



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Composito de Óxido de Grafeno/Polianilina/Polipirrol como Anticorrosivo de Cobre en presencia de agua al 3.5% de NaCl aplicando MSR

Graphene Oxide/Polyaniline/Polypyrrole Composite as a Copper Anticorrosive in the Presence of 3.5% NaCl Solution Using RSM

Arguelles-Ojeda, J.L.^{a*}, Ovando-Medina, V.M.^b

^a Ingeniería Mecánica Administrativa. Coordinación Académica Región Altiplano, Carr Central Km. 5+600, CP 78700, Matehuala, S.L.P. (<https://orcid.org/0000-0002-0961-4143>).

^b Ingeniería Química. Coordinación Académica Región Altiplano, Carr Central Km. 5+600, CP 78700, Matehuala, S.L.P. (<https://orcid.org/0000-0002-5704-5643>).

luis.arguelles@uaslp.mx^{*}; ovandomedina@yahoo.com.mx

Innovación tecnológica: La aplicación de un recubrimiento sintetizado a base de óxido de grafeno/polianilina/polipirrol para el cobre y así mejorar su resistencia a la corrosión.

Área de aplicación industrial: Todo tipo de industria que utilice el cobre en sus procesos de manufactura.

Recibido: 14 agosto 2025

Aceptado: 06 enero 2026

Abstract

Graphene, an atomically thin material discovered only twenty years ago, has become the focus of numerous investigations. Studies show that it has electrical, mechanical, thermal, and optical properties that exceed those of any other known material. In this work, a graphene oxide/polyaniline/polypyrrole (GO/PANI/PPy) composite was synthesized for use in copper coatings to improve their corrosion resistance in the presence of 3.5% NaCl seawater. The optimal proportions of GO to PANI and PPy in the composite to increase the copper corrosion resistance were determined through the Response Surface Methodology (RSM). The composite was characterized by FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), and electrical conductivity (CE). FTIR analysis demonstrated that GO, PANI, and PPy are incorporated into the composite, while TGA analysis indicated that the degradation temperature was between 200 and 400 °C, increasing thermal stability with increasing GO content. According to RSM, the samples that exhibited the highest corrosion resistance contained a small amount of GO and a 70/30 weight ratio of PPy/PANI, with a corrosion rate as low as 0.0138 mm/year and an anticorrosion efficiency of 98.66%.

Keywords: Corrosion, Graphene oxide, Polypyrrole, Polyaniline, RSM.

Resumen

El grafeno, un material de espesor atómico descubierto hace solo veinte años, se ha convertido en el centro de numerosas investigaciones. Los estudios demuestran que presenta propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas que superan las de cualquier otro material conocido. En este trabajo se sintetizó un compuesto a base de óxido de grafeno/polianilina/polipirrol (GO/PANI/PPy) para ser utilizado en recubrimientos de cobre para mejorar su resistencia a la corrosión en presencia de agua de mar al 3.5% de NaCl. Las proporciones óptimas de GO a PANI y PPy en el composito para mejorar la resistencia a la corrosión del Cu, se determinaron mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR). El composito se caracterizó mediante espectroscopía FTIR, análisis termogravimétrico (TGA) y conductividad eléctrica (CE). El análisis FTIR demostró que el GO, PANI y PPy están incorporados en el composito, mientras que el análisis TGA indicó que la temperatura de degradación está entre 200 y 400 °C, aumentando la estabilidad térmica con el contenido de GO. De acuerdo con la MSR, las muestras que presentaron mayor resistencia a la corrosión fueron aquellas con una pequeña cantidad de GO y una relación en peso de PPy/PANI de 70/30, teniendo una velocidad de corrosión tan baja como 0.0138 mm/año y una eficiencia anticorrosiva del 98.66%.

Palabras clave: Corrosión, Óxido de grafeno, Polipirrol, Polianilina, MSR.

1. Introducción

La corrosión atmosférica de los metales es muy común y provoca pérdidas económicas sustanciales cada año. Los costos de la corrosión ascienden al menos al 4-5 % del Producto Interno Bruto de los países. Se ha reportado que la corrosión atmosférica es responsable de más fallas en términos de costo y tonelaje que cualquier otro tipo de proceso de degradación de materiales. La corrosión en una estructura puede manifestarse de diferentes formas: desde una superficie uniforme y exfoliante fácilmente detectable hasta una forma intragranular y con picaduras muy difíciles de detectar. Además, puede deberse a una variedad de factores físicos y ambientales. Con el fin de explorar la corrosión atmosférica de los materiales metálicos, se han puesto a prueba una infinidad de métodos de recubrimiento, inhibidores y optimización de sistemas de monitoreo en medios corrosivos (Harilal et al., n.d.; Hussain & Schaus, 2022; N. Li et al., n.d.; X. Li et al., 2022; Senocak et al., n.d.; H. Wang et al., 2022). Las formulaciones

anticorrosivas tradicionales contienen plomo o cromo hexavalente como agentes activos, los cuales se consideran contaminantes y representan un riesgo para los seres humanos (Deyá et al., 2013), por lo que la sustitución de materiales anticorrosivos tóxicos de las formulaciones de pinturas se ha vuelto de primordial importancia en las últimas tres décadas.

En la actualidad, se han llevado a cabo múltiples estudios con el fin de utilizar el GO debido a sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas únicas que posee respecto a otros materiales (Majumder et al., 2022). Dentro de las propiedades fisicoquímicas del GO tenemos que: Es muy soluble en agua con ultrasonido o agitación mecánica; es un material anfifílico, es decir, tienen una parte lipofílica y otra parte hidrofílica; tiene la facilidad de formar enlaces por puentes de hidrógeno debido a su composición química; presenta propiedades antibacterianas y fluorescentes, entre otras.

Así mismo, es utilizado como material de recubrimiento para mejorar las propiedades mecánicas y químicas de los materiales (Bernardo Do Campo, 2021; Choi et al., 2022; Huong et al., 2022; Mostovoy et al., 2022; Rodríguez, 2021; Torre et al., 2021; WANG et al., 2022), siendo esta última aplicación la de interés en el presente trabajo.

Geng et al. (Geng et al., 2022), desarrollaron un recubrimiento a base de silano y óxido de grafeno para proteger de la corrosión las varillas de acero que componen las estructuras de hormigón. Los resultados indicaron que el recubrimiento con un espesor de alrededor de 45 μm muestra un incremento de la resistencia a la corrosión con una eficacia de protección de aproximadamente el 99.36% en medios salinos. Dutta et al. (Dutta & Karak, 2022), reportan la fabricación de un nanocomposito de poliéster, con un recubrimiento orgánico anticorrosivo y mecánicamente resistente, que utiliza un nanohíbrido de ZnO/GO-reducido y nanofibras de celulosa como agente de refuerzo en la matriz polimérica. Los nanocompositos preparados exhibieron una excelente actividad anticorrosiva en superficies metálicas con una eficiencia de protección contra la corrosión del 99.5 al 99.9 %, según lo confirmado por los estudios de corrosión electroquímica. Además, también se encontró que los materiales fabricados son transparentes a la luz visible, mecánicamente resistentes y térmicamente estables, además de que mostraron buena resistencia química y al envejecimiento UV.

