



Facultad de
Ingeniería
Universidad Nacional de Mar del Plata



PROYECTO FINAL PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO EN
MATERIALES

Efectividad de un recubrimiento polimérico autorreparable sobre acero

Autor:

Juan Pablo Caclamánis
DNI: 42.454.718 - Legajo: 15319
Contacto: jpcaclamánis@gmail.com

Directora: Dra. María José Galante

Co-directora: Ing. Gabriela C. Campos

**Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Materiales**

Mar del Plata, Diciembre de 2024



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



Facultad de
Ingeniería
Universidad Nacional de Mar del Plata



PROYECTO FINAL PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO EN
MATERIALES

Efectividad de un recubrimiento polimérico autorreparable sobre acero

Autor:

Juan Pablo Caclamánis
DNI: 42.454.718 - Legajo: 15319
Contacto: jpcaclamánis@gmail.com

Directora: Dra. María José Galante

Co-directora: Ing. Gabriela C. Campos

Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Materiales

Mar del Plata, Diciembre de 2024

1. Resumen.....	4
2. Marco Teórico.....	5
2.1 El rol del acero en la industria.....	5
2.2 Problemas de corrosión en el acero.....	6
2.3 Recubrimientos protectores en el acero.....	7
2.3.1 Recubrimientos Inorgánicos.....	7
2.3.2 Recubrimientos Orgánicos.....	7
2.3.3 Recubrimientos Híbridos.....	7
2.4 Desafío de los recubrimientos de Resina Epoxi.....	8
2.5 Recubrimientos Autorreparables.....	8
2.5.1 Concepto y necesidad.....	8
2.5.2 Aplicaciones.....	9
2.5.3 Mecanismos de autorreparación.....	10
2.5.4 Sistema epoxi - amina.....	11
2.5.5 Compuestos Azobenceno.....	12
3. Objetivos.....	14
3.1 Objetivo General.....	14
3.2 Objetivos Específicos.....	14
4. Síntesis y caracterización del sistema.....	15
4.1 Materiales y síntesis del sistema.....	15
4.3 Caracterización del sistema.....	16
4.3.1 Irradiancia luz UV/ luz blanca.....	16
4.3.2 Técnicas Empleadas.....	17
4.3 Resultados y discusión.....	19
4.5 Conclusiones parciales.....	24
5. Obtención del recubrimiento.....	25
5.1 Técnicas de procesamiento.....	25
5.2 Preparación superficial del sustrato metálico.....	28
5.3 Resultados y discusión.....	29
5.4 Conclusiones parciales.....	31
6. Caracterización del recubrimiento.....	32
6.1 Técnicas de caracterización.....	32
6.1.1 Ensayo de adhesión por cinta.....	32
6.1.2 Ángulo de contacto.....	33
6.1.3 Análisis de la autorreparación.....	34

6.1.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	35
6.1.5 Curvas de polarización potenciodinámicas.....	38
6.1.6 Degradación UV.....	38
6.1.7 Espectroscopia Raman.....	40
6.1.8 Ensayo de tracción.....	40
6.2 Resultados y discusión.....	41
6.2.1 Ensayo de adhesión por cinta.....	41
6.2.2 Ángulo de contacto.....	42
6.2.3 Análisis de la autorreparación.....	44
6.2.4 Ensayos de impedancia electroquímica (EIS).....	47
6.2.5 Curvas de polarización potenciodinámicas.....	49
6.2.6 Degradación UV.....	50
6.2.7 Espectroscopia Raman.....	54
6.2.8 Ensayo de tracción.....	58
6.3 Conclusiones parciales.....	59
7. Reproducibilidad económica.....	60
7.1 Mercado Objetivo.....	60
7.2 Ingeniería de Producción.....	60
7.3 Inversión.....	61
7.4 Costos de fabricación y operación.....	64
7.5 Costo-Beneficio.....	65
8. Conclusiones Generales.....	67
9. Trabajo a futuro.....	68
10. Referencias.....	70

1. Resumen

La protección de estructuras metálicas frente a la corrosión es un desafío crítico en la industria, particularmente en ambientes agresivos como las zonas costeras, donde la exposición a agentes salinos y radiación ultravioleta (UV) compromete la integridad de los materiales. En este contexto, en el presente trabajo se desarrolló un recubrimiento polimérico autorreparable basado en un sistema epoxi-amina modificado con azobenceno, un compuesto fotoactivo que permite la reparación de daños superficiales bajo irradiación UV.

El objetivo del proyecto fue diseñar un recubrimiento funcional con capacidad de autorreparación y resistencia anticorrosiva, destinado a proteger estructuras de acero expuestas a condiciones ambientales severas. Para ello, se sintetizó un sistema epoxi-amina modificado con un 10% de azofenol (AZO) y se seleccionó el método de dip-coating como técnica de aplicación por su capacidad para generar recubrimientos uniformes y adherentes.

La caracterización del sistema incluyó pruebas electroquímicas, ensayos de adhesión, análisis de autorreparación, ángulo de contacto, estudios de degradación UV y ensayos mecánicos. Los resultados demostraron que el recubrimiento con AZO no sólo ofrece una protección superior frente a la corrosión en comparación al recubrimiento sin AZO, alcanzando mayores valores de impedancia y menor densidad de corriente, sino que también es capaz de recuperar hasta el 97% de su funcionalidad tras 5 horas de irradiación UV. Este comportamiento valida la efectividad del mecanismo de isomerización reversible del azobenceno como agente reparador.

