $\text{mils } \mu\text{A}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ year}^{-1}$ [=] *mpy*, EW es el peso equivalente promedio del acero, 27.92 g eq^{-1} , y ρ representa su densidad, 7.86 g cm^{-3} .

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las mediciones de impedancia se realizaron con una perturbación de ± 10 mV, a un barrido de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz con 10 puntos por década. Para la obtención de resultados se utilizó el software FRA (Frequency Response Analyzer System). La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando el software ZSimpWin 3.22 y circuitos equivalentes.

La eficiencia de inhibición $\eta(\%)$ fue calculada conforme a la ecuación 2:

$$\eta(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (2)$$

dónde R_{ct} y R_{ct}^0 representan la Resistencia a la transferencia de carga de la muestra recubierta y sin recubrir, respectivamente.

Resultados y discusión

Estudio por difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3, se muestran los patrones de DRX del CTS,

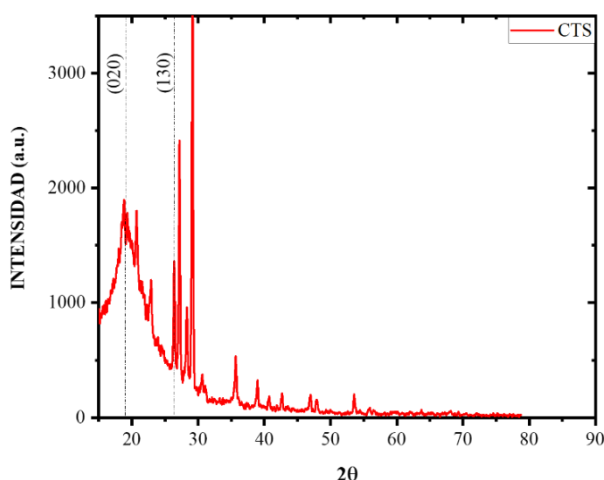


Figura 3. Patrones de DRX del CTS.

los cuales exhiben dos picos distintivos en las posiciones angulares $2\theta = 19^\circ$ y 26° , correspondientes a los planos (020) y (130), respectivamente, asociados a la naturaleza semicristalina del polímero (Marguerite, 2006; Aimoli *et al*, 2006).

Estudio por espectroscopia FTIR

En la Figura 4 se muestran los modos vibracionales de FTIR para el CTS y los correspondientes nanocompositos. Las bandas características del CTS (Figura 4-a) se describen a continuación:

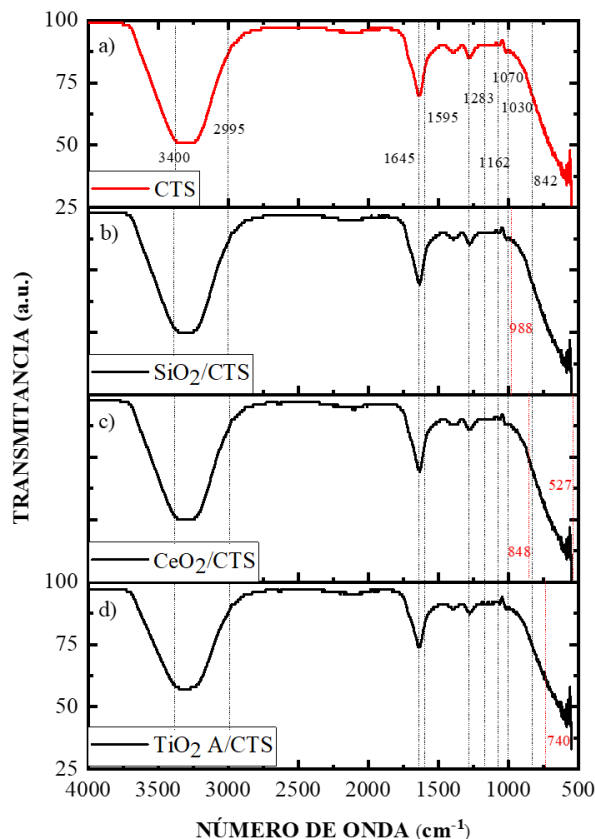


Figura 4. Espectros de FTIR para a) CTS y nanocompositos de b) SiO₂/CTS, c) CeO₂/CTS y d) TiO₂/CTS.

En 3400 cm^{-1} aparecen los estiramientos vibracionales de los grupos OH-. La deformación simétrica de los grupos CH₃ aparece en 1387 cm^{-1} y en 2925 cm^{-1} , de forma discreta, se muestra el estiramiento del enlace C-H, el cual se traslapa con el ancho pico exhibido en 3400 cm^{-1} . Las bandas en 1645 , 1595 y 1283 cm^{-1} corresponden a la flexión de los enlaces N-H de los grupos amino y las bandas en 1070 y 1030 cm^{-1} pertenecen al estiramiento del enlace C-O del quitosano. Finalmente, en 1162 y 842 cm^{-1} puede observarse la vibración asociada a los grupos sacáridos -C-O-C- (Pawlak y Mucha, 2003; Kumirska *et al*, 2010; Gebhardt *et al*, 2012).