Una opción para reemplazar los compuestos anticorrosivos son los polímeros orgánicos conductores, principalmente el polipirrol (PPy) y la polianilina (PANI). Entre los polímeros conductores, la PANI y el PPy son los más estudiados. Estos dos polímeros semiconductores llaman la atención por sus propiedades químicas y físicas como alta conductividad eléctrica, estabilidad

ambiental, actividad redox estable, fácil preparación y bajo costo, lo que permite aplicaciones como disipación electrostática, celdas de combustible, baterías, intercambiadores de aniones, sensores y recubrimientos anticorrosivos (Armelin et al., 2009). Estos polímeros pueden sintetizarse mediante electropolimerización u oxidación química. Este último método es de particular importancia porque constituye la vía más viable para la producción a gran escala (Ovando-Medina et al., 2011a). Por ejemplo, Baldissera y Ferreira (Baldissera & Ferreira, 2012) desarrollaron una resina epóxica anticorrosiva a base de PANI para la protección contra la corrosión de acero dulce en solución acuosa al 3.5% de NaCl. Estos autores observaron que la presencia de PANI aumentó la protección del acero dulce frente a la corrosión en comparación con materiales anticorrosivos típicos como el fosfato de zinc y el cromato de zinc. En un trabajo similar, Kalendova et al. (Kalendová et al., 2014) estudiaron la protección contra la corrosión de acero utilizando diferentes materiales pigmentarios (Fe_3O_4 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , silicato y grafito) tratados con PPy conductor y fosfato de PANI incorporados en una epoxiresina, observando que la eficiencia anticorrosiva era mayor cuando se utilizaba PANI en lugar de PPy, lo cual se atribuyó a la presencia de poros abiertos en el recubrimiento y a la mayor capacidad de absorción de agua del PPy en la película de polímero, lo que reduce el efecto barrera que resultó en la formación de burbujas en el recubrimiento.

Se ha informado ampliamente sobre el uso de películas de PPy como protección contra la corrosión del acero. Por ejemplo, Martins et al. (Martins et al., 2004) usó PPy electropolimerizado sobre electrodos de acero zincado en fase acuosa y en presencia de sales de citrato, succinato, oxalato, malato y tartrato. Ellos obtuvieron películas de PPy adherentes y homogéneas solo con

contraiones de tartrato, mientras que el rendimiento electroquímico de estos materiales en soluciones de NaCl al 3.5% mostró que los recubrimientos de PPy aumentaban el potencial de corrosión y reducían la corriente de corrosión.

La técnica de optimización clásica que consiste en cambiar una variable a la vez para determinar los efectos de las variables sobre la respuesta puede consumir mucho tiempo y es costosa, especialmente para sistemas multivariables, además de que no proporciona información sobre las interacciones entre diferentes factores. El diseño estadístico de experimentos se usa para optimizar los parámetros en sistemas multivariables, es una técnica que permite obtener modelos significativos de un fenómeno mediante un número mínimo de experimentos y también considera interacciones entre las variables (Aljuboury et al., 2016). El diseño más común bajo la metodología de superficie de respuesta (MSR) es el diseño central compuesto (DCC), que es eficiente y flexible, y proporciona datos suficientes sobre los efectos de las variables y el error general del experimento con un número mínimo de experimentos (Ahmad et al., 2005).

Debido a que el GO ha demostrado ser un excelente material para ser utilizado como recubrimiento, así como el PPy y la PANI, en el presente trabajo se optimizaron las proporciones de GO/PANI/PPy para recubrir placas de cobre y mejorar su resistencia a la corrosión en presencia de agua de mar simulada al 3.5% de NaCl (El agua de mar contiene una concentración promedio del 3.5% en peso de NaCl), para considerarlo como un posible material de bajo costo y de alta resistencia a la corrosión. El análisis de la combinación de componentes óptima del composito se realizó mediante la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), la cual ha demostrado ser una

excelente herramienta auxiliar en el diseño de las pruebas en múltiples investigaciones relacionadas con el desarrollo de nuevos materiales.

2. Metodología

Materiales

Pirrol (98%), anilina (97%), persulfato de amonio (APS, 99%) y 1-metil-2-pirrolidona (NMP, 99.5%) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Para la fabricación de los electrodos se utilizaron láminas de cobre de grado electrolítico (calibre 18, 1.245 mm). NaCl (99%) fue comprado de Jalmeq. Se usó agua desionizada en todos los experimentos. Los GO fueron obtenidos mediante el método modificado de Hummers, los cuales ya han sido bien caracterizados y reportados por Ledezma-Rodríguez et al. (Irigoyen et al., 2015).

Síntesis de los compositos de GO/PANI/PPy

Los compositos de GO/PANI/PPy fueron obtenidos mediante polimerización por oxidación química de los monómeros de pirrol y anilina en las cantidades que se muestran en la Tabla 1 en la sección de diseño experimental por MSR. Como ejemplo, en un matraz Erlenmeyer se agregaron 200 mL de agua desionizada, 2 g de anilina y 2 g de pirrol. Por otro lado, en un vaso de precipitado de 50 mL de capacidad, se dispersaron 0.2 g de GO en 10 mL de agua desionizada mediante ultrasonido durante 15 minutos y se agregó a la solución de pirrol y anilina con agitación magnética. Posteriormente, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 50 °C. Entonces, se agregó el APS en proporción molar 1:1 de APS:Anilina a la mezcla de reacción para iniciar la polimerización de los monómeros, la cual se dejó transcurrir durante 1 h. Finalmente, los compositos de GO/PANI/PPy fueron filtrados y lavados varias veces con agua desionizada y secados a 60 °C por 24 h.

Diseño experimental mediante MSR

Se realizaron varios experimentos para evaluar eficiencia del composito de GO/PANI/PPy en la protección anticorrosiva de cobre en presencia de agua de mar e investigar las proporciones óptimas de cada componente, para lo cual se empleó un DCC y la MSR en el diseño estadístico de experimentos. El análisis de datos proporciona las condiciones óptimas de las variables independientes y evalúa su relación con una variable independiente significativa, las cuales fueron la cantidad de GO y la relación en peso de PPY/PANI como variables independientes (dos factores), y la eficiencia anticorrosiva como variable dependiente (respuesta), tal como se muestra en la Tabla 1. Cada variable independiente se codificó en dos niveles, -1 y +1 según el DCC ortogonal, en los intervalos de valores

determinados a partir de un conjunto de experimentos preliminares. El número total de experimentos para dos factores fue 10.

