



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Nombre de la tesis:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO CON PROPIEDADES ANTICORROSIVAS A BASE DE TiO_2 PARA SU POTENCIAL USO EN SUPERFICIES METÁLICAS

Opción de titulación:

Tesis individual

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Adolfo Salazar Martínez

Dirección General de Bibliotecas UAQ



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Ingeniería en Nanotecnología

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO CON PROPIEDADES ANTICORROSIVAS A BASE DE TiO_2 PARA SU POTENCIAL USO EN SUPERFICIES METÁLICAS

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Adolfo Salazar Martínez

Dirigido por:

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña

SINODALES

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña

Presidente

Ing. José Alberto Isidoro Olvera Rodríguez

Secretario

Dra. Janet Ledesma García

Vocal

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Suplente

Firma

Firma

Firma

Firma

F.D.

RESUMEN

Actualmente se tiene una gran necesidad de innovación en el área de recubrimientos anticorrosivos, ya que las condiciones ambientales cada día empeoran más debido a la contaminación de suelos, agua y aire, a causa de la presencia de especies altamente reactivas como iones, ácidos y bases, los cuales desgastan considerablemente superficies y estructuras importantes en el área industrial y doméstica.

Se busca que nuevos recubrimientos tengan un excelente rendimiento y un impacto ambiental bajo. Los recubrimientos elaborados a base de materiales cerámicos son una gran alternativa para este desafío, ya que no contienen cromatos (comúnmente utilizados en la aplicación de recubrimientos anticorrosivos), se pueden procesar con una gran facilidad, tienen alta resistencia química y una buena adherencia a una gran variedad de sustratos metálicos.

Una de las razones por las que se están empleando los compuestos cerámicos en recubrimientos anticorrosivos, es que actúan como una excelente barrera física entre la superficie metálica y el exterior, para limitar el paso de especies reactivas y disminuir la velocidad de corrosión de la superficie, además de que pueden ofrecer protección adicional ya sea combinándolos con inhibidores de corrosión, para que ofrezcan una protección extra a la ya dada por el recubrimiento, o mediante sistemas de protección catódica.

En este trabajo se desarrolló la síntesis, caracterización y aplicación de un recubrimiento cerámico a base de dióxido de Titanio (TiO_2), que se pretende sea empleado en superficies metálicas en busca de la prevención y minimización de daños causados por corrosión.

Fue sintetizado por el método sol-gel asistido por sonoquímica. Se obtuvo un material nanoestructurado altamente hidrofóbico, el cual funciona como una barrera física entre la superficie metálica y el ambiente exterior, proporcionando de igual forma excelentes propiedades antidesgaste, alta estabilidad y buena adherencia, dando como resultado un material apto para la protección de superficies metálicas con un impacto ambiental bajo. Se caracterizó por medio de Difracción de Rayos X (DRX) y pruebas físicas de adhesión y dureza.

(Palabras clave: TiO_2 , recubrimiento, nanopartículas, sonoquímica, corrosión)

SUMMARY

There is currently a great need for innovation in the area of anticorrosive coatings, environmental conditions are getting worse every day due to soil, water and air pollution, because of the presence of highly reactive species such as ions, acids and bases, which significantly wear important surfaces and structures in the industrial and domestic areas.

New coatings are expected to have excellent performance and low environmental impact. Coatings made from ceramic materials are the new alternative to this challenge as they do not contain chromates (commonly used in the application of anticorrosive coatings), can be processed with great ease, have high chemical resistance and good adherence to a wide variety of metal substrates.

One of the reasons ceramic compounds are being used in anticorrosive coatings is that they act as an excellent physical barrier between the metal surface and the exterior, to limit the passage of reactive species and slow down the corrosion rate of the surface, in addition to that, they can offer additional protection either by combining them with corrosion inhibitors to offer extra protection to that already given by the coating or by cathodic protection systems.

In this work the synthesis, characterization and application of a ceramic coating based on Titanium dioxide (TiO_2) was developed, which is intended to be used on metal surfaces in search of prevention and minimization of corrosion damage.

It was synthesized by the sol-gel method assisted by sonochemistry. A highly hydrophobic nanostructured material was obtained, which function as a physical barrier between the metal surface and the outdoor environment, providing excellent anti-wear properties, high stability and good adhesion, resulting in a material suitable for the protection of metal surfaces with a low environmental impact.

It was characterized by X-ray Diffraction (XRD) and physical adhesion and hardness tests.

(Keywords: TiO_2 , coating, nanoparticles, sonochemistry, corrosion)

DEDICATORIAS

Este esfuerzo es para mi familia por apoyarme y estar presentes en cada paso de mi vida.

A mis padres por el esfuerzo, sacrificio, amor y enseñanzas que me han dado a lo largo de mi vida, me siento afortunado por tener a los mejores padres que pude haber pedido, gracias por todo, los amo.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Querétaro por dejarme ser parte de una institución prestigiosa y darme los recursos necesarios para terminar mis estudios. Y a mis maestros de licenciatura que me brindaron los conocimientos necesarios para llegar a este punto de mi vida.

Al profesor José Alberto Isidoro Olvera Rodríguez, por darme su atención, tiempo y conocimiento, y apoyarme en cada paso de mi investigación, orientándome en todo momento, le agradezco inmensamente.

Al doctor Eduardo Arturo Elizalde por aceptarme en su grupo de trabajo y proveerme de apoyo y material necesario para realizar mi investigación, le agradezco mucho.

A los doctores Janet Ledesma García, Carlos Guzmán Martínez y Luis Morales por apoyarme cuando necesite de su ayuda en el proceso de mi investigación.

A mis amigos Oscar, Adrián y a todos mis compañeros de laboratorio por ayudarme en los momentos que los necesite.

INDICE

	Página
RESUMEN	I
SUMMARY	II
DEDICATORIAS	III
AGRADECIMIENTOS	IV
INDICE	V
INDICE DE FIGURAS	VI
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2. REVISIÓN DE LITERATURA	4
<i>Nanotecnología</i>	4
<i>Corrosión</i>	5
<i>Recubrimientos</i>	9
<i>Nanorecubrimientos</i>	11
<i>Métodos de deposición</i>	13
<i>Sol-Gel</i>	15
<i>Pruebas en recubrimientos</i>	18
<i>Sonoquímica</i>	22
CAPITULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	27
<i>Hipótesis</i>	27
<i>Objetivos generales</i>	27
<i>Objetivos particulares</i>	27
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA	28
<i>Síntesis de nanopartículas de dióxido de Titanio</i>	28
CAPITULO 5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	30
<i>Pruebas físicas: dureza</i>	30
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	33
<i>Corrosión</i>	35
CAPITULO 6. CONCLUSIONES	37
ANEXOS	46

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Ejemplos de daños por corrosión.....	6
Figura 2. Métodos de funcionalización de materiales	9
Figura 3. Métodos de deposición en películas delgadas	14
Figura 4. Estructuras cristalinas TiO ₂ . a) Rutilo, b) Anatasa, c) Brookita	20
Figura 5. Gráfico de formación y colapso de burbujas.....	23
Figura 6. Formación de burbujas.....	25
Figura 7. Metodología de la síntesis de TiO ₂ asistido por sonoquímica.....	29
Figura 8. Micrografía pruebas de rayado con lápices a)2B y b)H.....	30
Figura 9. Micrografía pruebas de rayado con lápices a) 4H, b)8H y c)6H	31
Figura 10. Micrografía prueba de rayado con lápiz 8H	32
Figura 11. Disfractograma de TiO ₂ sintetizado por método sonoquímico	33
Figura 12. Micrografías recubrimiento de TiO ₂ aplicado sobre acero 1018 después de 100 hr en solución salina	35
Figura 13. Micrografía recubrimiento de TiO ₂ aplicado sobre acero 12L13 pasadas 100 hr en solución salina	36

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

La corrosión es una de las áreas de investigación que más ha llamado la atención de la comunidad científica en el último siglo, ya que desde años atrás, se percataron que este problema causaba la degradación, fallas y serios accidentes (incendios, explosiones, liberación de productos tóxicos, contaminación, agotamiento de recursos) en muchos procesos industriales y domésticos donde estaban presentes sistemas metálicos (Abdeen et al., 2019).

Los daños que causa la corrosión en términos económicos incluyen, los costos de reparación y mantenimiento, pérdida de material, daño de equipos, decremento en eficiencia y pérdida de vida útil y productiva, entre otros. Principalmente en los sectores automotriz, aeronáutico, petroquímico, de desalinización y farmacéutico (Cramer et al., 2003), (Stansbury and Buchanan, 2000), (Baena et al., 2012).

La Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (“NACE” por sus siglas en inglés) estudió el costo global por año que causa la corrosión en EUA, siendo de 552 billones de dólares, lo cual representa cerca 6% de su producto interno global bruto. Sin embargo, el cuidado y prevención de este proceso en un determinado tiempo y con la aplicación de estándares de calidad, se estima que pueda salvar cerca del 15-35% de las pérdidas totales causadas (Koch, G. H., Brongers, M. P., Thompson, N. G., Virmani, Y. P., & Payer, 2002; Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, 2016), (Davis, 2000).

Durante muchos años los sistemas más efectivos de protección contra corrosión fueron basados en el uso de tratamientos de superficie usando primers y pigmentos ricos en Cromo. Sin embargo la actual legislación impuesta por el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Químicos (“REACH” por sus siglas en inglés) prohíbe el uso de Cromo hexavalente en casi todos los sectores excepto en la industria aeroespacial, debido a su alta toxicidad y los peligros ambientales que representa (Montemor, 2014).

Muchas alternativas para encontrar reemplazos potenciales han sido estudiadas (Yun et al., 2007), (Singh, 2014), de las cuales una de las más prometedoras es la de recubrir la superficie del metal con compuestos protectores cerámicos, tales como óxidos metálicos, nitruros, carburos o siliciuros. Las ventajas que ofrecen este tipo de materiales recaen en sus excelentes propiedades mecánicas, estabilidad química y térmica, durabilidad, alta resistencia a la corrosión y abrasión, entre otras.

Los nanorecubrimientos han sido utilizados eficientemente para reducir el efecto de la corrosión ambiental. Un nanorecubrimiento es un recubrimiento que contiene materiales en la escala nanométrica o es compuesto por capas menores a 100 nm (Saji, 2012). Los finos tamaños de estos nanomateriales y la gran densidad de sus enlaces permiten una gran adhesión y un excelente recubrimiento físico de las superficies (Liu, J. L., & Bashir, 2015). Además, ofrecen otras ventajas como buena dureza de superficie, facilidad de producción, resistencia a la corrosión, incremento en propiedades tribológicas, etc.

Pueden ser empleados como finas o gruesas capas dependiendo de la aplicación en la que se utilicen, lo cual permite el diseño y la flexibilidad de los sistemas, mejora en la eficiencia, mayor economía en combustibles, bajas marcas de carbono y menores costos de operación y mantenimiento (Davis, 2000).

Recientemente las aplicaciones de TiO_2 como recubrimiento de barrera o como protección catódica en diferentes metales han sido reportadas (Yun et al., 2007), (Wang et al., 2015); este material cerámico tiene la versatilidad de ofrecer los dos tipos de protecciones gracias a su vasta cantidad de propiedades físicas y químicas, su uso como recubrimiento de superficies metálicas tiene mucho potencial.

El mecanismo de protección catódica se da cuando el metal es recubierto con una fina capa de TiO_2 y se expone a radiación UV con una longitud de onda menor a 365 nm, generando pares electrón-hueco, que pueden ser transferidos a

la superficie del metal haciendo que el potencial de la superficie sea más negativo que el potencial de corrosión, por lo que el dióxido de Titanio no se consume, ya que la reacción anódica es la oxidación de especies reactivas y/o agentes orgánicos adsorbidos por los huecos fotogenerados (Yun et al., 2007), (Calderón et al., 2016), (Telegdi et al., 2014).

En este trabajo se busca crear un recubrimiento que cumpla con las características esenciales para disminuir la corrosión y que tenga un buen desempeño en su aplicación sobre superficies metálicas. Haciendo uso de la técnica sol-gel y sonoquímica, se intenta que las nanopartículas puedan ser controladas y dispersadas de buena manera para que el material tenga un óptimo funcionamiento.

Con el uso de ultrasonido de alta frecuencia se busca que en la síntesis se recorten los tiempos en la síntesis sol-gel, se tenga una mejora en la pureza de fase del TiO_2 , haya una distribución uniforme de partículas y de sus tamaños, además de que se pueda prevenir la aglomeración de las mismas (Swapna and Haridas, 2016), (Al-taweel and Saud, 2016).

CAPITULO 2. REVISIÓN DE LITERATURA

Nanotecnología

El auge que está teniendo hoy en día la nanotecnología parte de la necesidad de resolver una gran cantidad de problemas en áreas importantes (medicina, medio ambiente, electrónica, materiales, energía) que los materiales convencionales no pueden arreglar, esto se logra gracias a las excelentes propiedades fisicoquímicas que se obtienen al manipular la materia a escala nanométrica (Gacitua et al., 2005), (Nazari and Shi, 2016), (Anandhan and Bandyopadhyay, 2011).