Adicionalmente, el recubrimiento exhibió una excelente adherencia al sustrato metálico y una moderada hidrofobicidad, propiedades esenciales para su desempeño en ambientes corrosivos. Una mayor estabilidad frente a la degradación UV también fue

confirmada, asegurando su funcionalidad a largo plazo bajo exposición prolongada a radiación solar. Por otro lado, debido a su efecto plastificante alcanzó una mayor elongación a la rotura aunque a expensas de una menor resistencia máxima.

El recubrimiento epoxi-amina modificado con azobenceno tiene un gran potencial como solución innovadora para proteger materiales metálicos en ambientes corrosivos. Su capacidad de autorreparación y su resistencia anticorrosiva posicionan a este sistema como una alternativa prometedora para aplicaciones industriales. Este trabajo constituye un punto de partida sólido, pero futuras investigaciones deberán enfocarse en ampliar su alcance, evaluar su desempeño a largo plazo y abordar los desafíos técnicos y económicos que aún persisten.

2. Marco Teórico

2.1 El rol del acero en la industria

El acero es el material más utilizado después del cemento, gracias a su versatilidad y adaptabilidad para diversas aplicaciones, especialmente en diseño estructural e ingeniería. Su eficiencia en costos de producción, bajo consumo energético y excelente relación peso-resistencia lo convierten en una opción atractiva en comparación con otras alternativas disponibles en el mercado[1]. Además, es 100% reciclable, y sus desechos se pueden convertir en acero del mismo grado, o incluso de mayor o menor calidad[2].

Como se puede ver en la Tabla 1, existen diversas formas de clasificar los aceros, pero su composición química es la más frecuente.

Tabla 1. Clasificación de aceros de acuerdo a su composición química.

<i>Porcentajes de carbono en acero al carbono</i>	
<i>Subclases</i>	<i>Carbono</i>
	<i>Porcentaje composicional, %C</i>
<i>Acero de bajo carbono</i>	<i>< 0.30 %</i>
<i>Acero de medio carbono</i>	<i>0.30 % a 0.60%</i>
<i>Acero de alto carbono</i>	<i>>0.6%-1.00%</i>
<i>Acero de ultra-alto carbono</i>	<i>1.0%-2.1%</i>

En particular, el acero de bajo carbono (ABC) es el más utilizado en la industria por sus cualidades. Debido a su composición, este acero ofrece ventajas significativas en términos de procesamiento y costo. Es fácil de maquinar y soldar, y su precio es generalmente más bajo en comparación con otros tipos de acero[3]. En términos de propiedades mecánicas, posee una resistencia a la tracción que varía entre 415 y 550 MPa. Además, cuenta con elevada ductilidad, lo que lo hace adecuado para una variedad de aplicaciones estructurales y de

fabricación. Algunas de ellas incluyen componentes de carrocerías de automóviles, perfiles estructurales como vigas en I, canales y ángulos, así como láminas utilizadas en tuberías, edificios y puentes[4].

Sin embargo, es claro que todos los materiales, independientemente de las buenas o malas cualidades que posean, tienen una vida útil limitada que puede verse afectada por diversos factores y procesos, entre los que se destaca la corrosión, un fenómeno que puede comprometer significativamente su integridad y durabilidad, incluyendo al acero.

2.2 Problemas de corrosión en el acero

La corrosión puede definirse como el proceso destructivo resultante de la reacción química entre un metal o aleación metálica y su entorno. Los aceros de bajo carbono, a pesar de sus notables ventajas, son especialmente susceptibles a la corrosión, sobre todo en condiciones ácidas o salinas[5]. El fenómeno corrosivo puede manifestarse de diversas formas, cada una con características y causas específicas. Entre las formas más comunes se encuentran la corrosión uniforme, la corrosión por picado, la corrosión-erosión y la corrosión asistida por tensiones[6]. Las cuales tienen un impacto significativo en la durabilidad y seguridad de los materiales, lo que lleva a considerar sus consecuencias económicas a nivel mundial.

Las pérdidas económicas globales asociadas a la corrosión han alcanzado un impacto estimado de 2.5 billones de dólares anuales, lo que equivale al 3.4% del PIB mundial, según la Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE)[7]. Este enorme costo subraya la importancia crítica de implementar estrategias de protección para materiales expuestos a condiciones corrosivas. Para los ABC, la técnica más comúnmente empleada es el aislamiento del ambiente corrosivo, logrado a través de la aplicación de pinturas y recubrimientos metálicos, que representan la mayor parte del gasto en protección contra la corrosión en la industria. Además, la combinación de tecnologías de mitigación ambiental, como inhibidores

de corrosión y protección catódica generan un beneficio adicional que protegen infraestructuras críticas de manera excepcional[8].

2.3 Recubrimientos protectores en el acero

Existen numerosos tipos de recubrimientos protectores, aunque se los puede clasificar en orgánicos, inorgánicos y compuestos o “híbridos”[9]. Es de suma importancia conocer las características de cada uno de ellos para seleccionar el que mejor se ajusta a las condiciones de operación que enfrenta el material.

2.3.1 Recubrimientos Inorgánicos

Como su nombre lo indica están compuestos principalmente de materiales inorgánicos como óxidos metálicos, o silicatos, entre otros. Estos componentes le confieren excelentes propiedades como alta resistencia al calor y al desgaste, alta dureza y larga duración[8],[9]. En consecuencia, son especialmente demandados en entornos de alta temperatura o en aplicaciones que requieren una resistencia química significativa.