Para el caso de los espectros FTIR de los nanocompositos SiO₂/CTS, CeO₂/CTS y TiO₂/CTS (Figuras 4-b, 4-c y 4-d, respectivamente), estos se ven dominados por las bandas características del CTS mostradas en la Figura 4-a, ya que no se observan cambios significativos en el desplazamiento de las bandas típicas, lo cual se atribuye a la baja concentración de las NP de MO empleadas en la elaboración de cada nanocomposito.

Por otro lado, las bandas relacionadas a los estiramientos asimétricos de los enlaces Si-O-Si, Ce-O y Ti-O-Ti, mencionadas anteriormente, se ven traslapadas por una banda que se extiende en un número de onda desde 850 cm^{-1} hasta el final de cada espectro. Dicha banda, se asocia a la interacción existente entre la estructura del CTS y las NPs de sílica, ceria y titanio (Cordero *et al*, 2013).

Estudio morfológico del CTS y nanocompositos por SEM y EDS

En la figura 5 se muestran las micrográficas del CTS obtenidas a 10,000 (5-a) y 100,000 (5-b) aumentos.

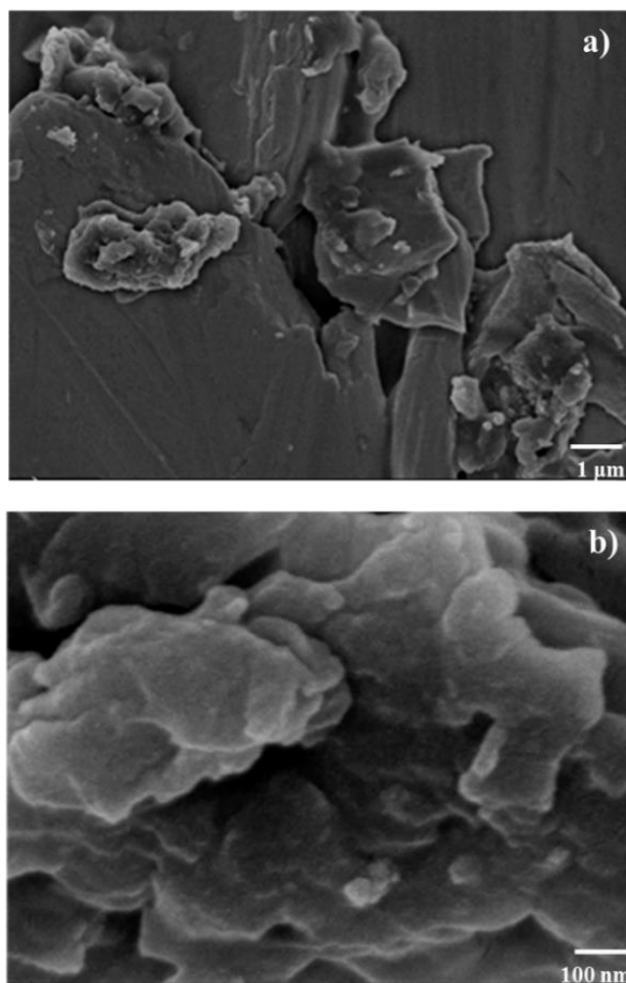


Figura 5. Micrográficas de CTS obtenidas por SEM: a) 10,000 y b) 100,000 aumentos.

De manera general, puede observarse que el CTS presenta una superficie lisa, a pesar de la estructura reticulada y porosa característica del polímero (Trimukhe *et al*, 2008).