Gran cantidad de publicaciones reportadas desde inicios del siglo XXI en esta área, han despertado el interés a nivel mundial, ya que se le ve como una nueva e importante revolución tecnológica. Se han unido esfuerzos en todos los países del mundo para su estudio y desarrollo con la finalidad de explotar al máximo su potencial, se han utilizado las áreas de la química, física, biología, ciencia de materiales, entre muchas otras, para la aplicación y búsqueda de metodologías con las cuales se puedan obtener nanomateriales con formas, tamaños y propiedades atractivas (Zibareva, 2015), (Miyazaki and Islam, 2007), (Milojević, 2012).

Al entender cómo es que funciona la materia a escala nanométrica y cómo es que se comportan los materiales en estas dimensiones, los avances en el diseño y fabricación de nuevos sistemas han emergido, dando las herramientas necesarias para satisfacer las deficiencias que presentan los materiales actualmente utilizados (Ozin and Cademartiri, 2009), (Visakh, P. M., & Morlanes, 2016).

Al manipular la materia a la escala nanométrica las propiedades fisicoquímicas pueden ser modificadas de manera significativa y controlada mediante la aplicación de diferentes técnicas de síntesis avanzada que han sido desarrolladas y que se siguen innovando permitiendo obtener excelentes

propiedades, de tal manera que se puedan emplear en la fabricación de nuevos materiales que sean usados en áreas como la industrial, el ámbito doméstico y en áreas de ciencia y tecnología, y puedan tener rendimientos superiores a los materiales convencionales; con estos beneficios la nanotecnología puede colocarse como una de las mejores alternativas para afrontar los retos tecnológicos que se presentarán en los años próximos (Gacitua et al., 2005).

Corrosión

La corrosión puede definirse como “la interacción físico-química entre un metal y su ambiente circundante, resultando en cambios en las propiedades del metal, que a menudo pueden conducir al deterioro de sus funciones, el medio ambiente o el sistema técnico del cual estos forman parte” (ISO 8044-1986) (Montemor, 2014).

La deterioración se da debido a las reacciones del metal con una gran cantidad de compuestos corrosivos presentes en su alrededor tales como cloro, flúor, dióxido de carbono, oxígeno, ácidos, etc (Abdeen et al., 2019).

La corrosión es un proceso natural y dos de los factores principales que conducen a este tipo de reacciones son el tipo de material empleado y las condiciones ambientales a las que está expuesto (gases disueltos (O_2 , CO_2), temperatura, pH, tensiones, entre otros) (Abdeen et al., 2019), (Cho et al., 2014), (Du et al., 2016).

La corrosión puede ocurrir de diferentes maneras, el mecanismo dependerá del metal o de las condiciones a las que se esté sometiendo. Estas formas son: corrosión uniforme, galvánica, de hendidura, picadura, agrietamiento, intergranular y por erosión (Abdeen et al., 2019).

La corrosión uniforme es la forma con más incidencias y la que produce el mayor tonelaje de pérdidas, mientras que las otras son corrosiones localizadas y no consumen demasiado material, no obstante, son más difíciles de predecir y controlar, además de que pueden provocar una falla prematura (Jones, 1992), (Directorate., 2010).

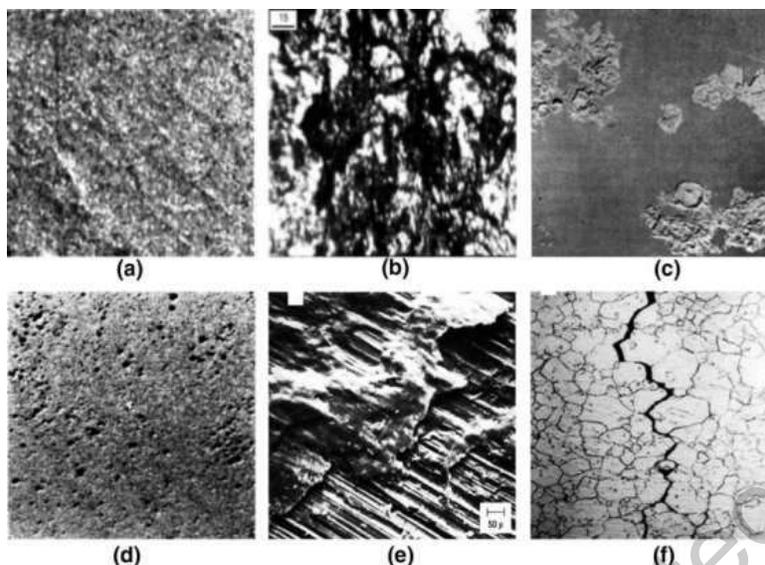


Figura 1. Ejemplos de daños por corrosión: a) Fase pura no corroída suave; b) Corrosión uniforme de acero suave; c) Corrosión de hendidura en acero inoxidable con percebes creciendo; d) Corrosión de picadura en acero inoxidable; e) Corrosión por fricción en acero suave; f) Corrosión intergranular en un tubo de un intercambiador de calor (Extraído de: doi:10.1016/j.corsci.2004.05.007)

El cambio de pH local en el área corroída es uno de los aspectos más importantes del fenómeno de corrosión, las primeras reacciones de este proceso son la oxidación metálica en las áreas anódicas y la reducción de agua u oxígeno en áreas catódicas generando iones hidroxilo, causando una alcalinización local (Yun et al., 2007), (Li et al., 2005), (Subasri et al., 2006).

De igual forma, dependiendo del metal, la hidrolisis de los cationes metálicos puede ocurrir cuando se tiene un pH ácido en la región anódica, ejemplos de daños mecánicos que las superficies pueden presentar debido a este problema incluyen varios tipos de impacto, rasguños y fatiga asociada al desgaste de la estructura, entre otros (Hosseini and Hamdy Makhoulf, 2016).

La velocidad de corrosión puede ser representada mediante la velocidad de penetración, la cual es, la pérdida de grosor del material por unidad de tiempo, esta medida tiene diferentes unidades para ser simbolizada, tales como “mpa” (mils por año, 1mil=0.0254 mm), mm/año, cm/año, etc (Walker, 1993).

Para aleaciones típicas de Hierro y Níquel, la resistencia a la corrosión puede categorizarse de acuerdo al valor de la velocidad de corrosión como sigue: resistencia a la corrosión excepcional (<0.02), buena (0.1-0.5), normal (0.5-1), pobre (1-5) e inaceptable (5+), medidas en mm/año. Las velocidades de alrededor de 5-200 mpa, son excesivas para aleaciones caras, mientras que arriba de los 200 mpa son ocasionalmente aceptables para materiales baratos como el hierro fundido (Abdeen et al., 2019).

La corrosión puede ser prevenida o disminuida controlando alguno de estos factores:

- La selección del material: el material debe de ser no reactivo en las series galvánicas o que tenga la propiedad de formar una capa protectora de óxido (pasivación) para su protección al exponerse a ambientes agresivos.
- Ajustando las condiciones ambientales: por medio de la adición de inhibidores que ajusten el pH y las temperaturas de los alrededores (Lamaka et al., 2007), (Rahmani et al., 2016).
- Reduciendo los sulfuros, oxígeno y cloro (Cho et al., 2014), (Du et al., 2016): disminuyendo las velocidades de flujo, limpiado de arena y sedimentos.
- Modificaciones de superficie: aplicando barreras físicas como películas o recubrimientos para reducir las grietas y daños (Calderón et al., 2016), (Telegdi et al., 2014).
- Con protección catódica: en la que la corriente de corrosión es suprimida y forzada a fluir en el material. Se puede lograr mediante una fuente de poder o uniendo un material más activo a la estructura que va a ser protegida.

La modificación de superficies, ya sea con recubrimientos inorgánicos o poliméricos, ha sido esencial para incrementar las propiedades antidesgaste, anticorrosión, y contra oxidación.

Los recubrimientos proporcionan una barrera efectiva entre el metal y el ambiente externo e inhiben la corrosión mediante las propiedades intrínsecas de los materiales que componen el recubrimiento (Hung et al., 2011).

Los recubrimientos diseñados para protección contra la corrosión deben ofrecer una barrera física efectiva, impidiendo el acceso de especies agresivas a la interfase metálica. Además del efecto de barrera, un buen recubrimiento debe de tener la habilidad de inhibir el proceso de corrosión si la barrera protectora es interrumpida (Montemor, 2014), (Abdeen et al., 2019), (Hosseini and Hamdy Makhlouf, 2016).

Pinturas, barnices y recubrimientos similares dan los mejores resultados contra la corrosión por unidad de área, que cualquier otro mecanismo de protección.

Se requiere de una combinación de propiedades (buen efecto de barrera, presencia de pigmentos para la inhibición del proceso de corrosión, buena adherencia al sustrato, buena compatibilidad con capas adicionales (Montemor, 2014)) para que la protección pueda durar y ser efectiva, el grosor del sistema y el número de capas depende de la aplicación final del material recubierto y puede variar desde unos pocos hasta cientos de micrómetros (Montemor, 2014), (Abdeen et al., 2019), (Youssef et al., 2004).

Generalmente cada capa está situada para funciones específicas; la adhesión al metal puro, adhesión entre diferentes capas, inhibición de la corrosión, repelencia al agua, antiincrustamiento y resistencia al desgaste entre otras (Montemor, 2014).

Recubrimientos

El origen de los recubrimientos funcionales puede vislumbrarse desde los inicios de la humanidad, ya que desde tiempos antiguos el hombre ha buscado formas de preservar los artefactos que ha desarrollado para su supervivencia. Una de estas formas fue la búsqueda de protección para los primeros metalizados de herramientas y artefactos compuestos de latón, Hierro y Plata, por medio de grasa animal, cera de abeja, aceites vegetales y varias arcillas de minerales, con las que

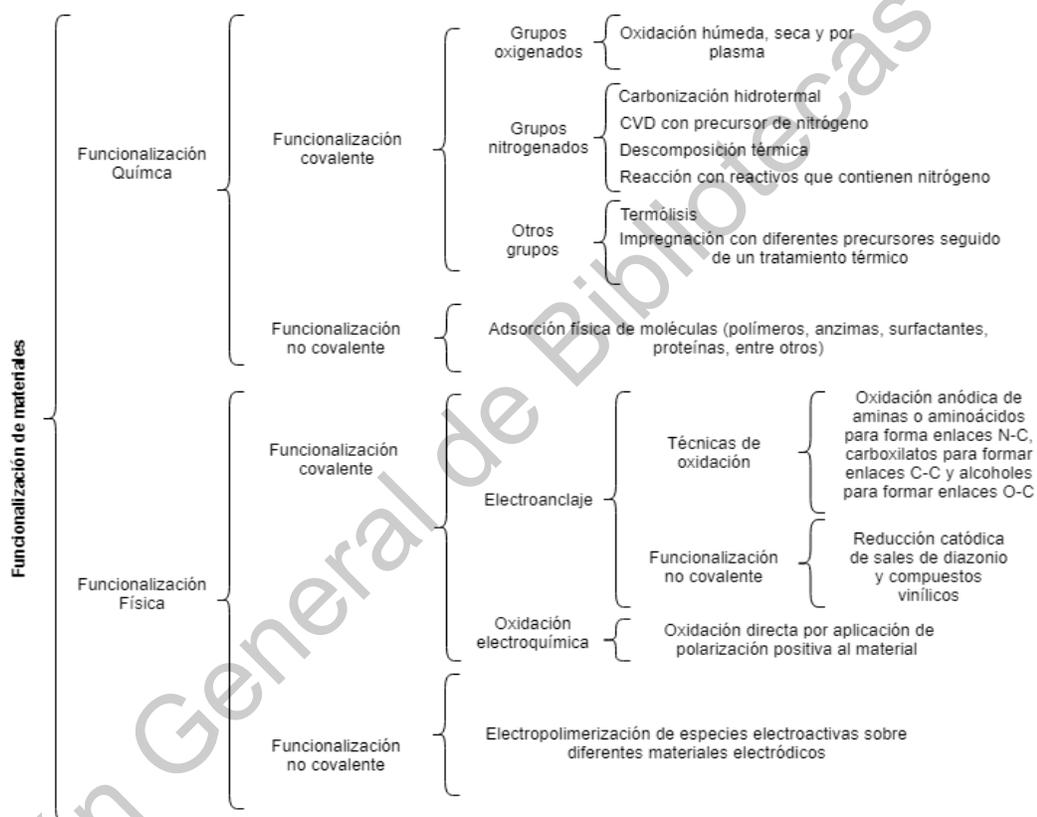


Figura 2. Métodos de funcionalización de materiales (Extraído de: González Gaitán et al., 2017)

se obtenían propiedades como repelencia al agua, brillo, protección contra corrosión, protección contra desgaste y lubricación (Montemor, 2014).

El desarrollo de recubrimientos funcionales ha tenido una larga evolución a lo largo de los años y hoy en día existe una gran variedad de formas para funcionalizar superficies

Algunos de los modificadores que se usaban en la antigüedad, después de una manipulación e ingeniería correcta, están siendo

utilizados actualmente debido a sus propiedades excepcionales (Montemor, 2014). Una superficie funcional se compone de nuevos grupos químicos modificados, con características morfológicas nuevas, que ofrecen una gran cantidad de propiedades adicionales a las ya dadas por el material base, con las que se puedan obtener un buen funcionamiento del sistema durante un periodo de tiempo mayor interactuando con medios ambientes agresivos (Montemor, 2014).