2.3.2 Recubrimientos Orgánicos

Estos recubrimientos, formulados a partir de compuestos basados en carbono e hidrógeno se utilizan en numerosas aplicaciones debido a su capacidad para formar una barrera física que impide el contacto del acero con el ambiente corrosivo[11]. Se destacan por sus excepcionales propiedades de barrera, su capacidad para resistir el movimiento iónico y simple procesabilidad. Dentro del grupo de los recubrimientos orgánicos; los polímeros se emplean con frecuencia, y entre aquellos más utilizados se encuentran las resinas epoxi, que ofrecen una excelente combinación de resistencia, rigidez, aislamiento, baja contracción al curar, alta resistencia química y buena adhesión[12].

2.3.3 Recubrimientos Híbridos

Los recubrimientos híbridos combinan las propiedades de materiales inorgánicos y orgánicos, ofreciendo una amplia gama de posibilidades para desarrollar nuevas características funcionales. Mientras que los materiales inorgánicos puros suelen requerir temperaturas de procesamiento muy altas, al mezclarlos con componentes orgánicos, no sólo se reduce significativamente la temperatura de procesamiento sino que también se mejora la eficiencia del proceso. Esta sinergia entre ambos tipos de materiales permite la creación de recubrimientos con propiedades únicas, adaptados a diversas aplicaciones industriales, lo que abre un vasto campo de innovación en el diseño de recubrimientos avanzados[13].

2.4 Desafío de los recubrimientos de Resina Epoxi

A pesar de su amplia utilización en diversas aplicaciones, este tipo de recubrimientos enfrenta desafíos significativos en aquellas situaciones que demandan alta resistencia térmica y al desgaste. En condiciones extremas, estos recubrimientos pueden sufrir degradación, lo que limita su efectividad. Por otro lado, las investigaciones recientes han enfocado sus esfuerzos en desarrollar recubrimientos epoxi con mejoras en la durabilidad y resistencia al calor, empleando nanocompuestos y tecnologías de encapsulación para proporcionar funciones avanzadas como la autorreparación[14]. Además, una desventaja significativa de estos recubrimientos es que no se pueden reciclar, lo que genera un impacto ambiental negativo y limita su sostenibilidad a largo plazo.

2.5 Recubrimientos Autorreparables

2.5.1 Concepto y necesidad

En los últimos años, el consumo de productos plásticos ha crecido considerablemente, lo que ha resultado en un aumento significativo de los residuos generados.

Los materiales autorreparables son innovaciones diseñadas para reparar de forma autónoma algún daño en su estructura, recuperando así sus propiedades funcionales[15]. En consecuencia, frente a la necesidad imperante de prolongar la vida útil de los materiales y minimizar la generación de residuos, se promueve el desarrollo de estos innovadores materiales con el objetivo de brindar una solución sostenible y eficaz[16].

2.5.2 Aplicaciones

Los recubrimientos autorreparables han revolucionado diversas industrias, ofreciendo una solución avanzada que no sólo protege materiales, sino que también extiende su vida útil, reduce los costos de mantenimiento y mejora la sostenibilidad.

Industria Automotriz

En la industria automotriz, por ejemplo, estos recubrimientos se aplican a la carrocería de los vehículos, donde actúan como una barrera protectora contra rayones, abolladuras y daños superficiales que pueden ocurrir en el uso diario[17]. La capacidad de autorreparación es crucial, ya que permite que las microfisuras se cierren antes de que puedan evolucionar en daños mayores. Esto no sólo preserva la estética del vehículo, ya que mantiene un acabado impecable durante más tiempo, sino que también reduce la necesidad de intervenciones frecuentes, como el repintado o el reemplazo de paneles, lo que se traduce en un ahorro significativo, tanto para los propietarios como para los fabricantes.

Industria de la construcción

En la industria de la construcción, los materiales autorreparables encuentran aplicaciones en infraestructuras críticas, como puentes, túneles y edificios que están expuestos a condiciones ambientales severas. No sólo ofrecen una excelente protección contra la corrosión, que es un problema común en estructuras metálicas y de hormigón armado, sino que también tienen la capacidad de sanar grietas y fisuras que pueden surgir debido a factores

como fluctuaciones bruscas de temperatura, exposición a agentes químicos agresivos o tensiones mecánicas. La habilidad de estos recubrimientos para autorrepararse es esencial para mantener la integridad estructural a lo largo del tiempo, reduciendo la necesidad de reparaciones costosas y minimizando el riesgo de fallos que podrían tener consecuencias graves[17].

Industria Marítima

En la industria marítima, los recubrimientos autorreparables emergen como una solución innovadora para proteger contra la corrosión y el “*biofouling*” en embarcaciones y estructuras marinas[18]. Estos recubrimientos avanzados pueden prevenir la formación de óxido y la adhesión de organismos marinos, reduciendo significativamente la resistencia al movimiento y mejorando la eficiencia del combustible. Además, su capacidad para detectar y reparar automáticamente daños causados por la corrosión y el desgaste reduce los tiempos de inactividad y los costos de mantenimiento[19]. Esto es crucial en este tipo de industria, donde los equipos están expuestos a condiciones extremas, como la salinidad, la humedad y la abrasión.

2.5.3 Mecanismos de autorreparación

Los polímeros autorreparables se dividen en dos categorías principales: intrínsecos y extrínsecos, según el mecanismo de reparación empleado. Los recubrimientos extrínsecos dependen de agentes reparadores incorporados en la matriz del material, los cuales están encapsulados o presentes en estructuras vasculares. Cuando este se daña, el mismo esfuerzo mecánico es quien rompe estas cápsulas o estructuras, liberando los agentes reparadores que luego sellan la zona afectada. Estos materiales permiten una reparación rápida y eficiente en áreas extensas, pero su capacidad de realizar múltiples ciclos de autorreparación es limitada[20].