El comportamiento del sistema fue explicado a través de un modelo polinomial empírico de segundo orden, como se muestra en la Ecuación (Montgomery et al.):

$$Y = \beta_0 + \sum_j^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + e_i \quad (\text{Ec. 1})$$

En donde Y es la respuesta, X_i y X_j son los factores (variables independientes), β_0 es el valor de la respuesta fijado en el punto central del diseño, β_i son los coeficientes lineales, β_{ij} son los coeficientes interactivos, β_{ii} son los coeficientes cuadráticos, k es el número de factores y e_i es un error aleatorio.

Tabla 1. Proporciones en peso y en % de GO, PANI y PPy ^{a), b)}

Muestra	GO (g)	PPy (g)	PANI (g)	% GO	% PPy	% PANI
GO1	0.101	2.8	1.2	2.5	68.3	29.3
GO2	0.200	1.2	2.8	4.8	28.6	66.7
GO3	0.200	2.8	1.2	4.8	66.7	28.6
GO4	0.101	2.0	2.0	2.5	48.8	48.8
GO5	0.200	2.8	1.2	4.8	66.7	28.6
GO6	0.020	2.0	2.0	0.5	49.8	49.8
GO7	0.020	1.2	2.8	0.5	29.9	69.7
GO8	0.101	1.2	2.8	2.5	29.3	68.3
GO9	0.020	2.8	1.2	0.5	69.7	29.9
GO10	0.200	2.0	2.0	4.8	47.6	47.6

a) Los pesos tienen un error ± 0.001 . b) Los porcentajes de error son $\pm 0.01\%$.

Preparación de los electrodos y pruebas electroquímicas de corrosión

La fabricación de los electrodos se realizó mediante la deposición de los compositos en láminas de cobre de 2×2 cm, para lo cual se prepararon tintas mediante la dispersión de 0.1 g cada composito previamente molido en un mortero de ágata en 5 mL de NMP en presencia de ultrasonido por 3 minutos.

Posteriormente, 2 mL de esta dispersión fueron depositados gota a gota sobre las láminas de cobre previamente lavadas y enjuagadas con metanol para remover impurezas y dejando secar los electrodos a temperatura ambiente por 12 h previo a las pruebas de corrosión. La Figura 1 muestra una fotografía del aspecto físico de los electrodos previo a las pruebas electroquímicas.

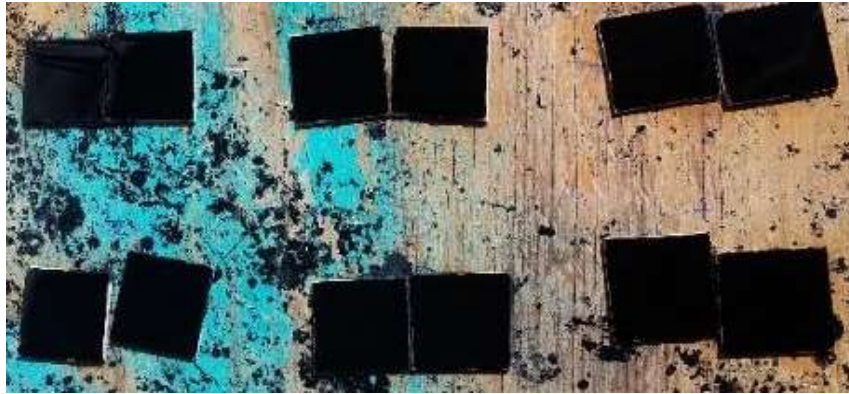


Figura 1. Aspecto físico de los electrodos de cobre recubiertos con los compositos de GO/PANI/PPy.

3. Caracterización

Los compositos de GO/PANI/PPy se analizaron mediante espectroscopia FTIR (Agilent, Cary 630) y mediante análisis termogravimétrico (TGA550, TA Instrument) utilizando 10 mg de cada muestra calentando de 25 a 800 °C a una velocidad de 20 °C/min. La conductividad eléctrica de las muestras se determinó mediante el método de cuatro puntas (cabezal de punta SP4 Lucas/Signatone con 0.04 pulgadas de espacio entre las puntas) acoplado a un instrumento Keithley (2400 SourceMeter). Los compuestos GO/PANI/PPy se prensaron en forma de discos (1 cm de diámetro × 3 mm de espesor) con 2 toneladas de presión.

Las caras recubiertas de las láminas de cobre fueron utilizadas como electrodos de trabajo, las cuales se montaron en una celda de corrosión llena de una solución acuosa de NaCl al 3.5% (200 mL), utilizando un electrodo de platino como contraelectrodo y uno de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Los tres electrodos se conectaron a un potenciostato/galvanostato (VersaSTAT4, AMETEK™ Scientific Instruments) y luego se realizó la prueba de corrosión mediante experimentos de voltamperometría de barrido lineal a potenciales entre -250 mV y +250 mV vs. Ag/AgCl (3,5 M) y a 0.5 mV/s de velocidad de barrido para obtener los diagramas polarización de Tafel. Adicionalmente, se

realizó la prueba de corrosión a una muestra de cobre sin recubrir como comparación.

La velocidad de corrosión (CR) en mm/año fue determinada como sigue (Qiu et al., 2017):

$$CR = \frac{I_{corr}(M)}{V(\rho)F} \times 87600 \quad (\text{Ec. 2})$$

En donde I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en A/cm², M representa la masa molar del metal (para cobre es 63.546 g/mol), V es la valencia química del Cu (la reacción de oxidación del Cu metálico es cuando pasa del 0 a +2, generando oxido cúprico, por tanto, $V=2 \text{ mol}^{-1}$), ρ es la densidad del Cu (8.96 g/cm³), F es la constante de Faraday (26.8 en A*h o 96,485 C/mol) y el valor de 87600 es un factor de conversión para obtener CR en mm/año.

La eficiencia anticorrosiva fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$EF (\%) = \frac{I_{corr}(\text{puro}) - I_{corr}(\text{recubierto})}{I_{corr}(\text{puro})} \quad (\text{Ec. 3})$$

En donde I_{corr} (recubierto) e I_{corr} (puro) representan las densidades de corriente de corrosión del Cu con y sin recubrimiento con los compositos de GO/PANI/PPy, respectivamente.