Actualmente el problema de la corrosión ha ido disminuyendo mediante el uso de protección catódica, recubrimientos orgánicos, capas de conversión, inhibidores de corrosión, capas de polímeros conductores, etc (Bierwagen, 2008), (Campestrini et al., 2004), (Maege et al., 1998), (Bard AJ, Stratmann M, 2006), (Rizzi et al., 2011).

El recubrimiento es el método más usado para prevenir, minimizar o controlar la corrosión, debido a que se cuenta con gran variedad de materiales que sirven adecuadamente para diferentes tipos de aplicaciones, pudiéndose emplear sobre superficies interiores o exteriores.

En los primeros desarrollos de recubrimientos anticorrosivos, diversos modelos fueron surgiendo, estos recubrimientos funcionaban principalmente como barreras físicas contra especies agresivas como el O_2 y H^+ , los cuales causaban el deterioro de las superficies.

Algunos ejemplos de estos sistemas incluyen resinas epóxicas, poliuretanos y poliésteres. Polímeros combinados como la polianilina, polipirrol y politiofeno también mostraban buenos avances en recubrimientos anticorrosivos, debido a sus propiedades catalíticas redox, con las que se formaban láminas de pasivación de óxidos en las superficies metálicas (Hung et al., 2011).

Al aplicar un recubrimiento puede que los costos de producción se incrementen, pero es considerado mejor hacerlo a largo plazo, ya que provee grandes ahorros en costos de mantenimiento, recursos naturales, seguridad, fallas en equipos, vida útil, entre otros (Samimi and Zarinabadi, 2011).

Tres factores importantes a considerar al momento de verificar que tan bueno es el rendimiento del recubrimiento son la preparación de la superficie, selección del material para el recubrimiento y selección del tipo de recubrimiento (Hung et al., 2011).

En general los recubrimientos reducen la corrosión debido a que proporcionan ya sea una protección activa o pasiva, la pasiva es obtenida cuando el recubrimiento proporciona una barrera física de óxidos entre el sustrato y el medio ambiente circundante, la activa es obtenida cuando químicos (inhibidores) son adicionados para minimizar la corrosión; los inhibidores minimizan el ritmo de corrosión por medio de la formación de películas protectoras cuando son absorbidos en la superficie del metal o mediante su reacción con los componentes corrosivos presentes (Abdeen et al., 2019).

Nanorecubrimientos

En años recientes el auge de la nanotecnología ha facilitado el desarrollo de nanomateriales para una gran cantidad de aplicaciones. El término “nanomaterial” es atribuido a aquellos materiales en los que al menos una de sus dimensiones está por debajo de los 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), tienen una relación área-volumen muy alta y su rango de aplicación es muy amplio (Anandhan and Bandyopadhyay, 2011). Los nanomateriales se pueden clasificar como cero dimensional (agregados atómicos, filamentos y conjuntos de agregados), una dimensión (multicapas), dos dimensiones (capas ultrafinas sobrepuestas o capas enterradas) y tres dimensiones (materiales nanofásicos que consisten de granos equiaxiales de tamaño nanométrico (Visakh and Martinez Morales, 2016)), estos han permitido la generación de nuevos recubrimientos funcionales.

Estas nuevas herramientas son sin lugar a duda una clase de materiales con un enorme interés tecnológico, ya que son considerados la nueva promesa en la reducción del ritmo de corrosión del metal, a través de la modificación de

superficies con estructuras nanocristalinas (Abdeen et al., 2019), (Montemor, 2014).

Un nanorecubrimiento es una estructura ultra fina, en la que al menos uno de sus constituyentes (límites, cristales, fases) mide menos de 100 nm o bien que son constituidos por capas que están dentro de esta escala (Yousaf et al., 2015), (van Lente and van Til, 2008), poseen una gran densidad de límites de grano y donde el espaciamiento entre ellos se acerca a las distancias interatómicas (Abdeen et al., 2019).

Por lo tanto, los recubrimientos nanoestructurados exhiben propiedades que, a comparación de los recubrimientos convencionales, los hacen tener mejores propiedades mecánicas y anticorrosivas (Jones, 1992), (Hibbard et al., 2001; Ma et al., 2016), pueden ser clasificados de acuerdo con sus constituyentes, ya sean metálicos, poliméricos o cerámicos y estar compuestos por dos o más materiales en nanoescala como en los nanocompositos.

Debido al tamaño tan fino de las partículas, pueden llenar los espacios libres que los recubrimientos convencionales dejan descubiertos, bloqueando así los elementos corrosivos que se difunden en la superficie del sustrato, ofreciendo mejor eficiencia, además, la alta densidad de los límites de grano provee mejores propiedades de adhesión, lo cual incrementa la vida útil del recubrimiento (Abdeen et al., 2019).

Por otra parte ofrecen al mismo tiempo buenas propiedades eléctricas y mecánicas, haciéndolos más fuertes, duros y teniendo mejor resistencia a los ambientes de corrosión y desgaste (Abdeen et al., 2019).

La tecnología de los nanorecubrimientos ha influenciado el desarrollo de nuevas pinturas, recubrimientos y resinas, ya que se han logrado obtener propiedades importantes como son la autoregeneración (Andreatta et al., 2007), autolimpiabilidad (Sriraman et al., 2012), gran resistencia al desgaste

y rayaduras, etc. (Wang et al., 2016), que ayudan a tener superficies excepcionales.

Por otro lado, la aglomeración de estos materiales de tamaño nanométrico puede presentarse debido a la difusión acelerada de los iones agresivos presentes, lo que causaría superficies no uniformes, aumentando la posibilidad de formar sitios activos, disminuyendo su resistencia contra la corrosión.

Los nanorecubrimientos cerámicos se conforman de compuestos entre elementos metálicos y no metálicos; los cerámicos más frecuentes son óxidos, nitruros y carburos. Estos recubrimientos a base de óxidos tienen un beneficio superior sobre los polímeros o metales, ya que proveen de un mejor revestimiento con un espesor menor y tienen mayor dureza y resistencia. Estos han sido implementados en muchas industrias debido a sus propiedades térmicas y eléctricas, además de que son más resistentes a la oxidación, corrosión y desgaste cuando se emplean sobre metales en finas capas (Abdeen et al., 2019).

Métodos de deposición

Los nanorecubrimientos se pueden aplicar por tres métodos generales, deposición mecánica, física y química (Wunderlich, 2014). La deposición mecánica es la más barata y se puede lograr mediante pulverización, pintura, recubrimiento por rotación o recubrimiento por inmersión.

La deposición física puede realizarse ya sea por unión, condensación o pulverización catódica, dentro de los métodos de unión se encuentran el enlace por difusión física, en el cual presión y temperatura moderadas se aplican; y soldadura fuerte, en la que lubricantes se agregan para temperaturas más elevadas. El enlace por unión activada de superficie se realiza a bajas temperaturas y presiones, con superficies limpias, pulidas y atómicamente planas.

La sinterización selectiva por láser es una técnica de impresión tridimensional (3D), en la que un material se construye capa por capa con una nueva tecnología llamada fabricación aditiva (Abdeen et al., 2019).

El segundo método de vinculación física es la condensación, por lo general, se realiza al vacío como en la deposición física de vapor, aunque también puede realizarse en condiciones de presión regular, como en la epitaxia en fase líquida.

El sputtering es de las técnicas más costosas, ya que tiene tasas de crecimiento bajas, pero produce crecimiento epitaxial con fuertes enlaces, en esta categoría se encuentran la epitaxia de haz molecular, el magnetrón de radiofrecuencia y la deposición por láser pulsado (Abdeen et al., 2019).

Finalmente, en la deposición química, las técnicas suelen ser más económicamente accesibles, pero requieren precursores costosos, como en la técnica de Langmuir, sol-gel y la deposición de capa atómica (Abdeen et al., 2019).

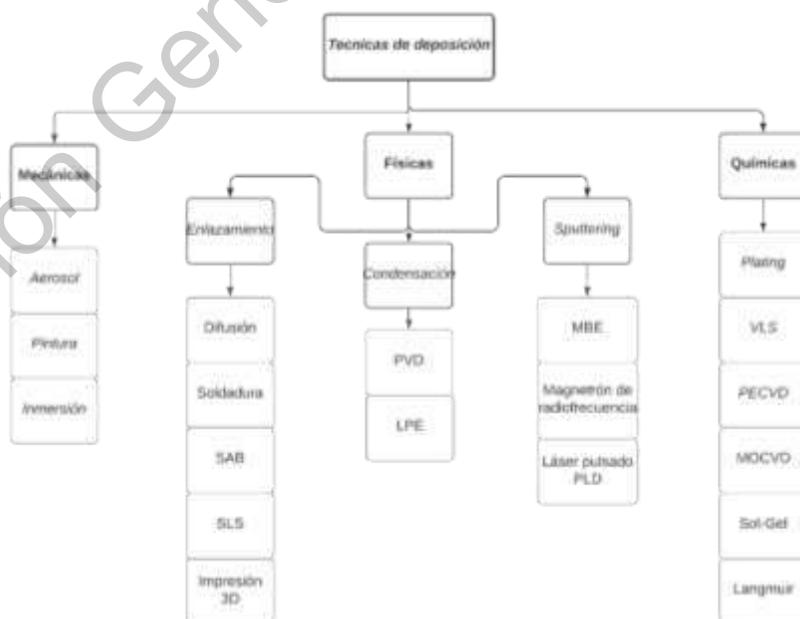


Figura 3. Métodos de deposición en películas delgadas (Extraído de: doi:10.3390/ma12020210)

Sol-Gel

Los materiales nanoparticulados pueden ser preparados mediante diferentes procesos (estado sólido, solución, deposición de vapor, etc.), los métodos físicos tienen algunas desventajas, por ejemplo, no se pueden preparar nanopartículas con una distribución controlada de tamaño y el tamaño puede estar en 100 o más nanómetros, lo cual no es lo suficientemente adecuado para las demandas actuales que requiere la industria, esto limita su uso.

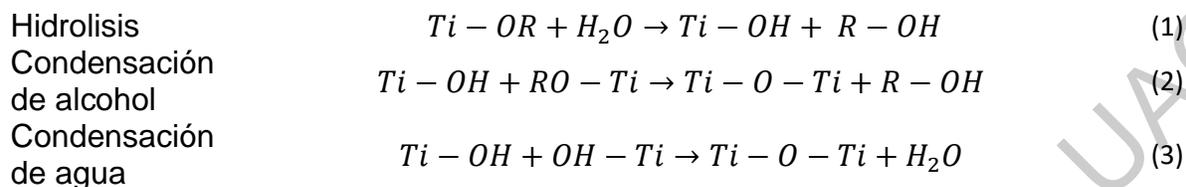
Por otro lado, la precipitación de compuestos inorgánicos a partir de una solución, ha sido de gran interés ya que simplifica los experimentos, puede realizarse en un laboratorio convencional y ser escalado tecnológicamente.

El proceso sol-gel es una técnica versátil para hacer materiales cerámicos. El proceso como su nombre lo indica, involucra la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (*sol*) y la gelación del sol para formar una red continua en fase líquida (*gel*) (Prasad et al., 2010a).

Un sol es una dispersión de partículas sólidas, con diámetros de 1-1000 nm, en un líquido donde los movimientos Brownianos mantienen las partículas en suspensión; el gel es un estado donde líquidos y sólidos son dispersados uno en el otro, lo que representa una red sólida llena con componentes líquidos (Prasad et al., 2010a).

Los precursores para sintetizar estos coloides consisten en un elemento metálico o metaloide, rodeado por varios ligandos reactivos. Los alcóxidos metálicos son los más populares porque pueden reaccionar rápidamente con agua. De los más utilizados son los alcoxisilanos, como el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS), aunque otros compuestos como aluminatos, titanatos y boratos también son empleados, comúnmente mezclados con TEOS (Prasad et al., 2010a), (Mazdiyasi, 1982).

Tres reacciones principales ocurren durante el proceso sol-gel: hidrolisis, condensación del alcohol y condensación del agua (Daniel et al., 2007).



Este proceso ha servido para sintetizar diversos tipos de nanopartículas como TiO_2 (Khalil and Zaki, 2001), (Choi et al., 2006) WO_3 (Wang et al., 2009), SiO_2 (Grasset et al., 2006), (Li et al., 2009) y otros óxidos metálicos, la técnica ha generado mucho interés, ya que las condiciones que se necesitan son fáciles de lograr (bajas temperaturas y presiones) además provee una ruta conveniente para combinar componentes orgánicos e inorgánicos en un material híbrido homogéneo; estos materiales híbridos, componentes orgánicos e inorgánicos pueden ser mezclados físicamente o ser químicamente enlazados (Periyat et al., 2008).

El sol-gel es la técnica preferida para la fabricación de nanorecubrimientos, ya que requiere de bajas temperaturas en los procesos térmicos, sin embargo, algunas de las materias primas tienen un costo elevado y se necesita una atmósfera de procesamiento controlada (Prasad et al., 2010a).