Por su parte, los materiales autorreparables intrínsecos aprovechan reacciones reversibles y capacidades de enlace inherentes a su estructura molecular. Ante un daño, por medio de estímulos externos, como calor, agua o luz, se activa un mecanismo reversible que desencadena el proceso de reparación. Este tipo de materiales se basa mayormente en la incorporación de enlaces dinámicos covalentes, de radicales libres o supramoleculares. Aunque los recubrimientos intrínsecos pueden teóricamente autorrepararse de manera ilimitada, enfrentan un desafío significativo: equilibrar la resistencia mecánica con la capacidad de autorreparación. Incrementar la resistencia mecánica implica fortalecer las interacciones entre las cadenas poliméricas, lo que a su vez reduce la movilidad de estas cadenas y, por ende, la capacidad de autorreparación[20].

En el marco de este trabajo, es fundamental destacar los mecanismos intrínsecos de autorreparación que se activan mediante un estímulo luminoso, específicamente la irradiación con luz ultravioleta-visible (UV-visible). Este tipo de radiación puede desencadenar la autorreparación de dos maneras: **(1)** elevando la temperatura del polímero, lo que reduce la viscosidad y facilita el flujo de masa hacia las zonas dañadas mediante despolimerización, o **(2)** mediante la incorporación de moléculas foto-reativas, como cromóforos, en la matriz polimérica. Estas moléculas responden a la energía luminosa y permiten la autorreparación a temperatura ambiente, lo que abre nuevas posibilidades para el desarrollo de polímeros con memoria de forma y capacidad de autorreparación inducida por luz[21].

2.5.4 Sistema epoxi - amina

El sistema epoxi-amina estudiado presenta propiedades únicas debido a su estructura polimérica lineal con entrecruzamiento físico termorreversible [22]. Este hallazgo es crucial, ya que sugiere la reciclabilidad de un polímero termoestable, lo que abre nuevas perspectivas para materiales sostenibles.

Un estudio previo del grupo de investigación en el que se realizó este proyecto [22], desarrolló un polímero epoxi anfifílico lineal mediante la reacción entre diglicidil éter de

bisfenol A (DGEBA) y dodecilamina (DA). Este material termoplástico presentó una propiedad única: cuando se sometió a un proceso de recocido por encima de su temperatura de transición vítrea, las cadenas de dodecilo se autoensamblaron, y en consecuencia se generó una gelación física.

Sin embargo, este material mostró una transición gel-líquido a una temperatura de 156 °C, lo que limita su aplicación práctica como material reparable térmicamente. Aun así, su comportamiento termoplástico y posterior transformación en termoestable después del recocido determinó su potencial para aplicaciones innovadoras como la autorreparación activada por luz UV[23].

2.5.5 Compuestos Azobenceno

Los compuestos basados en azobenceno son cromóforos que tienen dos isómeros geométricos: el trans más estable termodinámicamente con una geometría plana y el cis más inestable de geometría espacial compleja[24]. Al estimular la molécula con luz UV-visible es posible alternar entre las dos configuraciones. En la Figura 1 se encuentran representados estos isómeros para la molécula de 4-fenilazofenol, el azobenceno utilizado en la formulación de este trabajo.

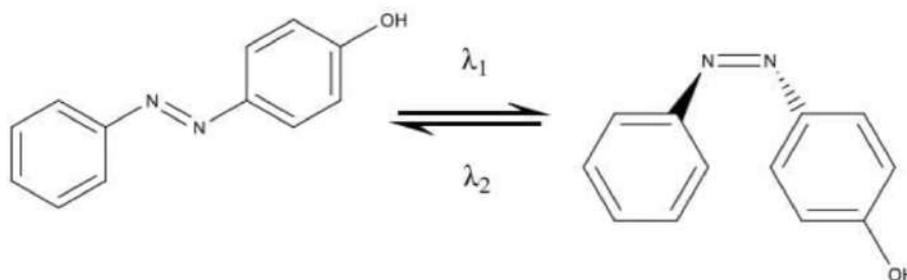
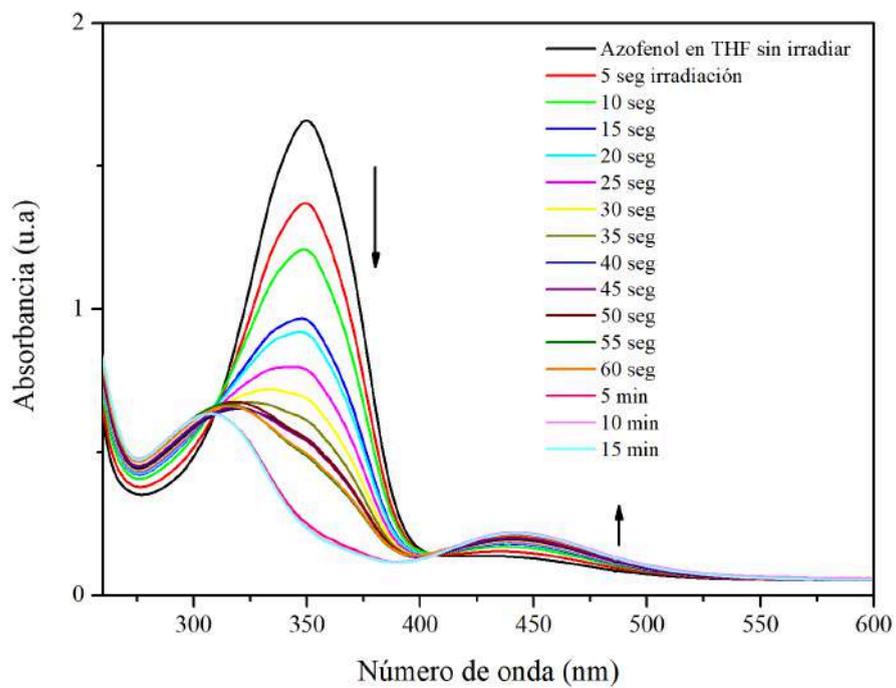
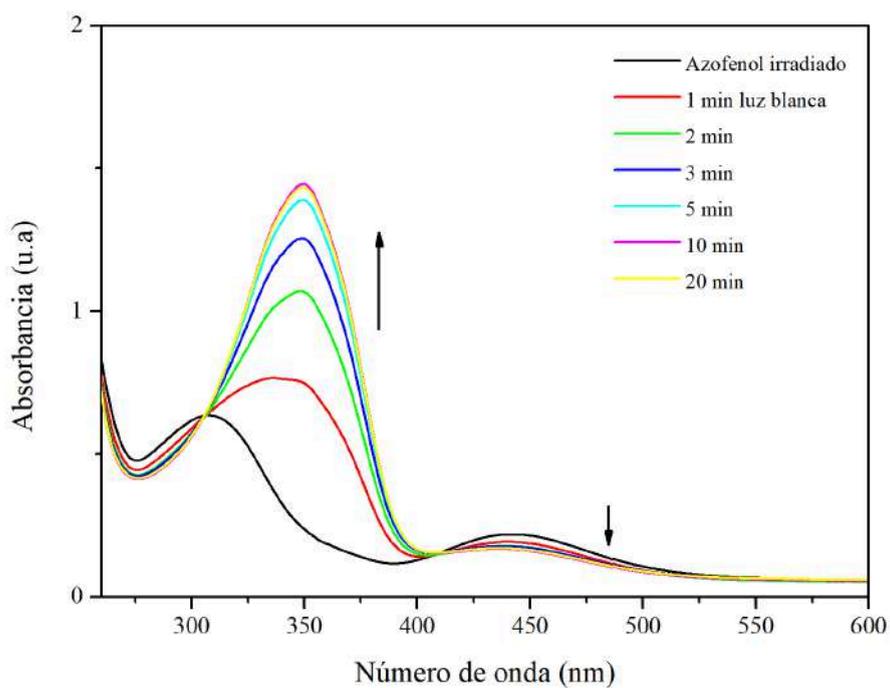