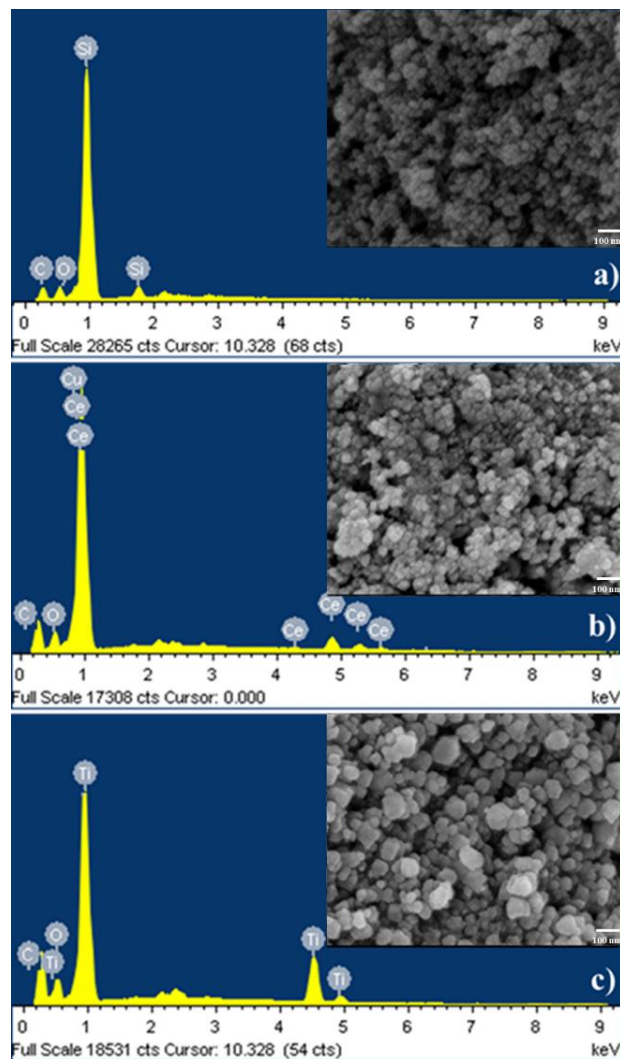


Figura 6. Espectros EDS y Micrográficas obtenidas a 100,000 aumentos de los nanocompositos: a) SiO_2/CTS , b) CeO_2/CTS y c) TiO_2/CTS .

La figura 6 muestra micrográficas obtenidas a 100,000 aumentos y el análisis EDS de los nanocompositos SiO_2/CTS , CeO_2/CTS y TiO_2/CTS (Figura 6-a, 6-b y 6-c). En dichas micrográficas, puede observarse que los nanocompositos exhiben una morfología granular uniforme, atribuida a la dispersión homogénea de las NPs dentro de la red del polímero. Lo anterior puede corroborarse por los espectros EDS obtenidos para cada caso, donde se evidencia la presencia de cada elemento (Si, Ce y Ti) en las muestras analizadas.

Polarización lineal: Curvas Tafel

En la figura 7 se muestran las curvas de polarización de Tafel para los recubrimientos RCTS, RSCTS, RCCTS, RTCTS y la muestra de acero sin recubrir.

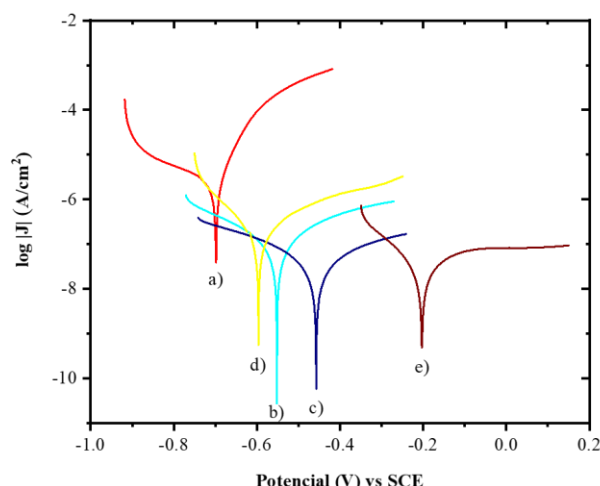


Figura 7. Curvas de Tafel obtenidas para los sistemas: a) Acero 1018 sin recubrir (■), b) RCTS (■), c) RSCTS (■), d) RCCTS (■) y e) RTCTS (■).

En dicha figura se observa que las curvas de polarización para los recubrimientos a base de nanocompuestos muestran ligeros desplazamientos en direcciones positivas de potencial (E_{corr}) y menores magnitudes de corriente (i_{corr}) con respecto a la muestra de acero sin recubrir (Figura 6-a), lo cual, indica la presencia de una barrera entre el sustrato metálico y el medio corrosivo. De la misma manera, las variaciones observadas en las pendientes anódicas (β_A) y catódicas (β_C) de los recubrimientos indican un mejor control de las reacciones electroquímicas asociadas al fenómeno de la corrosión (Balaji y Sethuraman, 2017).

Tabla 1. Parametros de Tafel obtenidos para acero 1018 sin recubrir y recubrimientos anticorrosivos base CTS.

Muestras	Parámetros TAFEL				
	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	β_A (V dec ⁻¹)	β_C (V dec ⁻¹)	CR (mpy)
Acero 1018	-0.698	2.418	0.515	0.060	1.102
RCTS	-0.552	0.185	0.233	0.252	0.085
RSCTS	-0.457	0.154	0.335	0.388	0.071
RCCTS	-0.624	0.152	0.107	0.182	0.070
RTCTS	-0.203	0.024	0.099	0.160	0.011

Los parámetros electroquímicos mostrados en la tabla 1, tales como: E_{corr} , i_{corr} , β_A y β_C , fueron obtenidos por el método de extrapolación de curvas Tafel, mientras que la CR fue calculada conforme a la ecuación 1.