Esta técnica es la más utilizada para la síntesis de dióxido de Titanio, debido a que se pueden manejar las estructuras a temperaturas de reacción bajas y teniendo excelente homogeneidad química. En este proceso el TiO_2 es usualmente sintetizado por reacciones de hidrolisis y policondensación de alcóxidos de titanio $((TiOR)_n)$ para formar oxopolímeros los cuales son transformados en una red de óxidos.

Las velocidades relativas de hidrolisis y policondensación afectan fuertemente la estructura y propiedades de los óxidos metálicos. Otros factores

que influyen son la reactividad de los alcóxidos, la relación agua/alcóxidos, pH, medio de reacción, naturaleza del solvente y aditivos, y temperatura de reacción [14]. La variación de estos parámetros puede hacer que se obtengan materiales con diferentes químicas de superficie y microestructuras.

Generalmente en el método de sol-gel, los derivados del proceso que precipitan son amorfos, por lo que es necesario dar un tratamiento térmico para inducir la cristalización. El proceso consiste en dos etapas, deshidratación y calcinación. La deshidratación es típicamente llevada a cabo en un horno con circulación de aire a una temperatura adecuada, mientras que la calcinación es procesada en una mufla (Pinjari et al., 2015).

El proceso de calcinación es usado para la conversión de los complejos de hidróxido al óxido metálico final. La temperatura de calcinación y el tiempo de exposición tienen un efecto significativo en las propiedades cristalinas de los materiales sintetizados. El paso de la calcinación es el que tiene mayor influencia en las propiedades de los materiales, seleccionar la temperatura adecuada de calcinación es de extrema importancia en el proceso. Los materiales de óxidos metálicos tienen varios polimorfos cristalinos y generalmente estos polimorfos son polimorfos interconvertibles.

Para producir la transición de amorfo a la fase anatasa se necesita una temperatura de más de 300 °C, con lo que además se consigue un aumento del tamaño de partículas. La síntesis de las nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa mediante sol-gel han sido reportadas con una gran cantidad de condiciones experimentales [15].

Las nanopartículas de anatasa en fase pura tienen diámetros que rondan entre 6 y 30 nm, son usualmente preparadas mediante isopropóxido de titanio (IV) y ácido acético. Cuando se usan ácidos más fuertes, una fracción del producto usualmente consiste en nanopartículas de broquita^[15]. El tamaño y la forma de las

nanopartículas pueden ser extensivamente variadas y controladas seleccionando diferentes parámetros de procesos incluidos pH, radio molar agua/alcóxido, tipo de aditivos y naturaleza de solvente. No obstante, algunos de los límites de esta técnica son los agregados espontáneos de las primeras partículas y área superficial baja [16].

En este trabajo, se utiliza ultrasonido para la atomización del precursor contenido en la solución que después es convertido en finas y uniformes partículas, las cuales son subsecuentemente secadas para producir un material químicamente uniforme y estable.

Pruebas en recubrimientos

Una de las pruebas que constantemente se utilizan para el estudio de recubrimientos, son las pruebas de inmersión. En las que se mide la pérdida de masa de una muestra después de ser expuesta a una solución acuosa por un cierto periodo de tiempo, esta prueba es usada para exámenes a largo plazo y para cuando se da un mecanismo de corrosión uniforme (Jones, 1992).

También existen los exámenes potenciodinámicos, que son pruebas electroquímicas donde un potencial es aplicado con una determinada velocidad de escaneo y la densidad de corriente es medida, esta es obtenida debido a las reacciones de oxidación y reducción que están ocurriendo en la superficie del metal, lo cual proporciona la velocidad de corrosión de la muestra y el comportamiento de pasivación del potencial contra la curva de corriente (Stansbury and Buchanan, 2000).

Un escaneo potenciodinámico es usado para identificar parámetros de corrosión, de cualquier área en donde se encuentre este problema, ya sea por ejemplo en picaduras y hendiduras.

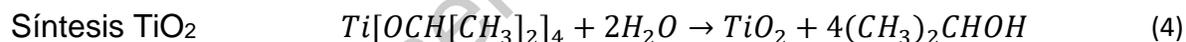
Una espectroscopia de impedancia electrónica es otra prueba que mide la impedancia electroquímica, lo que indica la capacidad de una celda a resistir el paso de corriente, la impedancia es medida aplicando un potencial sinusoidal a la

celda y midiendo la corriente como respuesta al potencial aplicado. El espectro de impedancia puede ser representado mediante graficas de BODE y Nyquist, lo que proporciona información acerca de las diferentes resistencias en la celda y los mecanismos de control en las reacciones de corrosión (Abdeen et al., 2019).

Dióxido de Titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio comúnmente conocido como titanía, es un material cerámico empleado en una gran cantidad de productos (pinturas, plásticos, papel, alimentos, protectores solares, entre otros). Algunas ventajas de su uso son su bajo costo, baja toxicidad, buena estabilidad química, gran abundancia, etc. Tiene características físicas y químicas únicas, algunas de estas son su autolimpiabilidad, protección UV, alto índice de refracción, actividad fotocatalítica, alta resistencia a la corrosión y abrasión, etc (Reyes-Coronado et al., 2008), (Fu et al., 2005).

El TiO₂ puede ser obtenido a partir de la reacción de isopropóxido de titanio más agua, como se muestra en la siguiente ecuación (Hanaor et al., 2012):



Existen tres principales fases: anatasa (tetragonal, I41/amd), broquita (ortorrómbica, Pcab) y rutilo (tetragonal, P42/mnm) (Ibrahim and Sreekantan, 2010). Cada polimorfo tiene su celda unidad compuesta de octaedros distorsionados de TiO₆, en los cuales los átomos de titanio se coordinan a seis átomos de oxígeno. La estructura cristalina y de bandas están determinadas por las diferencias que existen en los patrones de crecimiento de las celdas, distancias interatómicas y tipos de distorsión que presente el material. La fase anatasa se compone de octaedros que comparten vértices, los cuales forman planos (001) que resultan en una estructura tetragonal.

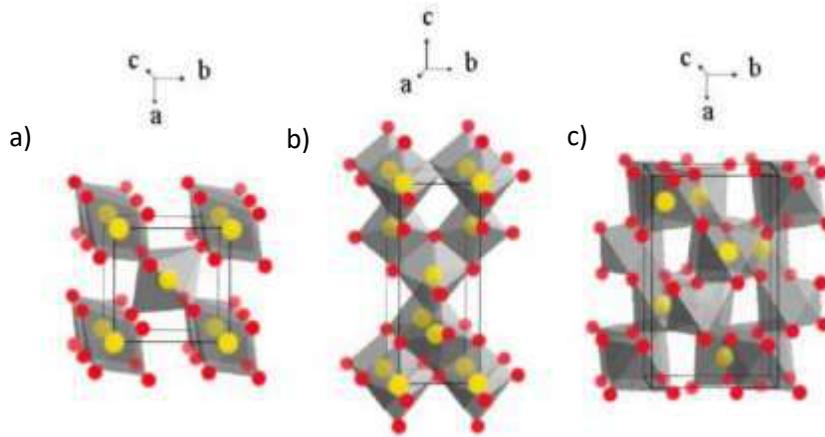


Figura 4. Estructuras cristalinas TiO_2 . a) Rutilo, b) Anatasa, c) Brookita (Extraído de: Vera de Juan, 2010)

Como material macroscópico el rutilo es una fase estable, sin embargo, los métodos de preparación en solución, que son los más utilizados para la síntesis de TiO_2 , generalmente favorecen la estructura anatasa, esto es atribuido principalmente a dos efectos: energía de superficie y precursores químicos.

La energía de superficie es una parte importante de la energía total del sistema y se ha encontrado que la energía de la anatasa es más pequeña que la del rutilo y la broquita, favoreciendo así su crecimiento.

La estabilidad de la estructura cristalina puede ser explicada desde un punto de vista molecular, en donde la nucleación y el crecimiento de los diferentes polimorfos del TiO_2 son determinados por el precursor químico (Reyes-Coronado et al., 2008).

Los nanomateriales compuestos por dióxido de Titanio han sido utilizados en un amplio rango de aplicaciones (fotocatálisis, sensores, pigmentos, celdas solares, etc.) debido a su gran variedad de propiedades fisicoquímicas. Estas excelentes propiedades que presentan las nanopartículas de TiO_2 se deben a su estructura cristalina, tamaño de partícula y morfología, aunque son dependientes del método de síntesis (Reyes-Coronado et al., 2008).

Shen *et al* en su estudio sobre recubrimientos con nanopartículas de TiO_2 sobre acero, demostraron que se obtuvo buena resistencia a la corrosión debido a

la barrera cerámica de protección que se formó, además de que se pudo aprovechar la protección catódica usando radiación UV, estos efectos debido a la naturaleza cerámica y de semiconductor que tiene el TiO_2 (Shen et al., 2005).

Desde que Fujishima y Hona reportaron la reacción de separación de agua en electrodos de TiO_2 irradiados (Shen et al., 2005), los recubrimientos de TiO_2 han sido de gran ayuda debido a la protección catódica que ofrecen.

Cuando las nanopartículas decrecen su tamaño incrementan su band gap, el TiO_2 es irradiado con luz de energía más grande o igual que su band gap, con esto se generan pares electrón-hueco los cuales pueden producir reacciones redox en la superficie del recubrimiento con lo que se genera una protección catódica (Fu et al., 2005).

Recientemente las aplicaciones de recubrimientos de TiO_2 para protección catódica de metales bajo iluminación UV han sido estudiados (Shen et al., 2005). Sin embargo, esta propiedad no puede ser usada bajo condiciones sin irradiación de rayos UV, debido a que la titania sufre el problema de recombinación de cargas, este defecto puede ser evitado juntando otro semiconductor que tenga diferente nivel de band gap, lo cual puede reducir este inconveniente almacenando cierta energía durante su irradiación. Estas cargas subsecuentemente pueden ser liberadas en la oscuridad, manteniendo un potencial más negativo que el de corrosión, generando protección catódica (Shen et al., 2005).

Actualmente existen muchas investigaciones sobre el uso de este material en las que ya se ha comprobado su eficacia (Abdeen et al., 2019).

Mencionando algunos de estos ejemplos están: la deposición de nanopartículas en fase anatasa sobre la superficie de acero inoxidable por el método de sol-gel, seguido de un tratamiento hidrotermal, en la que se aumentó la protección del acero inoxidable cuando se examina en una solución de Ringer (Abdeen et al., 2019).

Siguiendo el mismo método de preparación, con la adición de tres o cuatro capas de nanopartículas de TiO_2 (464 nm) sobre el sustrato, se descubrió que se llegaba a tener la mejor protección anticorrosión. Aunque la formación de múltiples capas mejora la resistencia del nanorecubrimiento, una aplicación sucesiva de más de 5 o 6 capas incrementa la susceptibilidad de los recubrimientos a la deformación. La tensión residual dentro de las múltiples capas genera deflexiones arriba y a los lados. Este estrés generado entre las capas afecta la adhesión y deflexión del recubrimiento, decrementando la resistencia a la corrosión (Abdeen et al., 2019).

Una reducción en el tamaño de las nanopartículas mejoró la resistencia a la corrosión cuando se aplicó el recubrimiento sobre una superficie de acero al carbón en una solución de H_2SO_4 . Modificando el recubrimiento de titania mediante el dopamiento con un anión de Nitrógeno, se mejoró la estructura del recubrimiento y por lo tanto las propiedades anticorrosión, con el Nitrógeno se obtuvo la mejor resistencia a la corrosión sobre otros aniones como sulfuros o cloruros (Abdeen et al., 2019).

La técnica utilizada en la preparación de la superficie del sustrato y el método de deposición del nanorecubrimiento son pasos importantes que definen la estructura, y afecta las propiedades anticorrosión. Se ha comprobado que se mejora el rendimiento del recubrimiento controlando el tamaño de partícula y grosor de la película, además de ofrecer un beneficio al medio ambiente sustituyendo a los recubrimientos con componentes tóxicos.

Sonoquímica

Investigaciones realizadas en el área de cavitación para la síntesis de nanopartículas mesoporosas, descubrieron que el ultrasonido puede generar cavitación en un medio.

La cavitación es el fenómeno de formación secuencial, crecimiento y colapso de millones de burbujas de vapor microscópicas (vacíos), el colapso o

implosión de estas cavidades crea altas temperaturas de cerca de 5,000 - 10,000 K y presiones de cerca de 1000 – 2000 atm resultando en puntos calientes localizados de vida corta en un fluido frío (Moholkar et al., 2000; Patil and Pandit, 2007).