Figura 1. Esquema de isomerización de la molécula 4-fenilazofenol.

Cabe destacar, que el isómero trans es estable en la oscuridad y a la luz visible (400 - 500 nm) mientras que el cis se ve favorecido por la luz UV (320 - 390 nm). En la Figura 2-a, se puede ver el espectro UV-visible del azofenol irradiado con luz ultravioleta mientras que en la Figura 2-b se presenta el espectro del AZO expuesto a luz blanca. A partir de estos gráficos, se puede observar cómo las propiedades ópticas del AZO cambian dependiendo del tipo de irradiación. En la Figura 2-a, el espectro UV-visible muestra un aumento en la absorbancia en la región del ultravioleta (320-390 nm), lo que confirma la conversión hacia el isómero cis bajo luz UV. Por otro lado, en la Figura 2-b, la exposición a luz visible (400-500 nm) favorece la estabilidad del isómero trans, mostrando una mayor absorbancia en esta región del espectro.



a)



b)

Figura 2. Espectroscopia UV - visible del azofenol puro a) durante irradiación UV, b) durante irradiación con luz blanca.

Por otro lado, la isomerización de los azobencenos es extremadamente eficiente y completamente reversible, lo que permite una rápida y repetida alternancia (“switches”) entre los estados cis y trans. Esto es especialmente importante en aplicaciones donde la durabilidad es crítica. De hecho, estos compuestos poseen una alta resistencia a la fatiga, lo que significa que puede soportar múltiples ciclos de isomerización sin degradarse significativamente. Esta combinación de eficiencia, reversibilidad y resistencia a la fatiga hace que los azobencenos sean candidatos ideales para una variedad de aplicaciones, incluyendo la autorreparación fotoinducida, la modulación de propiedades ópticas y la creación de materiales inteligentes[25].

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Implementar una formulación autorreparable, que pueda ser activada mediante irradiación con luz, con potencial aplicación como recubrimiento para estructuras o dispositivos de acero utilizado en zonas costeras. Para ello, se empleará un sistema lineal epoxi-amina modificado con un azo-cromóforo, con el objetivo de lograr un recubrimiento autorreparable y reciclable.

3.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar un método efectivo para fabricar un recubrimiento polimérico sobre sustratos metálicos, asegurando uniformidad y cobertura adecuada.
- Optimizar los parámetros del método seleccionado para mejorar el rendimiento y la calidad de los recubrimientos aplicados.
- Analizar el fenómeno de autorreparación en el recubrimiento y evaluar la capacidad del material para reparar daños de forma autónoma.
- Caracterizar el sistema polímero-metal mediante pruebas exhaustivas, que incluyen mediciones de ángulo de contacto, ensayos de adhesión, evaluaciones electroquímicas, análisis termogravimétrico, evaluación de propiedades mecánicas y degradación UV para evaluar el comportamiento y la efectividad del recubrimiento.