De acuerdo a los parámetros mostrados en la tabla 1, los valores de E_{corr} para los recubrimientos formulados, exhiben desplazamientos hacia valores positivos con respecto a la muestra de acero sin recubrir (-0.698 V), siendo el sistema RTCTS el que muestra el valor más noble de potencial (-0.203 V), seguido por RSCTS (-0.457 V), RCTS (-0.552 V) y RCCTS (-0.624 V), lo cual puede interpretarse como un mejor control de las reacciones anódicas y catódicas de cada sistema.

Lo anterior se confirma por la disminución de los valores en las pendientes anódicas β_A y catódicas β_C para el caso de los recubrimientos, es decir, los sistemas anticorrosión estudiados presentan un control mixto en las curvas de Tafel obtenidas.

Por otro lado, se puede observar una clara disminución en los valores de i_{corr} para los recubrimientos en comparación al acero sin recubrir (2.418 $\mu A cm^{-2}$), lo cual sugiere buenas propiedades barrera de los materiales sintetizados al impedir la libre difusión de iones (Alam *et al*, 2013). De este modo, el recubrimiento RTCTS es el que presenta las mejores propiedades anticorrosivas de todos los sistemas estudiados, ya que posee el valor más bajo de i_{corr} (0.024 $\mu A cm^{-2}$), seguido por RCCTS (0.152 $\mu A cm^{-2}$), RSCTS (0.154 $\mu A cm^{-2}$) y RCTS (0.185 $\mu A cm^{-2}$).

De manera similar, el acero sin recubrir es el que presenta la mayor velocidad de corrosión CR (1.102 mpy), ya que ésta actúa como función de la i_{corr} , y por tanto, decrece en presencia de los recubrimientos, siendo así RTCTS el recubrimiento que muestra la menor CR, 0.011 mpy, lo cual es congruente con los parámetros descritos anteriormente.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 8 se muestran los diagramas de Nyquist para la muestra de acero 1018 sin recubrir y los recubrimientos de RCTS, RSCTS, RCCTS y RTCTS.

En los diagramas de Nyquist, se observan variaciones importantes en los gráficos de impedancia, principalmente para los diferentes recubrimientos elaborados con nanocompuestos.

En el caso del acero sin recubrir, es evidente la formación de un semicírculo en todo el intervalo de frecuencias, con los menores valores de impedancia (Figura 8-a), indicando un comportamiento activo en la oxidación.

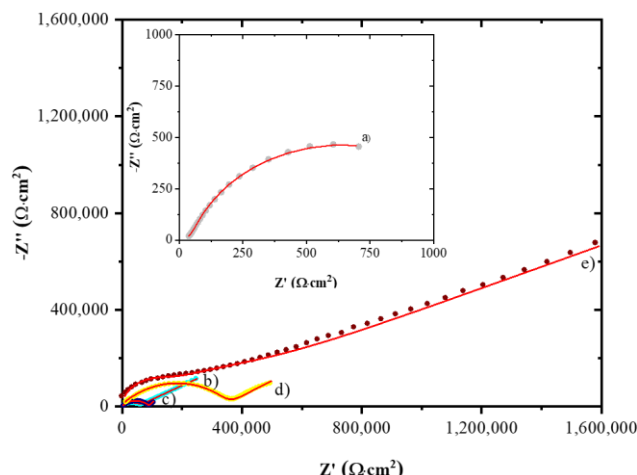


Figura 8. Diagramas de Nyquist obtenidos para los sistemas: a) Acero 1018 sin recubrir (■), b) RCTS (■), c) RSCTS (■), d) RCCTS (■) y e) RTCTS (■).

Por el contrario, las muestras recubiertas con CTS y NPs de MO, presentan los valores de impedancia más altos, observándose un comportamiento capacitivo en altas frecuencias, asociado con las propiedades anticorrosión de cada material; es decir, entre mayor sean las magnitudes de impedancia, se incrementa la protección del acero. De lo anterior, el recubrimiento RTCTS ofrece la mayor protección hacia el acero en contacto con el medio de NaCl 3.5 %.

Por otro lado, en todos los recubrimientos se presenta la contribución de otra constante de tiempo en la región de frecuencias intermedias a bajas, lo cual está asociado a diferentes fenómenos, como un proceso difusional a bajas frecuencias en la interface metal/recubrimiento (Grgur *et al*, 2006). Esta contribución podría deberse principalmente a la difusión del oxígeno y/o iones corrosivos, principalmente los iones cloruro.