4. Resultados y discusión

Caracterización

La incorporación de los diferentes materiales en el compuesto fue verificada mediante FTIR. La Figura 2 muestra los espectros de FTIR de algunos composites de GO/PANI/PPy. Las principales señales correspondientes al PPy en la muestra GO1 (mayor contenido de PPy) se pueden ver claramente en este compuesto. Las bandas centradas en 1490 y 1560 cm^{-1} se deben a C-C y C=C de los anillos de pirrol, respectivamente (Ovando-Medina et al., 2011b). En el espectro de la muestra GO2 (mayor contenido de PANI), se aprecian también los picos característicos de la PANI, los cuales se encuentran centrados en 1570, 1500, 1258, 1130 y 828 cm^{-1} . La banda de

1448 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones mixtas de estiramiento C-C y de flexión C-H y C-N observadas en los espectros de los oligómeros aromáticos. Los picos en 1570 y 1130 cm^{-1} se pueden atribuir al estiramiento C=C de los anillos quinoideos (Q); el pico a 828 cm^{-1} se debe a la flexión C-H fuera del plano aromático del anillo 1,4. La señal en 1258 es característica del estiramiento C-N en el Q/cis-bencenoide (Bc)/Q, Q/anillo bencenoide (B)/B y B/B/Q de PANI (Corona-Rivera et al., 2014). El pico de 1500 cm^{-1} se debe a la PANI base, lo que es consistente con las deformaciones por estiramiento del anillo de quinona y benceno. Las principales bandas características del GO se observan en todos los espectros a 1710 y 1040 cm^{-1} tal como lo reportan Irigoyen et al. (Irigoyen et al., 2015).

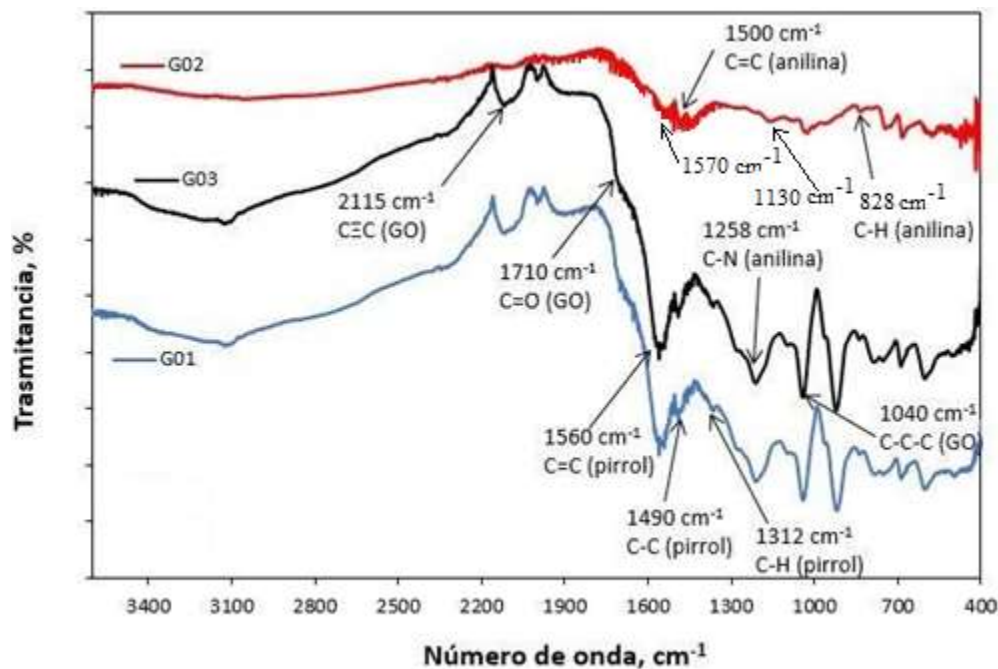


Figura 2. Espectros de FTIR de las muestras representativas GO1, GO2, GO3.

La interacción y el enlazamiento del recubrimiento GO-PPy-PANI con el sustrato de cobre se explican por una combinación de interacciones químicas y físicas que gobiernan su desempeño anticorrosivo. El óxido de grafeno actúa como una matriz

bidimensional rica en grupos oxigenados ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ y epóxidos), los cuales favorecen la integración con PANI y PPy mediante puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas y apilamiento π - π entre los dominios aromáticos del GO y las cadenas

conjugadas de los polímeros conductores, generando una red híbrida compacta y estable. A nivel interfacial, los átomos de nitrógeno presentes en PANI y PPy pueden coordinarse con el Cu superficial mediante interacciones tipo Cu-N, mientras que los grupos oxigenados del GO contribuyen a interacciones Cu-O, mejorando la adhesión del recubrimiento y limitando el acceso de especies corrosivas como Cl⁻, O₂ y H₂O. Durante la exposición en solución 3.5% NaCl p/v, la formación controlada de óxidos superficiales (principalmente Cu₂O y en menor medida CuO) bajo el recubrimiento desempeña un papel clave, ya que Cu₂O actúa como una capa pasiva semiconductor que reduce la cinética de disolución del cobre, mientras que la naturaleza redox de PANI y PPy contribuye a estabilizar este estado pasivo e inhibir la transformación hacia óxidos menos protectores.

La estabilidad térmica de los compositos fue determinada mediante análisis de TGA, cuyos resultados se muestran en la Figura 3. La Figura 3 muestra los porcentajes de pérdida de peso en función de la temperatura. Todas las muestras presentaron la misma cantidad de pérdida de masa (~ 5%) por debajo de los 100 °C, lo cual corresponde a agua físicamente adsorbida. Puede verse en esta figura que, a partir de los 185 °C, los compositos comienzan a descomponerse; este

primer cambio corresponde a la degradación del PPy, el cual tiene temperatura de descomposición reportada de aproximadamente 200 °C (Yussuf et al., 2018). El segundo cambio importante en la pérdida de masa ocurre aproximadamente a 300 °C, el cual corresponde a la degradación de la PANI (Y. Wang et al., 2020). Entre las muestras GO2 y GO3 (curva punteada en la Figura 3) lo único que cambia es la proporción de PPy a PANI de 30/70 a 70/30, aunque no es considerable, la pérdida de masa es ligeramente mayor en la muestra GO2, es decir, posee menor estabilidad térmica, aunque la PANI se degrada a mayor temperatura, su combinación con PPy y GO hacen que el composito sea menos estable térmicamente. Puede verse también que al disminuir la cantidad de GO en el composito (muestra GO7) la estabilidad térmica disminuye también, lo cual se debe a que las cadenas de PPy y PANI poseen mayor movimiento y por lo tanto se degradan más fácilmente. La presencia del GO disminuye la movilidad de las cadenas de los polímeros PPy y PANI, incrementando la resistencia térmica. También se observó que a altas temperaturas y para cantidades de GO mayores a 0.1 g (2.5% de composición total en el composito), la pérdida de masa es aproximadamente 35% en total, lo que demuestra la buena estabilidad térmica de los compositos.