4. Síntesis y caracterización del sistema

4.1 Materiales y síntesis del sistema

Los reactivos utilizados en la formulación incluyeron un diepóxido, diglicidiléter de bisfenol A, (DGEBA DER 332, Aldrich), con un peso equivalente de 174.3 g/mol y una relación molar de hidroxilos secundarios respecto a grupos epoxi de 0.015, junto con dodecilamina (DA, Fluka) y 4-fenilazofenol (PAP, Sigma Aldrich). La reacción entre DGEBA y DA (ver Figura 3) se llevó a cabo en proporción estequiométrica, añadiendo un 10% en peso de PAP a la mezcla inicial. El proceso se realizó en una estufa a 100 °C durante 2 horas. Como referencia, muestras sin AZO se prepararon siguiendo las mismas condiciones experimentales. Posteriormente, las muestras fueron recocidas a 100 °C para promover la asociación de las cadenas de dodecil, con un tiempo total de reacción más recocido o “*annealing*” de 8 horas.

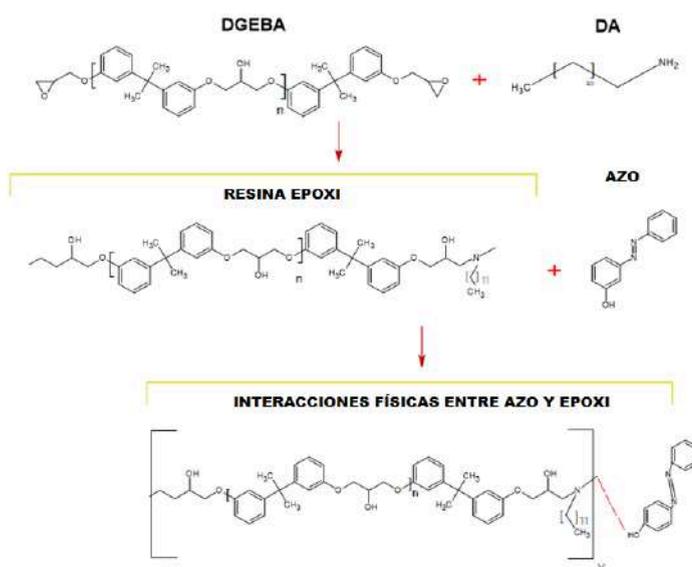


Figura 3. Estructuras químicas de los reactivos y sus interacciones.

4.3 Caracterización del sistema

4.3.1 Irradiancia luz UV/ luz blanca

Para inducir la isomerización del AZO, se empleó una lámpara LED como fuente de energía. Considerando las bandas de absorción de la molécula (350 y 450 nm), se seleccionó un LED que emite a 365 nm con una intensidad de 700 mA.

La calibración del LED permitió obtener la curva de irradiancia en función de la distancia (ver Figura 4), que muestra la relación entre la irradiancia (mW/cm^2) y la distancia (mm).

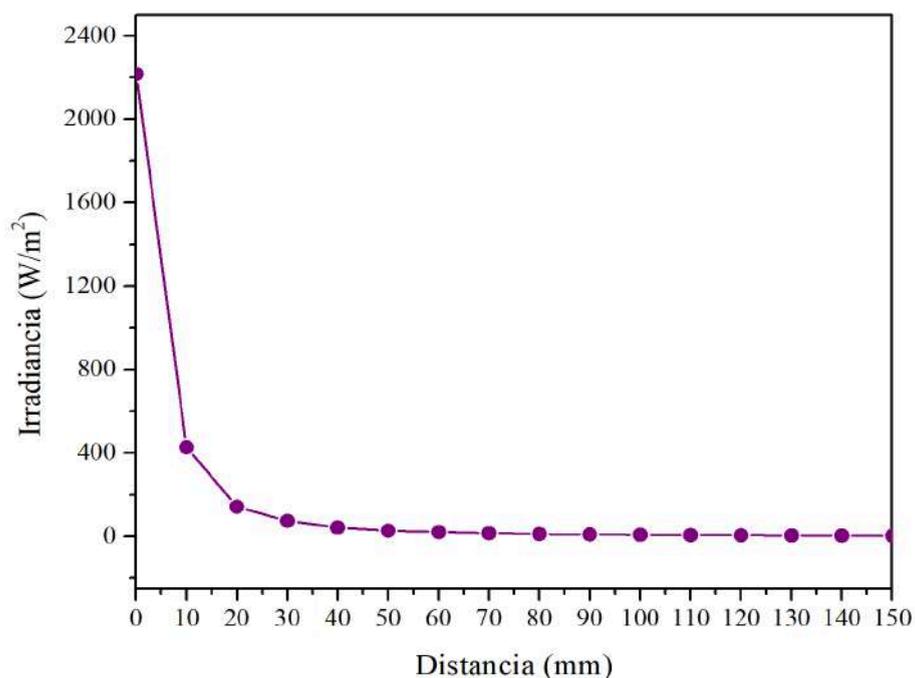


Figura 4. Irradiancia vs Distancia para LED de 365nm.

Para garantizar resultados comparativos a lo largo del trabajo, se estableció una distancia de irradiación fija de 2 cm, correspondiente a una irradiancia de 30 mW/cm^2 . Además, se utilizó luz blanca para favorecer la isomerización a la forma trans.

4.3.2 Técnicas Empleadas

Se realizó una caracterización del sistema utilizando técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia UV-visible y análisis termogravimétrico (TGA).

Calorimetría diferencial de barrido

El DSC es una herramienta fundamental para analizar las propiedades físicas de los polímeros. Permite medir diversas temperaturas de especial interés en la ciencia e ingeniería de polímeros. Esta técnica también se utiliza para estudiar la transición vítrea y otros fenómenos que implican variaciones en la capacidad calorífica o la liberación de calor. Además, se distingue por su simplicidad y capacidad para proporcionar información universalmente aplicable[26].