Para analizar los diagramas de impedancia, se utilizaron los circuitos equivalentes mostrados en la figura 9, donde R_s , representa la resistencia de la solución, Q_{rec} y R_{poro} representan la capacitancia y la resistencia de poro del recubrimiento, excepto para el acero; en este caso, se podría considerar la formación de óxidos de hierro. El elemento de Q_{dl} es la capacitancia de la doble capa de la superficie del metal y R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga del metal.

También, en la figura 9-b se presenta un tercer arreglo de elemento de fase constante Q_{dif} y una resistencia R_{dif} , asociado a un proceso difusional a través de la interface metal/recubrimiento.

El elemento de fase constante (CPE) se utiliza para compensar la variación del comportamiento capacitivo no homogéneo y se expresa en función de la impedancia (ecuación 3):

$$Z(CPE) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (3)$$

donde Y_0 y n representan parámetros del CPE, ω es la frecuencia angular (in rad s^{-1}) y j es el número imaginario $j^2 = -1$.

De acuerdo a los valores de n , el CPE puede representar una resistencia ($Z(CPE) = R$, $n = 0$), una capacitancia ($Z(CPE) = R$, $n = 1$), inductancia ($Z(CPE) = R$, $n = -1$) o impedancia Warburg para $n = 0.5$ (Mansfeld, 1981).

El valor de Y_0 puede relacionarse con la capacitancia del recubrimiento C_{rec} mediante la ecuación 4:

$$C_{rec} = Y_0(\omega^n \cdot m)^{n-1} \quad (4)$$

donde $\omega^n \cdot m$ es la frecuencia angular a la cual la impedancia imaginaria Z'' es máxima.

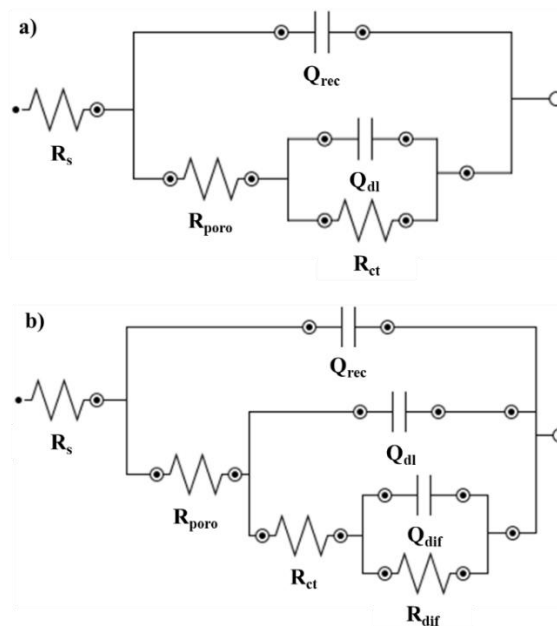


Figura 9. Circuitos equivalentes para los sistemas de: a) Acero 1018 sin recubrir y b) recubrimientos base CTS.

Los ajustes realizados a los diagramas de Nyquist para el acero sin recubrir y los recubrimientos base CTS, se representan por una línea continua roja en la Figura 8, mostrando un ajuste adecuado para todos los gráficos experimentales de impedancia, ya que los valores de χ^2 oscilan en el orden de 10^{-4} o menores. Los parámetros obtenidos del simulado, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parametros de EIS obtenidos para acero 1018 sin recubrir y recubrimientos anticorrosivos base CTS.

Muestras	Parámetros EIS										
	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{rec} (F cm^{-2})	n	R_{poro} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} (F cm^{-2})	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dif} (F cm^{-2})	n_{dif}	R_{dif} ($\Omega \text{ cm}^2$)	η (%)
Acero 1018	0.01	1.34×10^{-3}	0.80	70.54	1.72×10^{-3}	0.81	1143	-	-	-	-
RCTS	0.036	4.54×10^{-8}	0.61	3.45×10^4	7.20×10^{-11}	1.00	5.95×10^4	7.48×10^{-6}	0.56	2.46×10^5	98.08
RSCTS	0.01	2.54×10^{-10}	1.00	4.68×10^4	5.60×10^{-8}	0.63	8.84×10^4	2.33×10^{-5}	0.66	1.03×10^5	98.71
RCCTS	0.03	3.25×10^{-10}	0.96	5.08×10^4	2.53×10^{-8}	0.62	3.62×10^5	9.45×10^{-6}	0.64	4.93×10^5	99.68
RTCTS	0.06	3.44×10^{-10}	1.00	2.13×10^5	5.48×10^{-7}	0.29	4.08×10^5	2.15×10^{-9}	0.76	7.19×10^5	99.72