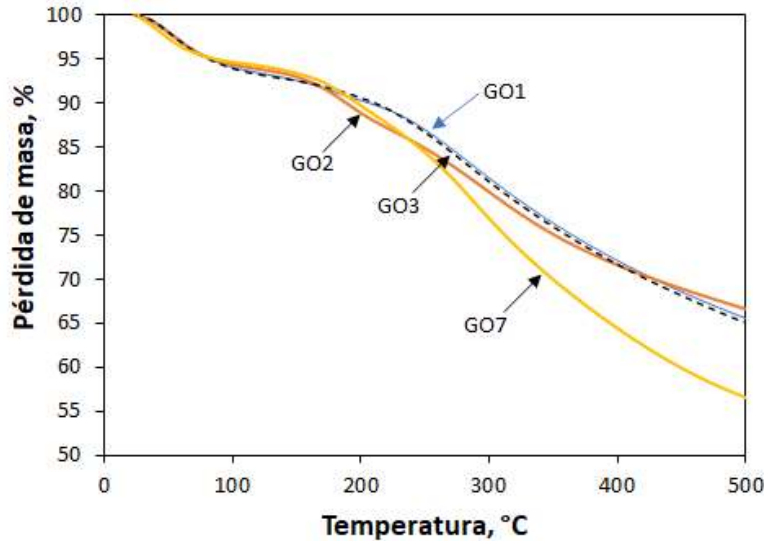


Figura 3. Análisis termogravimétrico de algunas muestras representativas de los composites de GO/PANI/PPy.

Corrosión electroquímica

La Figura 4 muestra los gráficos de polarización de Tafel de Cu recubierto con los composites de GO/PANI/PPy y el del Cu sin recubrir, mientras que la Tabla 2 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos en una solución acuosa de NaCl al 3.5%. Se puede ver para el Cu recubierto que los potenciales de corrosión de los electrodos se desplazan a valores menos negativos (incluso hasta valores positivos) desde -5 V para el Cu solo, hasta valores de -0.3 a +0.5V para los electrodos recubiertos con los diferentes composites, lo que indica una buena protección contra la corrosión.

Es interesante observar que la película GO1 (cantidad más baja de GO y mayor cantidad de PPy) mostró solo un 89.04% de eficiencia de protección contra la corrosión (Tabla 2), mientras que el composite con una pequeña cantidad de GO (0.5%) pero mayor cantidad de PANI respecto al PPy (30/70 PPy/PANI) presentó el mayor valor de EF (98.66%), esto en la muestra G08, pero al aumentar el contenido de GO (muestra GO2) esta EF

disminuyó ligeramente. La Tabla 2 también muestra que, a mayor conductividad eléctrica, menor es la EF. Este comportamiento podría indicar que están presentes ambos mecanismos de protección: barrera, por el PPy y la PANI, y pasivación, por el GO; sin embargo, la barrera es el principal mecanismo de protección, lo cual es útil con el mínimo del proceso de pasivación. Adicionalmente, los polímeros al ser semiconductores son capaces de llevar a cabo reacciones de oxido-reducción, disminuyendo el transporte de cargas en la superficie del metal, disminuyendo la velocidad de oxidación del Cu. Aunque la muestra con menor contenido de GO y mayor contenido de PPy (GO1) presentó una EF de sólo 89.04%, esta mostró una CR nueve veces más lenta que el Cu sin recubrimiento, lo cual ya es una ventaja. Aunque las diferencias en los % de EF no sean significativas entre un composite y otro, las CR son muy diferentes, por ejemplo, mientras que las muestras GO2 y GO8 tuvieron una EF de 97.25% y 98.66%, respectivamente, sus CR fueron 31 y 74 veces más bajas respecto a cobre sin recubrir, respectivamente.

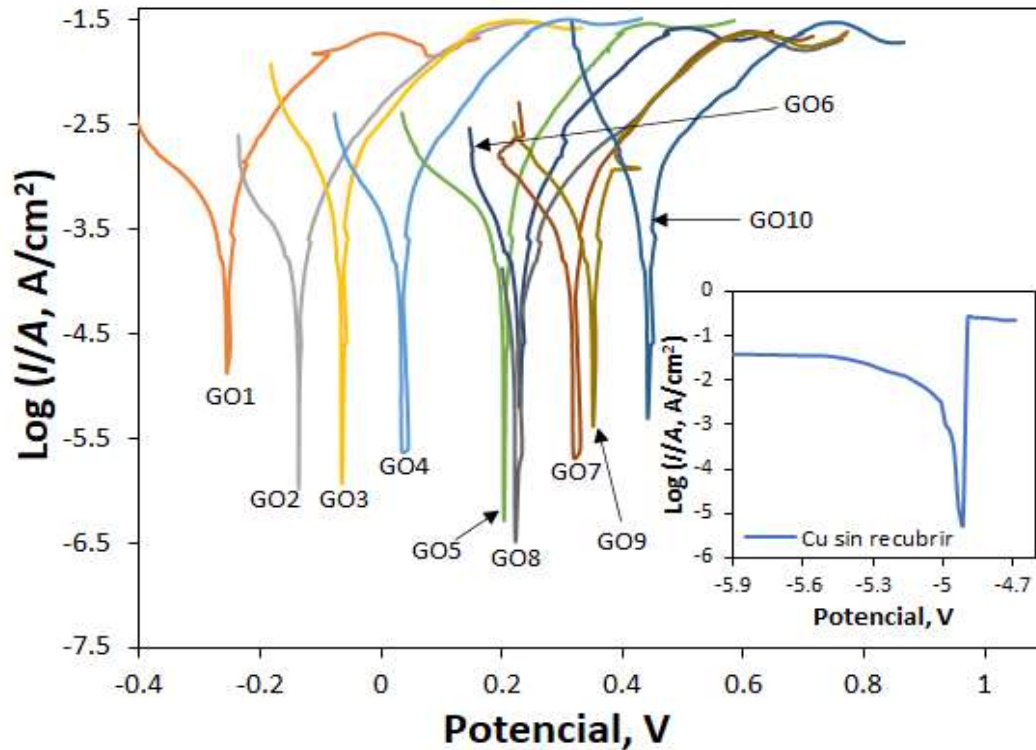


Figura 4. Curvas de polarización electroquímica de Tafel correspondientes a los electrodos de cobre recubierto con los diferentes composites de GO/PANI/PPy.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los electrodos de Cu sin recubrir y recubiertos con los diferentes composites de GO/PANI/PPy en solución acuosa de NaCl al 3.5%.

Muestra	I_{corr} , A/cm ²	CR, mm/año	EF, %	CE, $\times 10^{-7}$ S/m
Cu solo	0.005623	1.0257	0.00	--
GO1	0.000617	0.1125	89.04	5.26
GO2	0.000155	0.0283	97.25	5.55
GO3	0.000530	0.0967	90.57	9.09
GO4	0.000240	0.0439	95.72	10
GO5	0.000391	0.0713	93.05	5.55
GO6	0.000300	0.0547	94.66	5.88
GO7	0.000179	0.0326	96.82	5.88
GO8	0.000076	0.0138	98.66	5.55
GO9	0.000171	0.0312	96.96	9.09
GO10	0.000525	0.0958	90.66	5.26

Superficie de respuesta y análisis estadístico

Como se puede apreciar en la figura 5 (a), se describe una superficie donde el posible punto óptimo para la eficiencia es una cantidad media de grafeno, 0.062%, y una combinación del 30% de Polipirrol y 70% de

Polianilina, para un valor de 98.1385% de eficiencia, datos que se confirman en la figura 5 (b), la gráfica de contorno para la eficiencia. Hay que mencionar que al aumentar el porcentaje de polipirrol y la cantidad de grafeno la eficiencia va en deceso.