El equipo utilizado en este trabajo fue un DSC Pyris 1 Pekin Elmer. El ensayo se realizó bajo el siguiente programa térmico: un calentamiento desde -30 °C hasta 80 °C a una velocidad de 10°C/min y luego un enfriamiento hasta -30 °C a 30 °C/min, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 20 ml/min. Se realizaron dos barridos para cada condición y se usaron muestras de entre 5 y 10 mg que se colocaron en cápsulas cerradas para su análisis. De las endotermas obtenidas se calculó la temperatura de transición vítrea (T_g) por el método de las pendientes, con la curva correspondiente al segundo calentamiento.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopia FTIR es una técnica que analiza cómo una muestra absorbe radiación infrarroja para identificar su composición molecular. Cada material tiene un espectro único, lo que permite identificar sus grupos funcionales con precisión. Esta técnica

es rápida, no destructiva, y ofrece alta sensibilidad y precisión sin necesidad de calibración externa[27].

Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro Nicolet 6700 de ThermoScientific y se registraron espectros en el rango del infrarrojo medio (MIR), comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia UV-visible es una técnica analítica no destructiva que mide la interacción entre la materia y la radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda ultravioleta (UV) y visible[28]. Esta técnica permite identificar y cuantificar los componentes presentes en una muestra de manera rápida y precisa.

Mediante esta técnica se busca estudiar el comportamiento de la fotoisomerización reversible. Para ello, se prepararon “*films*” delgados sobre vidrio por el método de “*spin coating*”. Los “*films*” se irradiaron con un LED (ver Sección 4.3.1) para inducir la isomerización al estado cis, y posteriormente se expusieron a luz blanca para favorecer la conversión al estado trans.

Análisis termogravimétrico

Es una técnica analítica cuantitativa que mide la variación de masa de una muestra mientras se incrementa la temperatura, bajo un flujo de gas controlado. Se utiliza para estudiar descomposición, evaporación de compuestos volátiles y cambios de estado en procesos donde hay pérdida o ganancia de masa. Aunque no detecta transiciones de fase, se combina con otras técnicas, como DSC, para diferenciar cambios físicos de reacciones químicas[29].

El objetivo del ensayo es determinar la degradación del sistema con y sin AZO. Los estudios de degradación térmica se llevaron a cabo en un equipo TGA-50 SHIMADZU ThermoGravimetric Analyzer, a una tasa de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno.

4.3 Resultados y discusión

Calorimetría diferencial de barrido

Las Figuras 5 y 6 presentan los resultados obtenidos para los sistemas sin azofenol en la formulación y con 10 % p/p del cromóforo, respectivamente. Además, las referencias CA y SA indican con “*annealing*” y sin “*annealing*”, respectivamente. Se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) para todos los sistemas estudiados. Los resultados muestran que la incorporación del azobenceno tiene un efecto plastificante, reduciendo la T_g del sistema. Por otro lado, el proceso de “*annealing*” induce un fenómeno de gelación física del sistema, lo que incrementa ligeramente la T_g en las muestras que sufrieron este proceso. Esto sugiere que el “*annealing*” puede influir en la estructura y las propiedades del material, incluso en presencia del azobenceno.

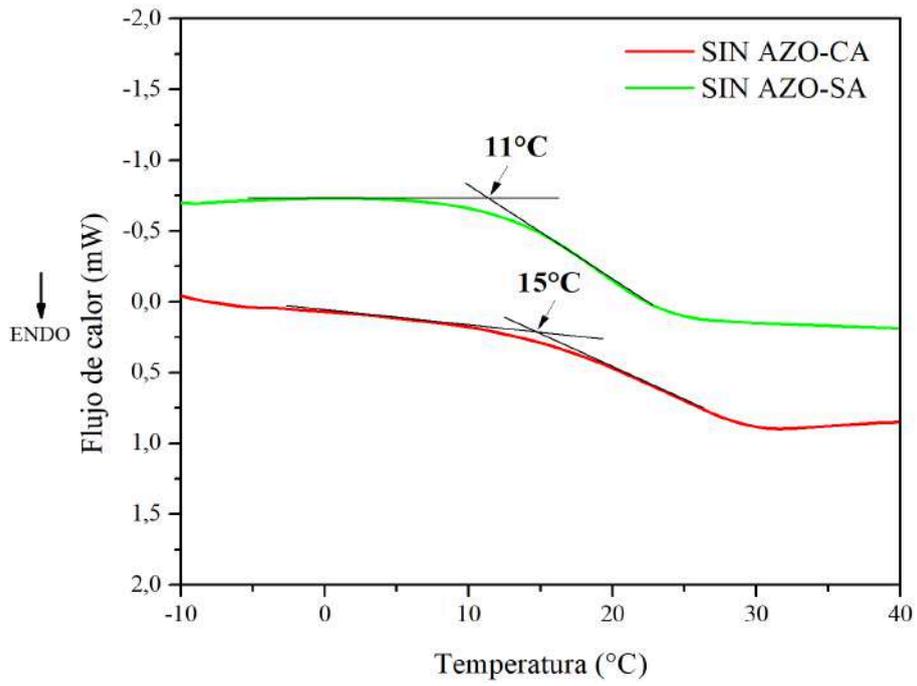


Figura 5. DSC del sistema sin AZO.