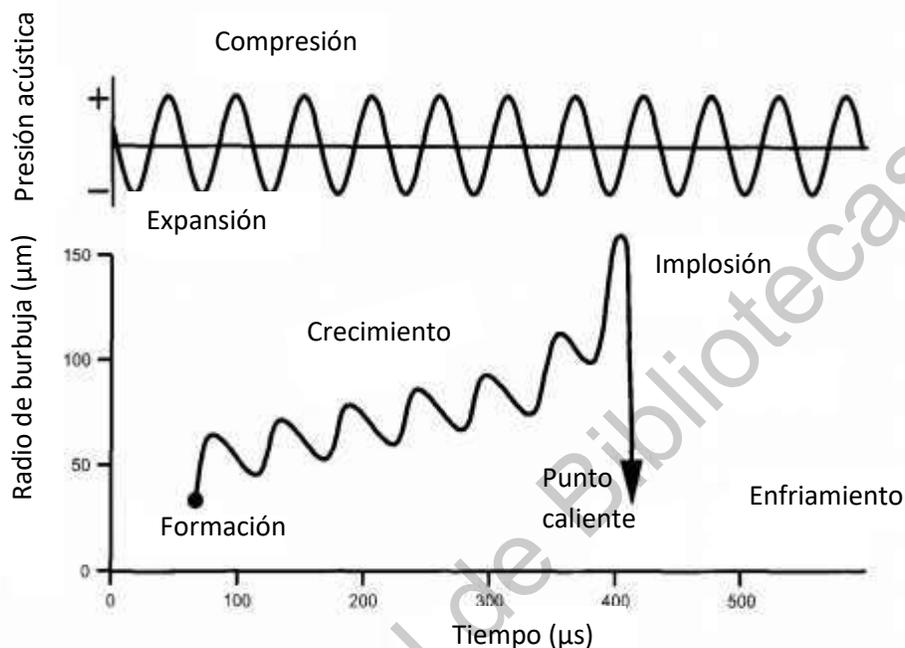


Figura 5. Gráfico de formación y colapso de burbujas

La preparación de óxidos nanofásicos por medio de sonoquímica se ha realizado de hace tiempo y continúa empleándose. TiO_2 , MnO_x , entre otros, han sido preparados usando radiación ultrasónica (Gedanken, 2004).

Precursores como isopropóxidos de titanio, $MnSO_4$, $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$ etc., han sido empleados para la fabricación sonoquímica de nanoóxidos. Awati et al estudiaron las ventajas de la sonicación por encima de los métodos convencionales para la preparación de TiO_2 (Awati et al., 2003), (Park et al., 2006). En lo que se encontró que había una distribución y dispersión uniforme de las nanopartículas, ligeramente mayor área superficial, mejor estabilidad térmica y mejor pureza de fase. Para producir nanopartículas metálicas por medio del proceso de cavitación, se empieza con la coprecipitación de los componentes de óxidos metálicos (Awati et al., 2003). El precipitado es puesto en un dispositivo

donde inmediatamente se eleva a grandes presiones dentro de volúmenes pequeños, el gel precipitado experimenta fuerzas de corte y calor cavitacional. Estos dos aspectos guían a la formación de partículas nanofásicas y pureza de fase en óxidos metálicos complejos (Moser, 1995).

Suslick *et al*/ establecieron que los efectos químicos del ultrasonido no se derivan directamente del acoplamiento de campo acústico con especies químicas en un nivel molecular, en su lugar la sonoquímica y sonoluminiscencia derivan principalmente de cavitación acústica, la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas en líquidos irradiados con ultrasonido de alta intensidad (York and 1998, 1984).

La formación y el comportamiento de la burbuja de cavitación está ligado a la presión del sonido aplicada, lo que a su vez depende del tipo de reactor y la fuente de ultrasonido (frecuencia, área de emisión, intensidad y energía). Para optimizar cualquier reacción química, el primer paso es optimizar el proceso de cavitación tanto como sea posible; esto encapsula la mínima pérdida de energía y la optimización de la frecuencia de oscilación de rompimiento de la burbuja, ya que la topología de la presión acústica depende del tipo de reactor así como la fuente de ultrasonido (Prasad *et al.*, 2010b).

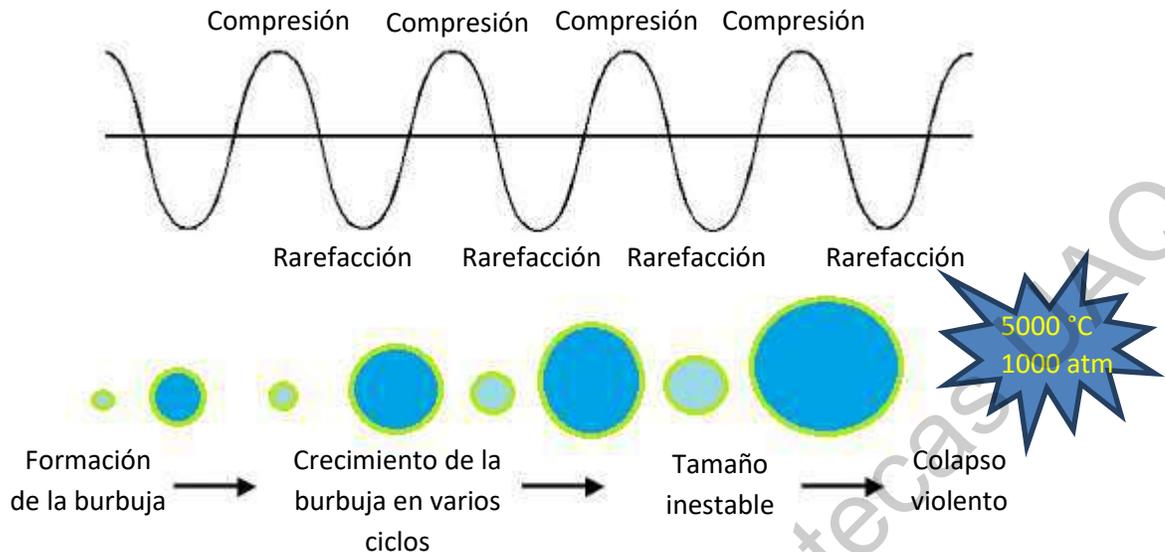


Figura 6. Formación de burbujas

Para todas las reacciones de sonoquímica existe un óptimo poder en el cual una reacción puede ser realizada de manera óptima para que se evite la pérdida innecesaria de energía. El objetivo principal es reducir los costos, en el caso de reacciones como la hidrólisis, el aumento de densidad de poder incrementa el porcentaje de reacción lo que resulta en un óptimo/máximo valor, después del cual el rendimiento decrece, aunque se le aplique otro incremento de densidad de poder (Sivakumar and Pandit, 2001).

La cavitación tiene una amplia propagación en la industria de nanopartículas, debido a las ventajas que ofrece, por ejemplo, mejorando la cinética química y reduciendo el tamaño de partícula a un nivel nanométrico con relativa facilidad. Los productos obtenidos son en ocasiones nano-amorfos y en otros casos nano-cristalinos, esto depende de la temperatura en la región del fluido donde la reacción se realiza.

Una de las propiedades del dióxido de titanio es su habilidad para agregarse en grandes tamaños de partículas por medio de enlaces químicos; el ultrasonido es el método más efectivo para prevenir la agregación y es una

poderosa herramienta para dispersar partículas en sistemas heterogéneos (Prasad et al., 2010b).

Las condiciones extremas durante la sonicación hacen que se tenga un alto mezclado, el tamaño de las partículas decrezca y el área superficial se vuelva más grande (Prasad et al., 2010b).

Hay dos efectos ultrasónicos en la síntesis de nanomateriales; el efecto ultrasónico en la nucleación y crecimiento de partículas sólidas que son generadas por la fase líquida y el efecto del ultrasonido en la síntesis que involucra el proceso de disolución-reprecipitación (Al-Taweel and Saud, 2016).

CAPITULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

El uso de nanopartículas de TiO_2 como recubrimiento aportará a la superficie propiedades anticorrosivas e hidrofóbicas, de igual manera ofrecerá buena estabilidad química y resistencia química a las superficies metálicas.

Objetivos generales

- Generar un nanomaterial a base de TiO_2 mediante la técnica sol-gel asistida por sonoquímica, para su aplicación como recubrimiento anticorrosivo sobre superficies metálicas.

Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 mediante el método sol-gel asistido por sonoquímica.
- Caracterizar el nanomaterial por medio de las técnicas DRX y pruebas de corrosión y dureza.
- Evaluar las propiedades anticorrosivas y antidesgaste del recubrimiento de TiO_2 mediante las técnicas de corrosión y dureza para su aplicación como recubrimiento anticorrosivo.
- Corroborar la eficiencia del recubrimiento aplicándolo sobre diferentes tipos de metales empleados en la industria.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

A continuación, se describe el método de síntesis utilizado en esta investigación, así como los materiales y reactivos empleados.

Síntesis de nanopartículas de dióxido de Titanio

Los reactivos empleados en esta investigación se mencionan a continuación: Tetraisopropóxido de Titanio (IV) (TTIP, Sigma Aldrich), 2-propanol (J.T. Baker), ácido nítrico (HNO_3) (37%, J.T. Baker) y agua destilada, todos usados sin realizar ningún cambio en su composición.

La síntesis consistió de una serie de 5 pasos en los que se tuvo demasiado cuidado al hacer reaccionar los compuestos, ya que, si no se tenía la precisión suficiente, el material salía con defectos y con propiedades pobres que no cumplían con las expectativas de este proyecto. El primer paso consistió en administrar calor con una placa calefactora a una cantidad de 2-propanol manteniendo una temperatura de 40 °C con agitación continua. Al llegar a esta temperatura se siguió manteniendo la agitación subiendo un poco más la intensidad, una vez que la agitación y temperatura se tuvieron de la manera óptima se agregó TTIP gota a gota, cuidando que no se oxidara, en un periodo no mayor a 15 min, ya que pasado este tiempo el alcohol comenzaba a evaporarse y a desbalancear la reacción, causando que el material fallara al terminar el proceso. Después de agregarlo la solución resultante se dejó reposar a 40 °C por 5 min con una agitación moderada. Al cumplirse el tiempo una solución 0.1 M de ácido nítrico previamente preparada, fue adicionada lentamente para que la reacción se diera completamente, continuando con la agitación por 10 min a 40 °C. Pasado este tiempo la solución resultante fue sonicada durante 15 min con un sonicador (Hielscher UP200Ht) con amplitud e intensidad de 100 % buscando generar una solución homogénea sin aglomeración de las nanopartículas.

El producto obtenido se dejó reposar y fue secado a temperatura ambiente por un periodo de 24 hr.

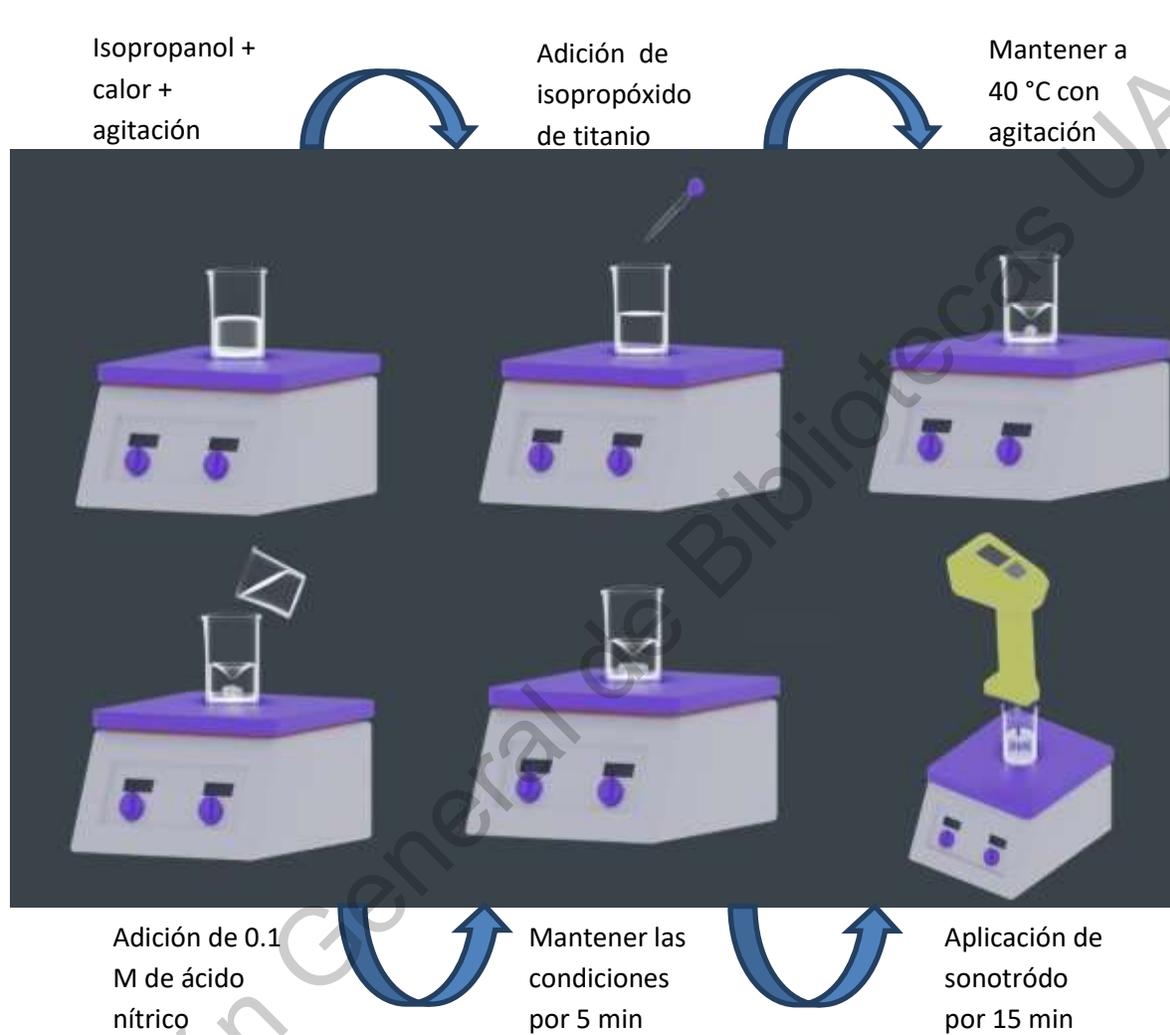


Figura 7. Metodología de la síntesis de TiO_2 asistido por sonoquímica

CAPITULO 5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Pruebas físicas: dureza

En las siguientes figuras, de la 8 a la 10, se muestran los resultados de los ensayos de dureza según la norma *ASTM D3363*, realizados al recubrimiento de TiO_2 aplicado sobre placas de vidrio. Esta prueba evalúa la resistencia de los recubrimientos a ser dañados al momento de rayarlos, utilizando lápices con diferentes durezas, que se identifican de menor (B) a mayor dureza (H). El lápiz se coloca a 45° con una presión constante. Se debe de hacer un trazo uniforme a lo largo de la película y verificar visualmente si el recubrimiento presenta daños como huecos, ranuras o picaduras. Las imágenes obtenidas fueron tomadas con un microscopio digital LED marca ODAR de 110V con una amplificación de 1000x. Esta fue la primera aplicación del TiO_2 como película sobre una superficie plana. Las pruebas se realizaron con lápices de diferentes durezas que fueron desde 8B a 8H.