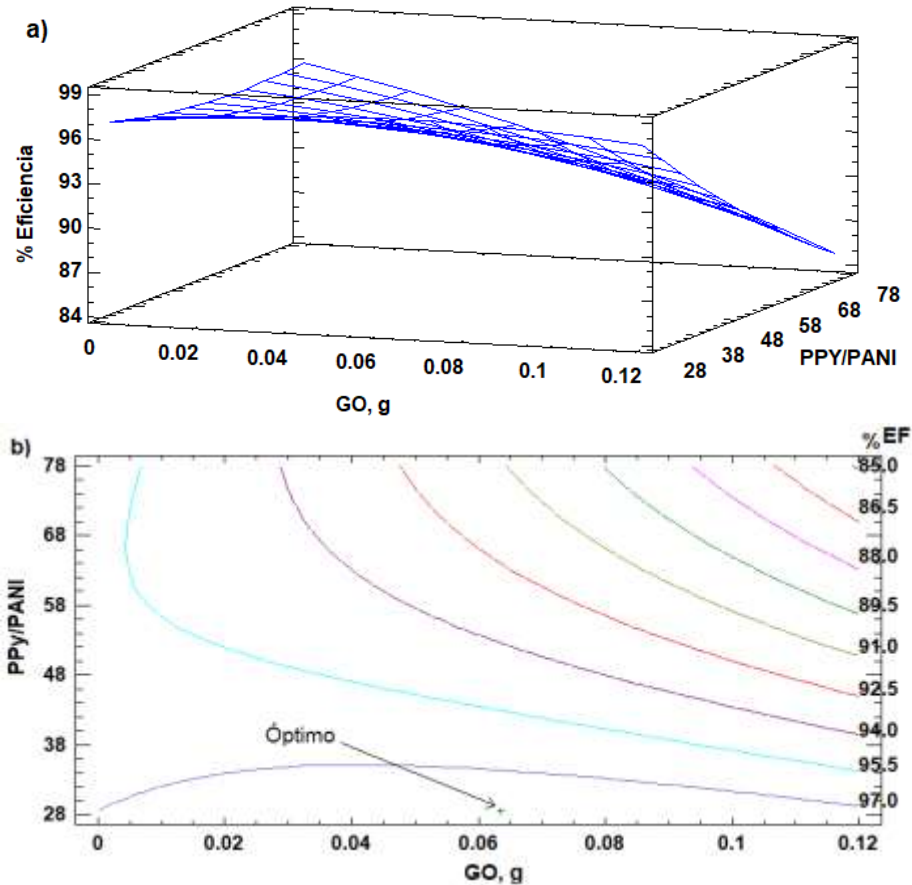


Figura 5. (a) Modelo de superficie de respuesta y (b) curvas de contorno para el % de EF de los composites de GO/PANI/PPy en la protección de cobre.

El modelo finalmente utilizado en términos de los factores cantidad de GO (GO) y de la relación de PPy/PANI (PANI) fue el siguiente:

$$EF, \% = 100.175 + 89.4104(GO) - 0.143798 * (PPy/PANI) - 279.833(GO)^2 - 1.89444(GO)(PPy/PANI) + 0.00114297(PPY/PANI)^2 \quad (\text{Ec. 4})$$

El análisis de varianza (ANOVA) para el modelo cuadrático (Tabla 3) revela que, bajo un nivel de confianza del 95% ($\alpha=0.05$), ninguno de los factores individuales o sus interacciones mostró una significancia estadística robusta ($p > 0.05$). El factor más influyente fue la relación PPy/PANI (Factor B, $p = 0.0545$), el cual se aproxima al umbral de significancia, sugiriendo una tendencia que merece ser explorada en estudios futuros

con un mayor tamaño muestral o un rango de variables diferente. Sin embargo, la falta de significancia estadística estricta indica que el modelo de superficie de respuesta generado no es lo suficientemente predictivo para identificar un punto óptimo con confianza. Esta variabilidad, común en estudios electroquímicos de corrosión donde pequeños defectos en el recubrimiento o heterogeneidades en la superficie pueden influir fuertemente en los resultados, sugiere que las diferencias observadas entre la mayoría de las formulaciones pueden no ser estadísticamente diferentes. El valor del coeficiente de determinación $R^2 = 75.0267\%$ y $R_{aj}^2 = 70.88\%$ son aceptables al ser mayores de 70%, lo que significa que los factores explican un porcentaje de la variabilidad observada en la variable de respuesta.

Tabla 3. Resultados del análisis de varianza (ANOVA) del modelo cuadrático para el % de EF de los composites de GO/PANI/PPy en la protección de cobre.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A=GO	16.6844	1	16.6844	2.67	0.1773
B=PPy/PANI	45.2189	1	45.2189	7.25	0.0545
AA	0.867555	1	0.867555	0.14	0.7281
AB	11.6281	1	11.6281	1.86	0.2439
BB	0.564732	1	0.564732	0.09	0.7785
Error total	24.9524	4	6.23809		
Total (corr.)	99.916	9			

Las gráficas mostradas en la figura 6 complementan la información expuesta en la tabla 3. La figura 6 (a), el diagrama de Pareto, muestra el factor B, la relación Polipirrol-Polianilina como el más significativo, es decir que si logramos controlar esta combinación podremos incrementar el porcentaje de eficiencia. La figura 6 (b), confirma el factor Polipirrol-Polianilina como el efecto principal más significativo,

manteniendo la relación 30% Polipirrol y 70% Polianilina. Agregar que la curva descrita por el factor tiene una pendiente más inclinada que el factor grafeno. La figura 6 (c), muestra la gráfica de interacción de factores, donde notamos una mediana interacción entre ellos, ya que, si existe una diferencia de pendientes entre las curvas, pero no se llegan a intersectar.