De los valores mostrados en la tabla 2, cabe mencionar, que la medición de los parámetros de R_{poro} y Q_{rec} es de suma importancia para cada sistema, ya que ambos están relacionados con las características superficiales del recubrimiento. Como se puede observar en los valores de R_{poro} , éste se incrementa en los recubrimientos base CTS en relación al acero sin recubrir, debido, a que los recubrimientos aplicados sobre las muestras metálicas representan una barrera que impide la libre corrosión del sustrato. En este caso, el recubrimiento RTCTS es el que exhibe una mayor resistencia de poro ($2.13 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$) seguido por los de RCCTS ($5.08 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$) y RSCTS ($4.68 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$), siendo el sistema RCTS el que presenta la menor R_{poro} de los recubrimientos evaluados con un valor de $3.45 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$. Cabe mencionar que el acero sin recubrir es el que presenta una menor resistencia ($70.54 \Omega \text{ cm}^2$), debido a la formación de compuestos de hierro en su superficie, ya que no existe una barrera con el medio corrosivo.

La resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) se asocia a la cinética de las reacciones electroquímicas en las interfases metal-recubrimiento-electrolito. Conforme a los resultados mostrados en la Tabla 2, todos los sistemas anticorrosión incrementan varios ordenes sus valores de R_{ct} en comparación con el acero sin recubrir ($1143 \Omega \text{ cm}^2$), lo cual, refleja las propiedades protectoras de los recubrimientos. De esta manera, el sistema RTCTS es el que presenta la mayor resistencia a la transferencia de carga ($4.08 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$), seguido de los sistemas RCCTS ($3.62 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$), RSCTS ($8.84 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$) y RCTS ($5.95 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$). Lo anterior se corrobora con los valores obtenidos para la capacitancia de la doble capa (Q_{dl}), ya que todos los sistemas anticorrosión presentan bajos valores de Q_{dl} , lo cual indica la baja transferencia de especies en la interfase. En otra instancia, los valores de Q_{rec} reflejan que el material sin recubrir muestra mayor tendencia a la absorción del electrolito ($1.34 \times 10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$) en comparación con los sistemas anticorrosivos, indicando ser materiales con baja tendencia a la absorción del electrolito.

Por otro lado, el parámetro difusional R_{dif} , se relaciona a la capacidad del recubrimiento para impedir la libre difusión de iones entre la superficie del metal y el electrolito, lo cual, del mismo modo que las otras resistencias (R_{poro} y R_{ct}), está relacionado a las propiedades barrera del material. De este modo, una vez más el recubrimiento RTCTS es el que presenta la mayor resistencia a la difusión ($7.19 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$), seguido de RCCTS ($4.93 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$), RCTS ($2.46 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$) y RSCTS ($1.03 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$).

También se determinó la eficiencia de inhibición $\eta(\%)$ de los recubrimientos con base en la ecuación (2). Las altas eficiencias obtenidas soportan un buen desempeño anticorrosión de los recubrimientos formulados, siendo el sistema RTCTS el más eficiente (99.72%), precedido por RCCTS (99.68%), RSCTS (98.71%) y finalmente, RCTS (98.08%).

Mecanismo anticorrosivo de los recubrimientos

Con base en literatura (Hefni *et al*, 2016; Wonnice *et al*, 2021), el principal mecanismo de protección contra la corrosión de sistemas a base de moléculas orgánicas, como es el CTS, ocurre a través de la interacción de heteroátomos de oxígeno y nitrógeno, presentes en la estructura del polímero, con los orbitales vacantes del Fe, mediante la absorción de grupos hidroxilo en la superficie del sustrato metálico. Por otra parte, los grupos amino junto con los sitios activos de recubrimiento NPs-CTS, inducen una fuerte interacción en la interface metal-recubrimiento con los iones difusos del electrolito y la carga superficial del metal en los sitios catódicos, protegiendo los daños superficiales.

Así, las propiedades barrera de los recubrimientos estudiados, se deben al efecto sinérgico existente entre sus componentes, CTs / NPs / RA (Figura 10).

Ya que el CTS contribuye junto con la RA en la formación de una película barrera uniforme, fuertemente enlazada a la superficie del acero, debido a la elevada adhesión que presenta en superficies metálicas (Carneiro *et al*, 2015).

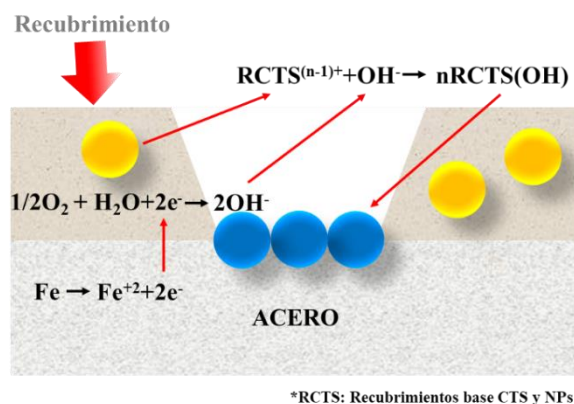


Figura 10. Representación esquemática del mecanismo anticorrosivo de los recubrimientos base CTS.