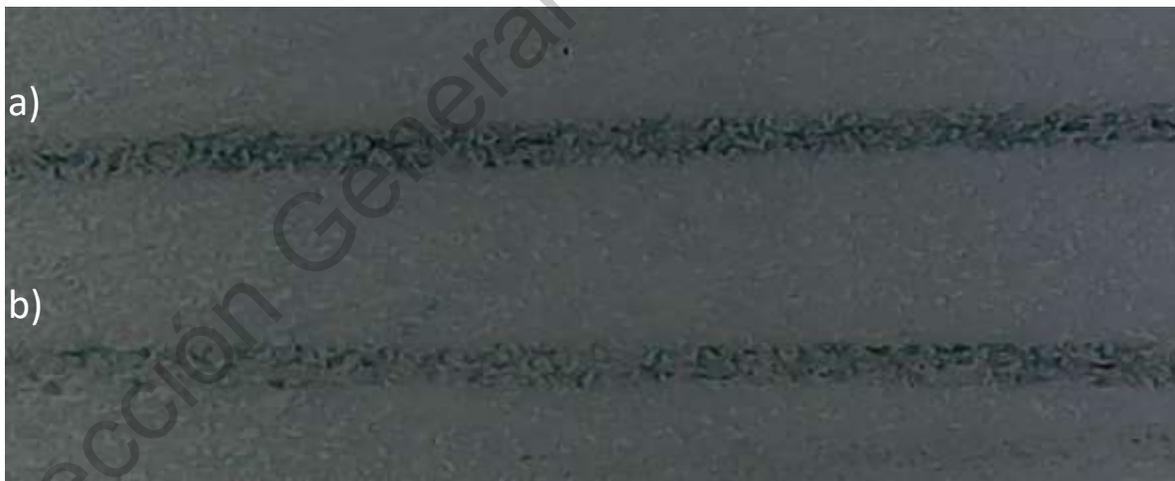


Figura 8. Micrografía pruebas de rayado con lápices a) 2B y b) H

Los lápices 8B a H no provocaron cambio alguno en las películas al rayarlas, lo que demuestra que la dureza de los primeros lápices empleados no fue suficiente para provocar daños en el recubrimiento, por consiguiente, se emplearon los lápices con una composición más dura para seguir con el análisis.

En la fig. 8 se pueden apreciar las marcas de los lápices 2B y H mencionados, de manera uniforme, sin que exista un desprendimiento por parte del nanomaterial sobre la superficie de vidrio, esto nos indica que el material presentaba una dureza mayor al lápiz H. Se procedió a utilizar lápices con una mayor dureza, que fueron de 2H a 8H.

A medida que la dureza del lápiz fue incrementando, la película comenzó a presentar daños en su superficie, observándose que la uniformidad que tenía al inicio fue disminuyendo hasta el punto de presentar huecos y hendiduras al momento en que el lápiz pasaba sobre esta. Los cambios empezaron a presentarse a partir del lápiz 4H, en donde se logra apreciar una falta de homogeneidad en los trazos y el recubrimiento va perdiendo una cantidad de material mínima en la superficie.



Figura 9. Micrografía pruebas de rayado con lápices a) 4H, b)8H y c)6H

La fig. 9 muestra cómo los lápices van desprendiendo mayor cantidad de material de la superficie al aumentar su dureza. En el lápiz 8H se observa cómo hay un mayor desprendimiento al rayar la superficie, ya que presenta hendiduras y ranuras a lo largo del trazo, por lo que se puede concluir que la película tiene una dureza 8H, de acuerdo a la norma *ASTM D3363*. Resultando en una dureza eficaz del nanomaterial, lo que indica que se obtuvo un recubrimiento con buenas propiedades de dureza, debido a que las nanopartículas de TiO_2 formaron una barrera física uniforme y resistente, como se esperaría de un nanomaterial cerámico, con la adherencia necesaria para funcionar como película protectora.



Figura 10. Micrografía prueba de rayado con lápiz 8H

Difracción de rayos X (DRX)

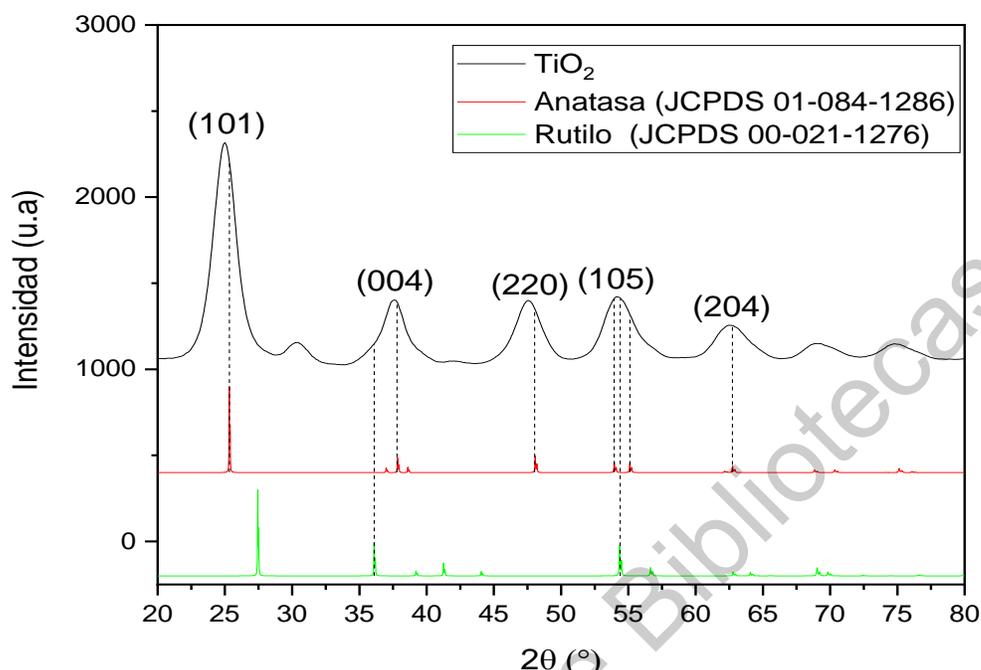


Figura 11. Difractograma de TiO_2 sintetizado por método sonoquímico

Se realizó el estudio de los patrones de difracción de rayos X de la muestra para conocer las propiedades cristalinas del material, así como para obtener parámetros como el tamaño de cristalito y tensión cristalina. Se utilizó un difractómetro D8 Advance de la marca Bruker equipado con un tubo sellado de Cu para generar una radiación $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$, entre los ángulos de Bragg, $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ a un paso de 0.05° . Posteriormente se utilizó el método de Williamson-Hall para calcular tamaño de cristalito y tensión en la red cristalina (Kibasomba et al., 2018a).

La fig.11 muestra el difractograma resultante del análisis. Como se puede observar se tienen reflexiones en 24.99° , 35.57° , 47.57° y 62.69° , que pertenecen a los planos (101), (004), (200) y (204) respectivamente. Estas reflexiones corresponden al dióxido de titanio en fase anatasa, de acuerdo con el archivo de difracción JCPDS-2048-1285. Por lo que podemos decir que esta es la fase predominante para este material.

En la difracción correspondiente al ángulo 54.33 se puede apreciar un traslape de difracciones, en las cuales se encuentra el plano cristalino (105), esto debido al tratamiento ultrasónico que se efectúa para poder cambiar las propiedades hidrofóbicas del material.

Se aprecia una difracción en el ángulo a 37.25° correspondiente al plano (110) que corresponde a la fase Rutilo de la muestra.

Se hizo el cálculo del tamaño de cristalito y la tensión de la red cristalina debido a defectos intersticiales, vacancias, dislocaciones o fallas por medio del método Williamson-Hall (Khorsand Zak et al., 2011; Kibasomba et al., 2018a; Ghasemi Hajiabadi et al., 2019). Los resultados obtenidos presentan un tamaño de cristalito de 5 nm y una tensión de 0.039.

Se logró obtener la fase cristalina anatasa sin la necesidad de un proceso térmico posterior a la síntesis, únicamente usando sonoquímica se obtuvo una combinación de fases cristalinas, siendo anatasa la de mayor proporción.

Corrosión

En esta sección se estudia el recubrimiento aplicado a la superficie de metales. Los metales empleados fueron acero 1018 y 12L13. La preparación de los metales fue realizada cortando pequeñas piezas de 1 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor, sometidas a un procedimiento de pulido espejo para proporcionar una superficie completamente lisa y libre de contaminantes, en la que el recubrimiento se pudiera evaluar de manera óptima. Se usó papel lija de 320 a 600 (tamaño de grano), posteriormente se lavaron con acetona y etanol para retirar cualquier contaminante externo que se hubiera adherido. Las imágenes obtenidas fueron realizadas por medio del microscopio digital LED marca ODAR de 110 V con una amplificación de 1000x. La película se aplicó con un aerógrafo para mantener una película uniforme. Después de su aplicación se dejó secar a temperatura ambiente por un periodo de 24 hr. Las muestras fueron sumergidas en una solución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 3% en peso, con una temperatura exterior de $31.8^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, durante 100 hr.

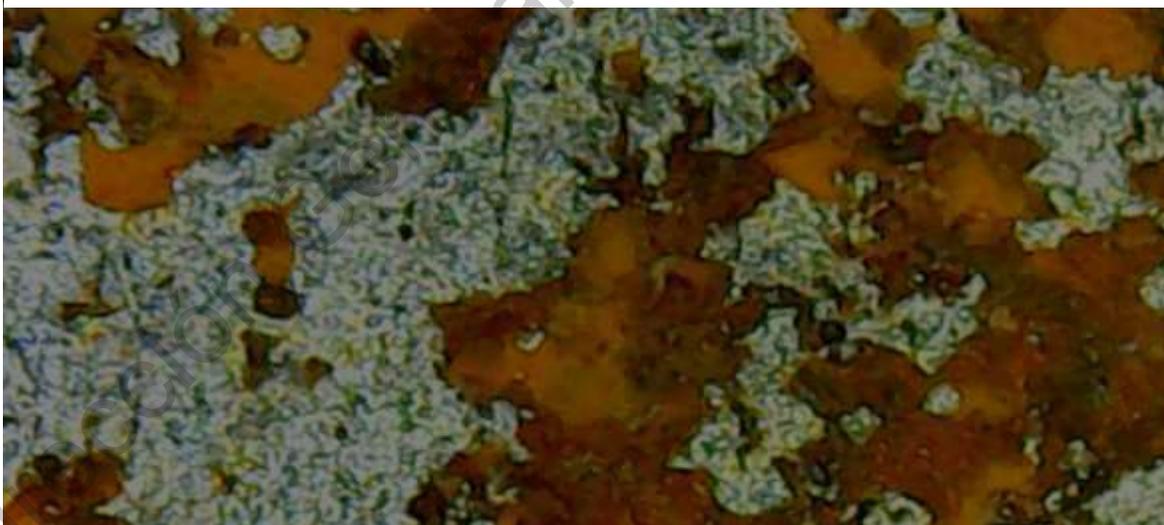


Figura 12. Micrografías recubrimiento de TiO_2 aplicado sobre acero 1018 después de 100 hr en solución salina