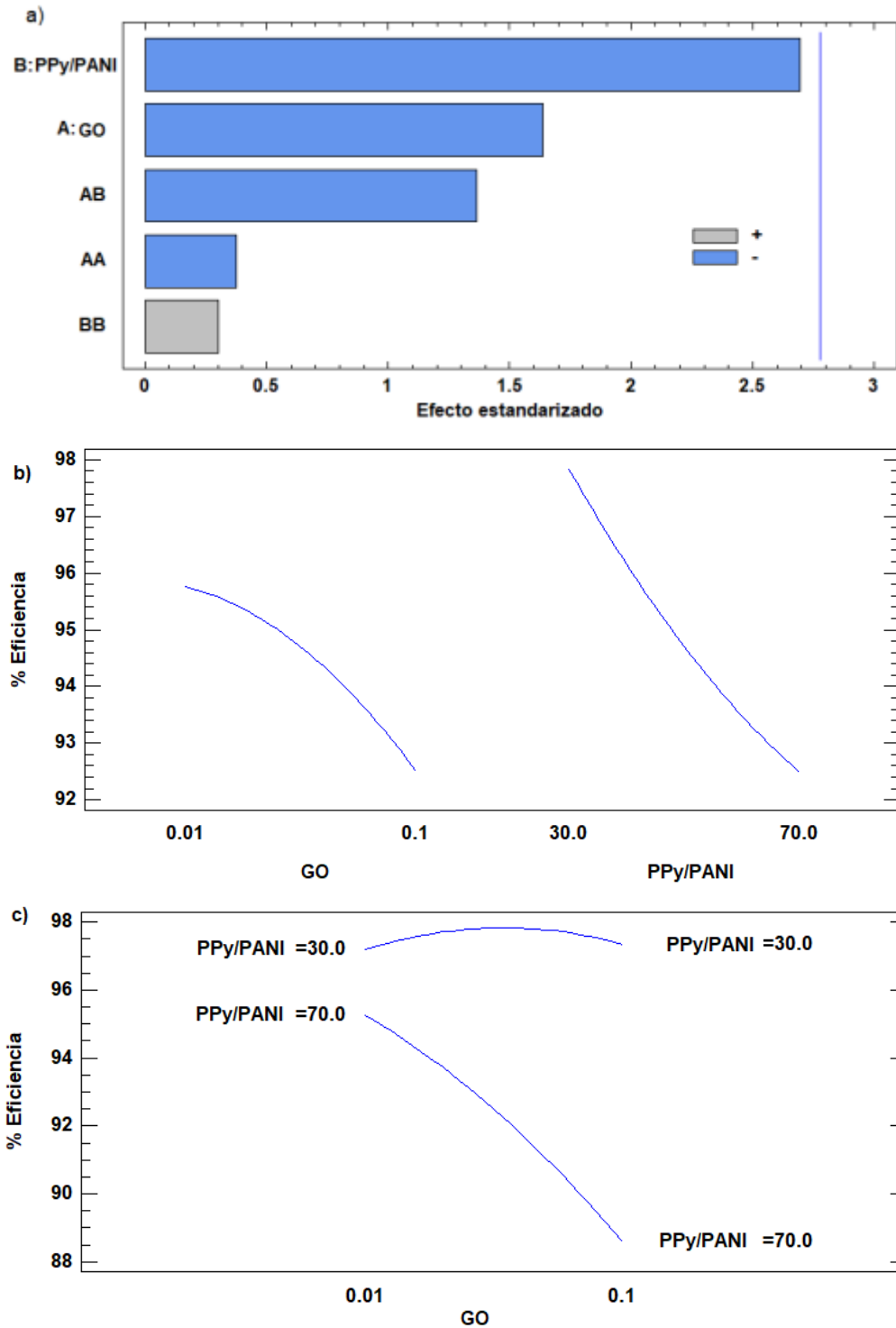


Figura 6. (a) Diagrama de Pareto estandarizado, (b) efectos principales y (c) interacciones para el % de EF de los compositos de GO/PANI/PPy en la protección de cobre.

5. Conclusiones

El composito de GO/PANI/PPy fue exitosamente preparado y demostró su

efectividad como protector anticorrosivo de cobre metálico en presencia de agua de mar simulada con NaCl al 3.5%. Mediante las curvas de polarización de Tafel, se

observaron eficiencias anticorrosivas de hasta el 98.66% respecto a cobre no recubierto y velocidades de corrosión tan bajas como 0.0138 mm/año debido a un efecto de barrera. Se sintetizó exitosamente un compuesto de GO/PANI/PPy que demostró una efectividad excepcional como protector anticorrosivo para el cobre en un medio de NaCl al 3.5%. Si bien la Metodología de Superficie de Respuesta no arrojó un modelo estadísticamente significativo para la optimización, probablemente debido a la alta variabilidad inherente a las pruebas electroquímicas, los resultados experimentales identificaron de manera empírica que la muestra GO8 (0.101 g de GO, relación PPy/PANI 30/70) fue la más efectiva, alcanzando una eficiencia del 98.66% y una velocidad de corrosión de 0.0138 mm/año. Este trabajo valida el potencial del compuesto GO/PANI/PPy y sugiere que la relación entre los polímeros conductores (PPy/PANI) es un factor crucial por investigar en futuros estudios, los cuales deberían emplear de al menos 3 réplicas para capturar y superar la variabilidad experimental. No obstante que el proceso de obtención de los GO es relativamente costoso, las cantidades usadas en los composites no representan una elevación en el costo de producción del anticorrosivo, demostrando su aplicabilidad práctica.

6. Referencias

- Ahmad, A. L., Ismail, S., & Bhatia, S. (2005). Optimization of coagulation-flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology. *Environmental Science and Technology*, 39(8), 2828–2834. https://doi.org/10.1021/ES0498080/SUPPL_FILE/ES0498080SI20050118_034454.PDF
- Aljuboury, D. A. D. A., Palaniandy, P., Aziz, H. B. A., Feroz, S., & Amr, S. S. A. (2016). Evaluating photo-degradation of COD and TOC in petroleum refinery wastewater by using TiO₂/ZnO photocatalyst. *Water Science and Technology*, 74(6), 1312–1325. <https://doi.org/10.2166/WST.2016.293>
- Armelin, E., Meneguzzi, Á., Ferreira, C. A., & Alemán, C. (2009). Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion. *Surface & Coatings Technology*, 24(203), 3763–3769. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2009.06.019>
- Baldissera, A. F., & Ferreira, C. A. (2012). Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. *Progress in Organic Coatings*. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.05.004>
- Bernardo Do Campo, S. (2021). *Propiedades mecánicas e térmicas de compósitos de poliamida 6 contendo fibra curta de carbono recobertas com óxido de grafeno*. <https://doi.org/10.31414/EM.2021.D.131382>
- Choi, J. S., Park, H. bin, Yoon, O. J., & Kim, H. J. (2022). Investigation on the role of graphene oxide sheet-platinum composite counter electrode in dye-sensitized solar cell. *Thin Solid Films*, 745, 139098. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2022.139098>
- Corona-Rivera, M. A., Ovando-Medina, V. M., Martínez-Gutiérrez, H., Silva-Aguilar, F. E., Pérez, E., & Antonio-Carmona, I. D. (2014). Morphology and conductivity tuning of polyaniline using short-chain alcohols by heterophase polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 293(2).