Por otra parte, la incorporación de NPs de MO en la matriz del polímero, inhibe la permeación del electrolito en la interface metal-recubrimiento, mejorando la eficiencia de protección contra la corrosión del material, así como su adhesión al sustrato, ya que se sabe, que el uso de aditivos a escala nanométrica mejoran las propiedades barrera de los polímeros al disminuir su porosidad (Sun *et al*, 2007).

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo, puede afirmarse que los todos recubrimientos elaborados presentan buenas propiedades anticorrosión, aunque destaca el desempeño de los recubrimientos elaborados con NPs de TiO₂, ya que de acuerdo a los parámetros Tafel y EIS, el recubrimiento RTCTS presenta la menor cinética de corrosión, CR (0.011 mpy), así como la eficiencia de protección (η) más elevada (99.72%).

Por lo anterior, puede sugerirse el uso de nanopartículas de titania, fase anatasa (TiO₂), para la elaboración de recubrimientos, ya que el sistema RTCTS (TiO₂A-CTS/RA) presenta las mejores propiedades anticorrosión de todos los sistemas estudiados, ya que exhibe un comportamiento constante en las diferentes evaluaciones electroquímicas, mostrando resultados eficientes para todas las pruebas de corrosión realizadas.

Las propiedades anticorrosión exhibidas por los recubrimientos elaborados en este trabajo se atribuyen a los materiales empleados en su formulación y al método de síntesis utilizado.

Conclusiones

Se logró sintetizar nanocompositos base CTS con MO (SiO₂, CeO₂ y TiO₂) vía mezcla de soluciones. Los resultados obtenidos por DRX confirman cierto grado de cristalinidad en la estructura del CTS.

Los análisis por DRX y FTIR, confirmaron la incorporación de las NPs de MO en la matriz polimérica, debido a las interacciones de estas con las macromoléculas del polímero, lo cual se ve reflejado en los cambios observados en los espectros y difractogramas.

Las micrografías obtenidas por SEM y EDS confirmaron la incorporación de las NPs en el CTS, mostrando una distribución granular uniforme de los MO en la red polimérica, lo que contribuyó al desempeño homogéneo de las propiedades anticorrosión de los recubrimientos.

La caracterización electroquímica de los sistemas anticorrosivos base CTS mediante curvas de polarización Tafel y EIS, demostró que todos los recubrimientos presentan buenas propiedades anticorrosivas, sin embargo, el recubrimiento elaborado con NPs de TiO₂ (RTCTS) es el que presenta la menor cinética de corrosión y la eficiencia de protección más elevada.

Perspectivas

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se propone como estrategia para la formulación de recubrimientos anticorrosivos futuros, el uso de resinas alquídicas como medio dispersante y como ruta de síntesis alternativa la polimerización por mezcla de soluciones para la elaboración de nanocompositos poliméricos base CTS, reforzados con óxidos metálicos, con la finalidad de obtener síntesis exitosas en menores tiempos y mejores eficiencias de protección contra la corrosión.

Agradecimientos

A. Ezeta-Mejía, R. Cabrera-Sierra y M. Corrales-Luna agradecen al SNI por la distinción de su membresía y el estipendio recibido. FR Rangel-Olivares al CONAHCyT (México) por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado. Todos los autores agradecen al IPN-ESIQIE el constante apoyo académico brindado.

Referencias

- Aimoli C. G., Torres M. A., Beppu M. M. (2006). Investigations into the early stages of in vitro calcification on chitosan films. *Mater. Sci Eng., C* 26, 78-86.
- Alam A., Sherif S.M., and Al-Zahrani S.M. (2013). Fabrication of various epoxy coatings for offshore applications and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3121-3131.