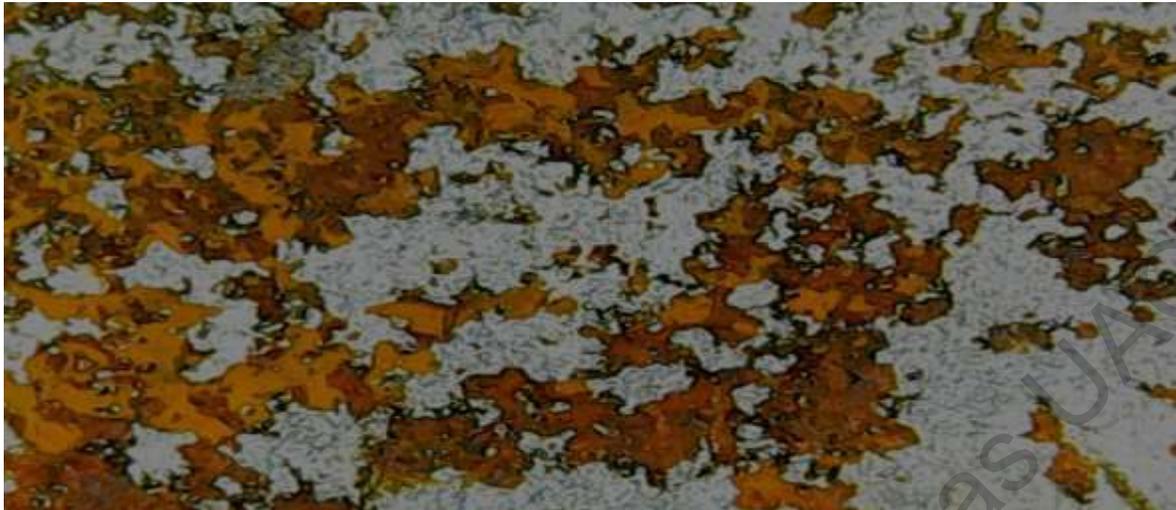


Figura 13. Micrografía recubrimiento de TiO₂ aplicado sobre acero 12L13 pasadas 100 hr en solución salina

Pasadas las 100 hr se observó cómo el metal 1018 se oxidó en algunas regiones como era de esperarse, sin embargo, no toda el área fue oxidada, gran parte no presentaba signos de oxidación. Por lo cual se puede inferir que las áreas donde el metal no se oxidó, fue donde el recubrimiento se adhirió satisfactoriamente y funcionó proporcionando una barrera física con la cual se aislaron los compuestos oxidantes, gracias a esto el proceso de oxidación pudo contrarrestarse. Al pasar el mismo tiempo en el acero 12L13 el recubrimiento no presentó cambios notorios en las regiones oxidadas en comparación al acero 1018. En ambas micrografías se pueden observar áreas libres de oxidación por lo que se puede decir que las nanopartículas de TiO₂ realizaron la función protectora de manera óptima en ambos metales.

Dado que no se le aplicó directamente radiación UV de 365 nm para observar un mecanismo de protección catódica, se puede inferir que el mecanismo que se presentó fue uno pasivo, de barrera, en el que las especies reactivas como O₂, OH⁻ o H₂O no atacaran la superficie del metal permitiendo la oxidación.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de TiO_2 en fase anatasa por medio del método sol-gel asistido con sonoquímica. El proceso no requirió un tratamiento térmico posterior a la aplicación de ultrasonido para obtener la fase cristalina deseada, como en la mayoría de las síntesis reportadas actualmente, con lo cual se ahorró en energía al utilizar un método asistido por sonoquímica.

En la prueba *ASTM D3363* se obtuvo un excelente resultado, ya que se consiguió una dureza de (8H), lo que representa una alta dureza de acuerdo a la norma utilizada, esta medida es óptima para la aplicación del recubrimiento en superficies planas, lo cual indica que es un prometedor material para esta aplicación.

El difractograma obtenido del análisis XRD, mostró que se obtuvo la fase cristalina en mayor proporción anatasa, como era lo esperado. El empleo de ultrasonido facilitó el procedimiento y redujo el tiempo de síntesis al no tener que realizar un proceso térmico posterior para obtener la fase cristalina. El tamaño de cristalito fue óptimo, ya que ayudó a que el material lograra ser hidrofóbico. La tensión presentada fue buena ya que no representaba fallas en la estructura cristalina.

La aplicación del recubrimiento en los dos metales empleados mostró similitud en los resultados, al exhibir una buena protección anticorrosiva, debido a que no toda la superficie fue corroída, por lo que se puede concluir que el nanomaterial puede funcionar en diferentes metales que son altamente utilizados en la industria, formando una barrera física, químicamente estable y con propiedades físicas excelentes.

Al analizar los resultados obtenidos en esta investigación se puede inferir que el recubrimiento sintetizado mediante el método sol-gel asistido por sonoquímica puede ser de potencial uso como recubrimiento anticorrosivo en superficies metálicas.

En estudios posteriores se espera realizar más caracterizaciones para corroborar los resultados presentados en esta investigación.

LITERATURA CITADA

- Abdeen, D., M. El Hachach, M. Koc, and M. Atieh. 2019. A Review on the Corrosion Behaviour of Nanocoatings on Metallic Substrates. *Materials* (Basel). 12:210. doi:10.3390/ma12020210. Available from: <http://www.mdpi.com/1996-1944/12/2/210>
- Al-taweel, S. S., and H. R. Saud. 2016. New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound- assisted sol-gel method $D = \beta \cos \theta$. *J. Chem. Pharm. Res.* 8:620–626.
- Al-Taweel, S. S., and H. R. Saud. 2016. New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method. *J. Chem. Pharm. Res.* 8:620–626. Available from: www.jocpr.com
- Anandhan, S., and S. Bandyopadhyay. 2011. Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications. In: *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. InTech. Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-and-polymers-with-analytical-methods/polymer-nanocomposites-from-synthesis-to-applications>
- Andreatta, F., P. Aldighieri, L. Pausa, R. Di Maggio, S. Rossi, and L. Fedrizzi. 2007. Electrochemical behaviour of ZrO₂ sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy. *Electrochim. Acta.* 52:7545–7555. doi:10.1016/j.electacta.2006.12.065. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468607000734>
- Awati, P. S., S. V. Awate, P. P. Shah, and V. Ramaswamy. 2003. Photocatalytic decomposition of methylene blue using nanocrystalline anatase titania prepared by ultrasonic technique. *Catal. Commun.* 4:393–400. doi:10.1016/S1566-7367(03)00092-X. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156673670300092X>
- Baena, L. M., M. Gómez, and J. A. Calderón. 2012. Aggressiveness of a 20% bioethanol–80% gasoline mixture on autoparts: I behavior of metallic materials and evaluation of their electrochemical properties. *Fuel.* 95:320–328. doi:10.1016/j.fuel.2011.12.002. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236111007563>
- Bard AJ, Stratmann M, F. G. 2006. *Encyclopedia of electrochemistry: corrosion and oxide fi lms*. 5th edn. Wiley VCH, Weinheim, Germany.
- Bierwagen, G. 2008. The physical chemistry of organic coatings revisited—viewing coatings as a materials scientist. *J. Coatings Technol. Res.* 5:133–155. doi:10.1007/s11998-007-9066-4. Available from: <https://sci-hub.do/https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11998-007-9066-4.pdf>
- Calderón, J. A., J. P. Jiménez, and A. A. Zuleta. 2016. Improvement of the erosion-corrosion resistance of magnesium by electroless Ni-P/Ni(OH)₂-ceramic nanoparticle composite coatings. *Surf. Coatings Technol.* 304:167–178. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.04.063. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897216303231>
- Campestrini, P., H. Terry, A. Hovestad, and J. H. . de Wit. 2004. Formation of a cerium-based

conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. *Surf. Coatings Technol.* 176:365–381. doi:10.1016/S0257-8972(03)00743-6. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897203007436>

Cho, C. P., O. S. Kwon, and Y. J. Lee. 2014. Effects of the sulfur content of liquefied petroleum gas on regulated and unregulated emissions from liquefied petroleum gas vehicle. *Fuel*. 137:328–334. doi:10.1016/j.fuel.2014.07.090. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236114007558>

Choi, H., E. Stathatos, and D. D. Dionysiou. 2006. Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* 63:60–67. doi:10.1016/j.apcatb.2005.09.012. Available from: www.elsevier.com/locate/apcatb

Cramer, S. D., B. S. Covino, W. W. Scott, E. Marquard, H. Lampman, M. J. Riddlebaugh, and B. Musgrove. 2003. *ASM Handbook Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* Prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee. Available from: www.asminternational.org

Daniel, L. M., R. L. Frost, and H. Y. Zhu. 2007. Synthesis and characterisation of clay-supported titania photocatalysts. *J. Colloid Interface Sci.* 316:72–79. doi:10.1016/j.jcis.2007.08.023. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979707011770>

Davis, J. R. 2000. *The effects and economic impact of corrosion. Corrosion: Understanding the Basics.* ASM Int. Mater. Park. 1st ed:1–21.

Directorate., H. H. I. 2010. *External Corrosion Management Inspection Project.* Heal. Saf. Exec. Conroe.

Du, D., K. Chen, H. Lu, L. Zhang, X. Shi, X. Xu, and P. L. Andresen. 2016. Effects of chloride and oxygen on stress corrosion cracking of cold worked 316/316L austenitic stainless steel in high temperature water. *Corros. Sci.* 110:134–142. doi:10.1016/j.corsci.2016.04.035. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X1630186X>

Fu, G., P. S. Vary, and C.-T. Lin. 2005. Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings. *J. Phys. Chem. B.* 109:8889–8898. doi:10.1021/jp0502196. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0502196>

Gacitua, W., A. Ballerini, and J. Zhang. 2005. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 7. doi:10.4067/S0718-221X2005000300002. Available from: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2005000300002&lng=en&nrm=iso&tlng=en

Gedanken, A. 2004. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* 11:47–55. doi:10.1016/j.ultsonch.2004.01.037. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417704000446>

Ghasemi Hajiabadi, M., M. Zamanian, and D. Souri. 2019. Williamson-Hall analysis in evaluation of lattice strain and the density of lattice dislocation for nanometer scaled ZnSe and ZnSe:Cu particles. *Ceram. Int.* 45:14084–14089. doi:10.1016/j.ceramint.2019.04.107. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219309320>

- Grasset, F., R. Marchand, A.-M. Marie, D. Fauchadour, and F. Fajardie. 2006. Synthesis of CeO₂@SiO₂ core-shell nanoparticles by water-in-oil microemulsion. Preparation of functional thin film. *J. Colloid Interface Sci.* 299:726–732. doi:10.1016/j.jcis.2006.02.028. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706001366>
- Hanaor, D. A. H., I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, and C. C. Sorrell. 2012. Single and mixed phase TiO₂ powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide. *Adv. Appl. Ceram.* 111:149–158. doi:10.1179/1743676111Y.0000000059. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743676111Y.0000000059>
- Hibbard, G., K. . Aust, G. Palumbo, and U. Erb. 2001. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline cobalt. *Scr. Mater.* 44:513–518. doi:10.1016/S1359-6462(00)00628-X. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964620000628X>
- Hosseini, M., and A. S. Hamdy Makhlof. 2016. *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings.* (M. Hosseini and A. S. H. Makhlof, editors.). Springer International Publishing, Cham. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-26893-4>
- Hung, W.-I., K.-C. Chang, Y.-H. Chang, and J.-M. Yeh. 2011. Advanced Anticorrosive Coatings Prepared from Polymer-Clay Nanocomposite Materials. In: *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications.* InTech. Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposites-synthesis-characterization-and-industrial-applications/advanced-anticorrosive-coatings-prepared-from-polymer-clay-nanocomposite-materials>
- Ibrahim, S. A., and S. Sreekantan. 2010. Effect of pH on TiO₂ Nanoparticles via Sol-Gel Method. *Adv. Mater. Res.* 173:184–189. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.173.184. Available from: <https://www.scientific.net/AMR.173.184>
- Jones, D. A. 1992. *Principles and prevention of corrosion.* Macmillan.
- Khalil, K. M. S., and M. I. Zaki. 2001. Preparation and characterization of sol-gel derived mesoporous titania spheroids. *Powder Technol.* 120:256–263. doi:10.1016/S0032-5910(01)00278-9. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591001002789>
- Khorsand Zak, A., W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi. 2011. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sci.* 13:251–256. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255810004607>
- Kibasomba, P. M., S. Dhlamini, M. Maaza, C.-P. Liu, M. M. Rashad, D. A. Rayan, and B. W. Mwakikunga. 2018a. Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. *Results Phys.* 9:628–635. doi:10.1016/j.rinp.2018.03.008. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379717320466>
- Kibasomba, P. M., S. Dhlamini, M. Maaza, C.-P. Liu, M. M. Rashad, D. A. Rayan, and B. W. Mwakikunga. 2018b. Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman

- spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. *Results Phys.* 9:628–635. doi:10.1016/j.rinp.2018.03.008. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379717320466>
- Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. 2016. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. *NACE Int.* 216.
- Koch, G. H., Brongers, M. P., Thompson, N. G., Virmani, Y. P., & Payer, J. H. 2002. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. United States. Fed. Highw. Adm.
- Lamaka, S. V., M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, M. F. Montemor, and M. G. S. Ferreira. 2007. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy. *Electrochim. Acta.* 52:7231–7247. doi:10.1016/j.electacta.2007.05.058. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468607007153>
- van Lente, H., and J. I. van Til. 2008. Articulation of sustainability in the emerging field of nanocoatings. *J. Clean. Prod.* 16:967–976. doi:10.1016/j.jclepro.2007.04.020. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652607001163>
- Li, J., Y. Hao, H. Li, M. Xia, X. Sun, and L. Wang. 2009. Direct synthesis of CeO₂/SiO₂ mesostructured composite materials via sol–gel process. *Microporous Mesoporous Mater.* 120:421–425. doi:10.1016/j.micromeso.2008.12.014. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181108006422>
- Li, M., S. Luo, P. Wu, and J. Shen. 2005. Photocathodic protection effect of TiO₂ films for carbon steel in 3% NaCl solutions. *Electrochim. Acta.* 50:3401–3406. doi:10.1016/j.electacta.2004.12.031. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468604012277>
- Liu, J. L., & Bashir, S. 2015. Advanced nanomaterials and their applications in renewable energy.
- Ma, J. jin, J. Xu, S. Jiang, P. Munroe, and Z.-H. Xie. 2016. Effects of pH value and temperature on the corrosion behavior of a Ta₂N nanoceramic coating in simulated polymer electrolyte membrane fuel cell environment. *Ceram. Int.* 42:16833–16851. doi:10.1016/j.ceramint.2016.07.175. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216312524>
- Maege, I., E. Jaehne, A. Henke, H.-J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, and M. Stratmann. 1998. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. *Prog. Org. Coatings.* 34:1–12. doi:10.1016/S0300-9440(98)00010-1. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944098000101>
- Mazdiyasi, K. S. 1982. Powder synthesis from metal-organic precursors. *Ceram. Int.* 8:42–56. doi:10.1016/0272-8842(82)90014-1. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0272884282900141>
- Milojević, S. 2012. Multidisciplinary cognitive content of nanoscience and nanotechnology. *J. Nanoparticle Res.* 14:685. doi:10.1007/s11051-011-0685-4. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s11051-011-0685-4>

- Miyazaki, K., and N. Islam. 2007. Nanotechnology systems of innovation—An analysis of industry and academia research activities. *Technovation*. 27:661–675. doi:10.1016/j.technovation.2007.05.009. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166497207000697>
- Moholkar, V. S., S. P. Sable, and A. B. Pandit. 2000. Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission. *AIChE J.* 46:684–694. doi:10.1002/aic.690460404. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690460404>
- Montemor, M. F. 2014. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surf. Coatings Technol.* 258:17–37. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.031. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214005428>
- Moser, W. R. 1995. *Process for the Preparations of Solid State Materials*.
- Nazari, M. H., and X. Shi. 2016. Polymer-Based Nanocomposite Coatings for Anticorrosion Applications. In: *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*. Springer International Publishing, Cham. p. 373–398. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-26893-4_18
- Ozin, G. A., and L. Cademartiri. 2009. Nanochemistry: What Is Next? *Small*. 5:1240–1244. doi:10.1002/smll.200900113. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/smll.200900113>
- Park, J.-E., M. Atobe, and T. Fuchigami. 2006. Synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles with controlled sizes in aqueous solution using ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 13:237–241. doi:10.1016/j.ultsonch.2005.04.003. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417705000362>
- Patil, M. N., and A. B. Pandit. 2007. Cavitation – A novel technique for making stable nano-suspensions. *Ultrason. Sonochem.* 14:519–530. doi:10.1016/j.ultsonch.2006.10.007. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417706001350>
- Periyat, P., K. V. Baiju, P. Mukundan, P. K. Pillai, and K. G. K. Warriar. 2008. High temperature stable mesoporous anatase TiO₂ photocatalyst achieved by silica addition. *Appl. Catal. A Gen.* 349:13–19. doi:10.1016/j.apcata.2008.07.022. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08004298>
- Pinjari, D. V., K. Prasad, P. R. Gogate, S. T. Mhaske, and A. B. Pandit. 2015. Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique: Effect of calcination and sonication time. *Ultrason. Sonochem.* 23:185–191. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.10.017. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.10.017>
- Prasad, K., D. V. Pinjari, A. B. Pandit, and S. T. Mhaske. 2010a. Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique. *Ultrason. Sonochem.* 17:409–415. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.09.003. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.003>

- Prasad, K., D. V. Pinjari, A. B. Pandit, and S. T. Mhaske. 2010b. Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique: Effect of amplitude (power density) variation. *Ultrason. Sonochem.* 17:697–703. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.01.005. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.01.005>
- Rahmani, K., R. Jadidian, and S. Haghtalab. 2016. Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper–nickel alloys in a power plant cooling water system. *Desalination.* 393:174–185. doi:10.1016/j.desal.2015.07.026. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916415300345>
- Reyes-Coronado, D., G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, and G. Oskam. 2008. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology.* 19:145605. doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/19/14/145605>
- Rizzi, M., M. Trueba, and S. P. Trasatti. 2011. Polypyrrole films on Al alloys: The role of structural changes on protection performance. *Synth. Met.* 161:23–31. doi:10.1016/j.synthmet.2010.10.029. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677910004467>
- Saji, V. S. 2012. The impact of nanotechnology on reducing corrosion cost. In: *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials.* Elsevier. p. 3–15. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845699499500010>
- Samimi, A., and S. Zarinabadi. 2011. An Analysis of Polyethylene Coating Corrosion in Oil and Gas Pipelines. *J. Am. Sci.* 7:1032–1036. Available from: <http://www.americanscience.orghttp://www.americanscience.orgeditor@americanscience.org>
- Shen, G. X., Y. C. Chen, and C. J. Lin. 2005. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol–gel method. *Thin Solid Films.* 489:130–136. doi:10.1016/j.tsf.2005.05.016. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609005005134>
- Singh, R. 2014. Corrosion control for offshore structures: cathodic protection and high-efficiency Coating. *Gulf Prof. Publ.*
- Sivakumar, M., and A. B. Pandit. 2001. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density. *Ultrason. Sonochem.* 8:233–240. doi:10.1016/S1350-4177(01)00082-7. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417701000827>
- Sriraman, K. R., H. W. Strauss, S. Brahim, R. R. Chromik, J. A. Szpunar, J. H. Osborne, and S. Yue. 2012. Tribological behavior of electrodeposited Zn, Zn–Ni, Cd and Cd–Ti coatings on low carbon steel substrates. *Tribol. Int.* 56:107–120. doi:10.1016/j.triboint.2012.06.008. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X12002009>
- Stansbury, E., and R. Buchanan. 2000. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion.* ASM International. Available from: <https://sci-hub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X12002009>

hub.do/https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=baHwflpWpP8C&oi=fnd&pg=PR1&dq=Stansbury,+E.E.%3B+Buchanan,+R.A.+Fundamentals+of+Electrochemical+Corrosion%3B+ASM+International:+Materials+Park,+OH,+USA,+2000%3B+ISBN+0-87170-676-8.&ots=LuaNB2Ak

- Subasri, R., S. Deshpande, S. Seal, and T. Shinohara. 2006. Evaluation of the Performance of TiO₂-CeO₂ Bilayer Coatings as Photoanodes for Corrosion Protection of Copper. *Electrochem. Solid-State Lett.* 9:B1. doi:10.1149/1.2133723. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2133723>
- Swapna, M. V., and K. R. Haridas. 2016. An easier method of preparation of mesoporous anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasonic irradiation. *J. Exp. Nanosci.* 11:540–549. doi:10.1080/17458080.2015.1094189. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17458080.2015.1094189>
- Telegdi, J., T. Szabó, L. Románszki, and M. Pávai. 2014. The use of nano-/microlayers, self-healing and slow-release coatings to prevent corrosion and biofouling. In: *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. Elsevier. p. 135–182. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857096807500073>
- Visakh, P. M., & Morlanes, M. J. M. 2016. *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero-to Three-Dimensional Materials and Their Composites*.
- Visakh, P., and M. J. Martinez Morales. 2016. *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites*. Available from: <https://scihub.st/https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=2-DTCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR15&dq=Nanomaterials+and+nanocomposites+book&ots=v-hNGG81HX&sig=9mS7ceCJvfr8bGDpMuo3pRoRnU>
- Walker, R. 1993. Principles and prevention of corrosion. *Mater. Des.* 14:207. doi:10.1016/0261-3069(93)90066-5. Available from: <https://cds.cern.ch/record/245067>
- Wang, S., Z. Ma, Z. Liao, J. Song, K. Yang, and W. Liu. 2015. Study on improved tribological properties by alloying copper to CP-Ti and Ti–6Al–4V alloy. *Mater. Sci. Eng. C.* 57:123–132. doi:10.1016/j.msec.2015.07.046. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493115302265>
- Wang, W., Y. Pang, and S. N. B. Hodgson. 2009. XRD studies of thermally stable mesoporous tungsten oxide synthesised by a templated sol–gel process from tungstic acid precursor. *Microporous Mesoporous Mater.* 121:121–128. doi:10.1016/j.micromeso.2009.01.014. Available from: <https://scihub.do/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181109000377>
- Wang, Y., L. Zhang, Y. Hu, and C. Li. 2016. Comparative Study on Optical Properties and Scratch Resistance of Nanocomposite Coatings Incorporated with Flame Spray Pyrolyzed Silica Modified via in-situ Route and ex-situ Route. *J. Mater. Sci. Technol.* 32:251–258. doi:10.1016/j.jmst.2015.11.008. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030215001966>
- Wunderlich, W. 2014. The Atomistic Structure of Metal/Ceramic Interfaces Is the Key Issue for

- Developing Better Properties. *Metals (Basel)*. 4:410–427. doi:10.3390/met4030410. Available from: <http://www.mdpi.com/2075-4701/4/3/410>
- York, K. S.-J. W. & S. N., and U. 1998. 1984. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. *Chem. Eng. News*. 62:3. doi:10.1021/cen-v062n011.p003. Available from: <https://scihub.do/http://suslick.scs.illinois.edu/documents/koencyc1998516.pdf>
- Yousaf, S., M. A. Alhnan, A. Abdallah, B. Abdallah, I. Khan, and W. Ahmed. 2015. Nanocoatings in medicine. In: *Emerging Nanotechnologies for Manufacturing*. Elsevier. p. 418–443. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323289900000166>
- Youssef, K. M. ., C. . Koch, and P. . Fedkiw. 2004. Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition. *Corros. Sci.* 46:51–64. doi:10.1016/S0010-938X(03)00142-2. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X03001422>
- Yun, H., J. Li, H.-B. Chen, and C.-J. Lin. 2007. A study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel. *Electrochim. Acta*. 52:6679–6685. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.078. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468607005774>
- Zibareva, I. V. 2015. A review of information resources on nanoscience, nanotechnology, and nanomaterials. *Sci. Tech. Inf. Process.* 42:93–111. doi:10.3103/S0147688215020148. Available from: <http://link.springer.com/10.3103/S0147688215020148>

ANEXOS

Método Williamson-Hall

El método Williamson-Hall (W-H) para analizar el tamaño y la tensión del cristalito, es una mejora del método de Scherrer ($\beta_L = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$), ya que es más preciso y ofrece mayores beneficios al tener la posibilidad de calcular otras propiedades del material importantes como parámetro estructural y composición de fase. Su ecuación fue desarrollada en 1953 poco después de la ecuación de Scherrer (1918).

Se basa en el principio de que las fórmulas de Scherrer aproximadas de para el ensanchamiento por tamaño, β_L , y el ensanchamiento de la tensión, β_e , varían considerablemente con respecto al ángulo de Bragg, θ .

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}; \beta_e = C\epsilon\tan\theta \quad (1)$$

Una parte varía en relación a $1/\cos\theta$ y la otra respecto a $\tan\theta$. Si las dos contribuciones están presentes, entonces, su combinación será determinada por medio de una convolución. La simplificación del método W-H es asumir que la convolución de una simple suma o suma de cuadrados. Asumiendo esto se puede desarrollar lo siguiente:

$$\beta_{tot} = \beta_L + \beta_e = C\epsilon\tan\theta + \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (2)$$

Si se multiplica la ecuación por $\cos\theta$ se obtiene:

$$\beta_{tot}\cos\theta = C\epsilon_{W-H}\sin\theta + \frac{K\lambda}{D_{W-H}} \quad (3)$$

En donde D_{W-H} es el tamaño de grano, determinado de la gráfica de Williamson-Hall. Comparando este resultado con la fórmula de una línea recta (m =pendiente, c =intercepto), $y=mx+c$, se puede observar que de la relación $\beta_{tot}\cos\theta$ contra $\sin\theta$, se puede obtener la tensión de la pendiente de la recta ($C\varepsilon$) y el tamaño de cristalito del intercepto ($\frac{K\lambda}{D_{W-H}}$). A esto se le conoce como método Williamson-Hall (Kibasomba et al., 2018b)

Dirección General de Bibliotecas UAQ