- <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3443-1>
- Deyá, M. C., del Amo, B., Spinelli, E., & Romagnoli, R. (2013). The assessment of a smart anticorrosive coating by the electrochemical noise technique. *Progress in Organic Coatings*, 76(4), 525–532. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2012.09.014>
- Dutta, G. K., & Karak, N. (2022). Bio-based waterborne polyester/cellulose nanofiber-reduced graphene oxide–zinc oxide nanocomposite: an approach towards sustainable mechanically robust anticorrosive coating. *Cellulose* 2022, 1–25. <https://doi.org/10.1007/S10570-021-04414-4>
- Geng, Y., Zhou, P., Li, S., Cao, J., Zhou, Z., Wu, Z., & Liu, A. (2022). Superior corrosion resistance of mild steel coated with graphene oxide modified silane coating in chlorinated simulated concrete solution. *Progress in Organic Coatings*, 164, 106716. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2022.106716>
- Harilal, M., George, R., Albert, S., Building, J. P.-C. and, & 2022, undefined. (n.d.). A new ternary composite steel rebar coating for enhanced corrosion resistance in chloride environment. *Elsevier*. Retrieved February 15, 2022, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061822000010>
- Huong, L. M., Trung, T. Q., Tuan, T. T., Viet, N. Q., Dat, N. M., Nghiem, D. G., Thinh, D. B., Tinh, N. T., Oanh, D. T. Y., Phuong, N. T., Nam, H. M., Phong, M. T., & Hieu, N. H. (2022). Surface functionalization of graphene oxide by sulfonation method to catalyze the synthesis of furfural from sugarcane bagasse. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2022, 1–11. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-02272-5>
- Hussain, M., & Schaus, D. (2022). Effect of surface roughness and coating alternatives of seawater pipes on energy efficiency of ships. *International Journal of Energy and Water Resources*. <https://doi.org/10.1007/S42108-021-00164-Y>
- Irigoyen, J., Politakos, N., Diamanti, E., Rojas, E., Marradi, M., Ledezma, R., Arizmendi, L., Alberto Rodríguez, J., Ziolo, R. F., & Moya, S. E. (2015). Fabrication of hybrid graphene oxide/polyelectrolyte capsules by means of layer-by-layer assembly on erythrocyte cell templates. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1), 2310–2318. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.6.237>
- Kalendová, A., Veselý, D., Kohl, M., & Stejskal, J. (2014). Effect of surface treatment of pigment particles with polypyrrole and polyaniline phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings. *Progress in Organic Coatings*. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.012>
- Li, N., Zhang, W., Xu, H., Cai, Y., Materials, X. Y., & 2022, undefined. (n.d.). Corrosion Behavior and Mechanical Properties of 30CrMnSiA High-Strength Steel under an Indoor Accelerated Harsh Marine Atmospheric Environment. *Mdpi.Com*. Retrieved February 15, 2022, from <https://www.mdpi.com/1450322>
- Li, X., Sci, X. L.-Int. J. Electrochem., & 2022, undefined. (2022). Study on

- Corrosion Resistance of Superhydrophobic Film Prepared on the Surface of 2024 Aluminum Alloy. *Electrochemsci.Org*, 17, 220242. <https://doi.org/10.20964/2022.02.12>
- Majumder, P., Gangopadhyay, R. Evolution of graphene oxide (GO)-based nanohybrid materials with diverse compositions: An overview (2022) *RSC Advances*, 12 (9), pp. 5686 - 5719. DOI:16 10.1039/d1ra06731a
- Martins, J. I., Reis, T. C., Bazzaoui, M., Bazzaoui, E. A., & Martins, L. (2004). Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. *Corrosion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.02.006>
- Montgomery D.C., Runger G.C. (2012). Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería. Limusa Wiley, 2a Edición. ISBN-10 : 9681859154. ISBN-13 : 978-9681859152
- Mostovoy, A., Shcherbakov, A., Yakovlev, A., Arzamastsev, S., & Lopukhova, M. (2022). Reinforced Epoxy Composites Modified with Functionalized Graphene Oxide. *Polymers*, 14(2). <https://doi.org/10.3390/POLYM14020338>
- Ovando-Medina, V. M., Peralta, R. D., Mendizábal, E., Martínez-Gutiérrez, H., Lara-Ceniceros, T. E., & Ledezma-Rodríguez, R. (2011a). Synthesis of polypyrrole nanoparticles by oil-in-water microemulsion polymerization with narrow size distribution. *Colloid and Polymer Science*. <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2394-z>
- Ovando-Medina, V. M., Peralta, R. D., Mendizábal, E., Martínez-Gutiérrez, H., Lara-Ceniceros, T. E., & Ledezma-Rodríguez, R. (2011b). Synthesis of polypyrrole nanoparticles by oil-in-water microemulsion polymerization with narrow size distribution. *Colloid and Polymer Science*, 289(7). <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2394-z>
- Páez, H. Y. & Rincón, L. A. (2019). Uso del óxido de grafeno como adsorbente en la remoción de cromo en una matriz acuosa con características de agua residual producto de la actividad de curtido. Recuperado de: <https://hdl.handle.net/20.500.14625/21281>
- Qiu, S., Li, W., Zheng, W., Zhao, H., & Wang, L. (2017). Synergistic effect of polypyrrole-intercalated graphene for enhanced corrosion protection of aqueous coating in 3.5% nacl solution. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(39), 34294–34304. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B08325/SUPPL_FILE/AM7B08325_SI_001.PDF
- Rodríguez, J. R. (2021). *Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno Reducido Funcionalizado con Nanopartículas Metálicas. Aplicación en el Desarrollo de Sensores Amperométricos*. <https://www.tdx.cat/handle/10803/671817>
- Senocak, T., Yilmaz, T., Budak, H., ... G. G.-M. T., & 2022, undefined. (n.d.). Influence of sodium pentaborate (B5H10NaO13) additive in plasma electrolytic oxidation process on WE43 magnesium alloys. *Elsevier*. Retrieved February 15, 2022, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492822000356>

- Torre, G. C.-D. la, Ortiz-Ortiz, J., Espinosa-Medina, M. A., & Zurita-Méndez, N. N. (2021). Óxido de grafeno en una matriz polimérico-cerámica: análisis de las propiedades mecánicas a compresión. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías Del ICBI*, 9(Especial2), 226–230. <https://doi.org/10.29057/ICBI.V9IESPE CIAL2.8014>
- Wang, H., Xu, J., Du, X., Wang, H., Cheng, X., & Du, Z. (2022). Stretchable and self-healing polyurethane coating with synergistic anticorrosion effect for the corrosion protection of stainless steels. *Progress in Organic Coatings*, 164, 106672. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2021.106672>
- Wang, X., Zhuo, J., Xing, T., & Wang, X. (2022). Preparación de un compuesto de óxido de grafeno / resina epoxi con hierro-reducido y su resistencia a la llama y estabilidad térmica. *DYNA*, 97(1), 98–103. <https://doi.org/10.6036/10327>
- Wang, Y., Wei, H., Guo, J., Bao, L., & Liu, X. (2020). Study on the Synthesis and Photothermal Conversion Property of Polyaniline. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 772(1), 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/772/1/012048>
- Yussuf, A., Al-Saleh, M., Al-Enezi, S., & Abraham, G. (2018). Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties. *International Journal of Polymer Science*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/4191747>