- Ashassi-Sorkhabi H., and Kazempour A. (2020). Chitosan, its derivatives and composites with superior potenciales for the corrosion protection of steel alloys: A comprehensive review. *Carbohydr. Polym.*, 237, 116110.
- Balaji J., and Sethuraman M.G. (2017). Chitosan-doped-hybrid/TiO₂ nanocomposite based sol-gel coating for the corrosion resistance of aluminum metal in 3.5% NaCl medium. *Int. J. Biol. Macromol.*, 104(part B), 1730-1739.
- Blayo A., Gandini A., and Le Nest J.F. (2001). Chemical and rheological characterizations of some vegetable Oils derivatives commonly used in printing inks. *Ind. Crops Prod.*, 14(2), 155-167.
- Carneiro J., Tedim J., and Fe M. G. S. (2015). Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review. *Prog. Org. Coat.*, 89, 348-356.
- Cordero-Arias L., Cabanas-Polo S., Gao H., Gilabert J., Sanchez E., Roether J. A., Schubert D. W., Virtanen S., and Boccaccini A. R. (2013). Electrophoretic deposition of nanostructured-TiO₂/chitosan composite coatings on stainless steel. *RSC Adv.*, 3, 11247-11254.
- Deshpande P. P., Jadhav N. G., Gelling V. J., and Sazou D. (2014). Conducting polymers for corrosion protection: a review. *J. Coat. Technol. Res.*, 11, 473-494.
- Eftekhari, A. (2010). Nanostructured Conductive Polymers. *Wiley*, Chichester.
- Fayomi O. S. I., Akande I. G., and Odigie S. (2019). Economic Impact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 1378 022037.
- Fontana MG. (2005). Corrosion Engineering. *Tata McGraw-Hill Education Private Limited*, New Delhi.
- Gebhardt F., Seuss S., Turhan M. C., Hornberger H., Virtanen S., and Boccaccini A. R. (2012). Characterization of electrophoretic chitosan coatings on stainless steel. *Mater. Lett.*, 66, 302-304.
- Grgur B.N., Gvozdenović M. M., Mišković-Stanković V.B., and Kačarević-Popović Z. (2006). Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution. *Prog. Org. Coat.*, 56(2-3), 214-219.
- Guner F.S., Usta S., Erciyes A.T., and Yagci Y. (2000). Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique. *J. Coat. Technol.*, 72, 101-110.
- Hefni H. H. H., Azzam E. M., Badr E. A., Hussein M. and Tawfik S. M. (2016). Synthesis, characterization and anticorrosion potentials of chitosan-g-PEG assembled on silver nanoparticles. *J. Biol. Macromol.*, 83, 297-305.
- Khatoon H., and Ahmed S. (2017). A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 1-22.
- Kumirska J., Czewicka M., Kaczynski Z., Bychowska A., Brzozowski K., Th-ming J., and Stepnowski P. (2010). Review: Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Mar. Drugs.*, 8, 1567-1636.
- Mansfeld F. (1981). Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. *J. Appl. Sci. Eng.*, 37(5), 301-307.
- Marguerite R. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31(7), 603-632.
- Mittal V. (2015). Polymer Techniques for Polymer Nanocomposites. *Wiley-VCH*. Germany.
- Nazeri A., Trzaskoma-Paulette P. P., and Bauer D. (1997). Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 10, 317-331.
- Pawlak A., and Mucha M. (2003). Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochim. Acta.*, 396(1-2), 153-166.
- Radhakrishnan S., Siju C. R., Debajyoti Mahanta, Satish Patil, and Giridhar Madras. (2009). Conducting polyaniline-nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings. *Electrochim. Acta.*, 54(4), 1249-1254.
- Restrepo C., Simonoff J., and Zimmerman R. (2009). Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure. *Int. J. Crit. Infrastruct. Prot.*, 2(1-2), 38-50.
- Sorensen P. A., Kiil S., Dam-Johansen K., and Weinell C. E. (2009). Anticorrosive coatings: A review. *J. Coat. Technol. Res.*, 6, 135-176.
- Sun Q., Schork F.J., and Deng Y. (2007). Water-based polymer/clay nanocomposite suspension for improving water and moisture barrier in coating. *Compos. Sci. Technol.*, 67(9), 1823-1829.
- Tiu B. D. B., and Advincula R. C. (2015). Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. *Reac. Funct. Polym.*, 95, 25-45.
- Trimukhe K. D., and Varma A. J. (2008). A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD. *Carbohydr. Polym.*, 71, 698-702.

Umoren S. A., Banera M. J., Garcia T. A., Gervasi C. A., and Mirífico M. V. (2013). Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan. *Cellulose*, 20, 2529–2545.

Umoren S. A., and Eduokb U. M. (2016). Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. *Carbohydr. Polym.*, 140, 314–341.

Vasconcelos D.C.L., Carvalho J.A.N., Mantel M., and Vasconcelos W.L. (2000). Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 273(1-3), 135-139.

Walter G. W. (1986). A critical-review of the protection of metals by paints. *Corros. Sci.*, 26, 27-38.

Wonnice Ma I. A., Ammar Sh, Shahid Bashir, Sachin A Kumar S. Ramesh K., and Ramesh S. (2021). Development of active barrier effect of hybrid chitosan/silica composite epoxy-based coating on mild steel surface. *Surf. Interfaces*, 25, 101250.