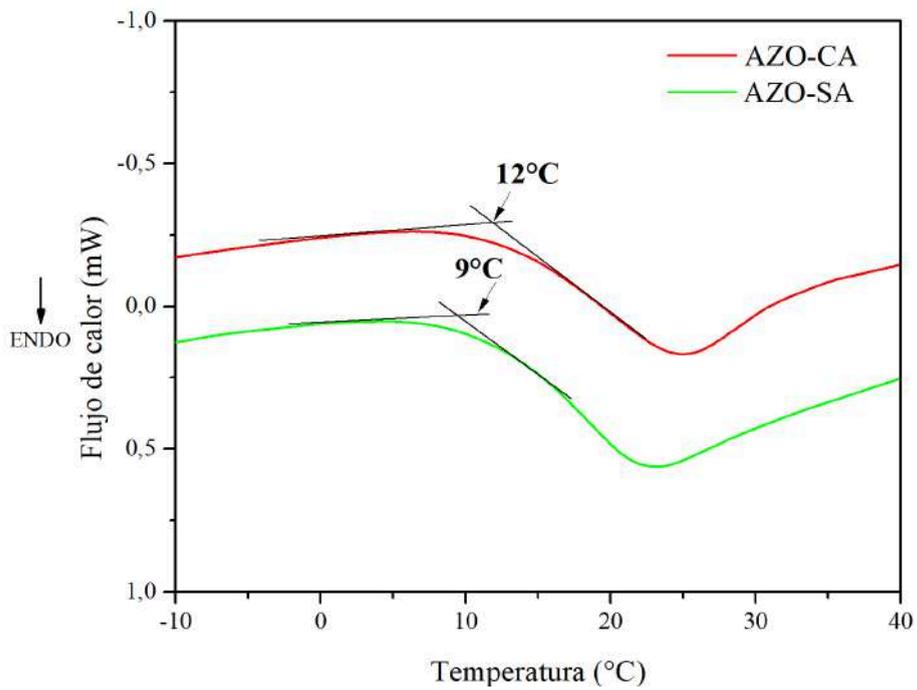


Figura 6. DSC del sistema con AZO.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

En la Figura 7 se muestra el espectro de FTIR del AZO puro y los productos de reacción de la síntesis del sistema sin AZO y con AZO luego de 8 hs a 100 °C. Además, podemos ver un zoom del espectro entre 3800-3000 cm^{-1} en donde aparece en 3150 cm^{-1} el pico característico del fenol libre (observado en el espectro AZO) y una banda en 3375 cm^{-1} atribuida a la región de estiramiento N-H, como se ve en el espectro de la muestra SIN AZO-CA. Se observa que en la muestra de AZO-CA ambos picos están solapados, lo que indica que efectivamente se formaron enlaces secundarios entre las aminas y los grupos fenoles.

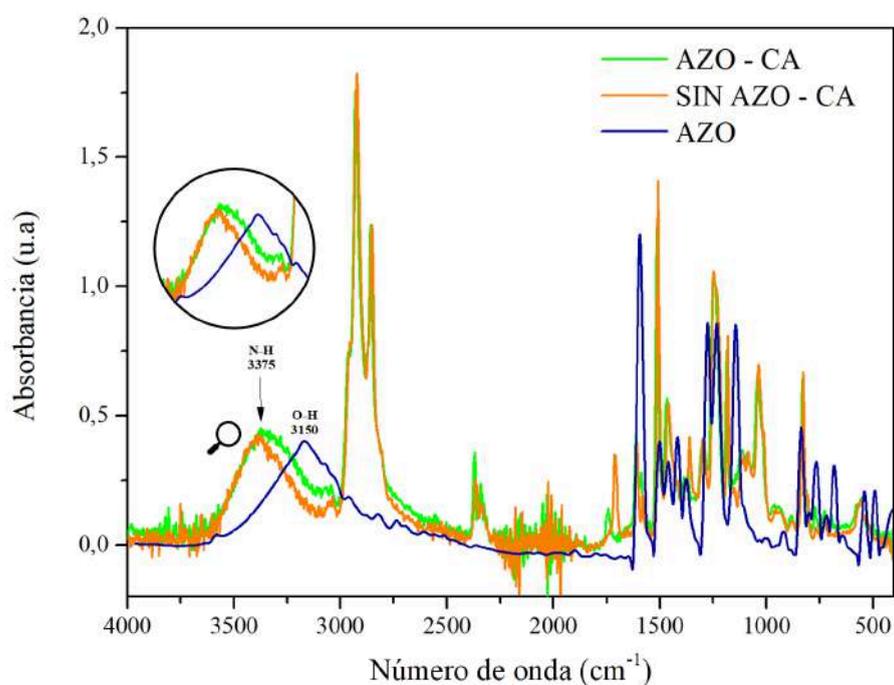


Figura 7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier para el sistema con AZO con “annealing”, sin AZO con “annealing” y del AZOFENOL en el rango 4000 - 500 cm^{-1} .

Análisis termogravimétrico

En la Figura 8 se presentan los resultados de TGA para dos muestras sometidas a 8 horas de “*annealing*” a 100 °C. La gráfica muestra claramente que la estabilidad térmica de la muestra sin AZO es significativamente mayor, extendiéndose hasta aproximadamente 286 °C, mientras que la curva verde (con AZO) comienza a perder masa cerca de los 200 °C. Esta diferencia se puede atribuir al comienzo de la descomposición del AZO. La coincidencia exacta de ambas curvas a 376 °C sugiere que, a esa temperatura, se alcanza el punto final de la descomposición del cromóforo, indicando la completitud de su proceso de degradación. Además, ambas muestras terminan con el mismo porcentaje de masa residual lo que reafirma la ausencia de AZO en el sistema. Por otro lado, la derivada muestra que el sistema sin AZO pierde masa más rápidamente. Es importante destacar que el rango de estabilidad del polímero con azobenceno es amplio y adecuado para diversas aplicaciones, lo que lo hace un material prometedor para futuras investigaciones.

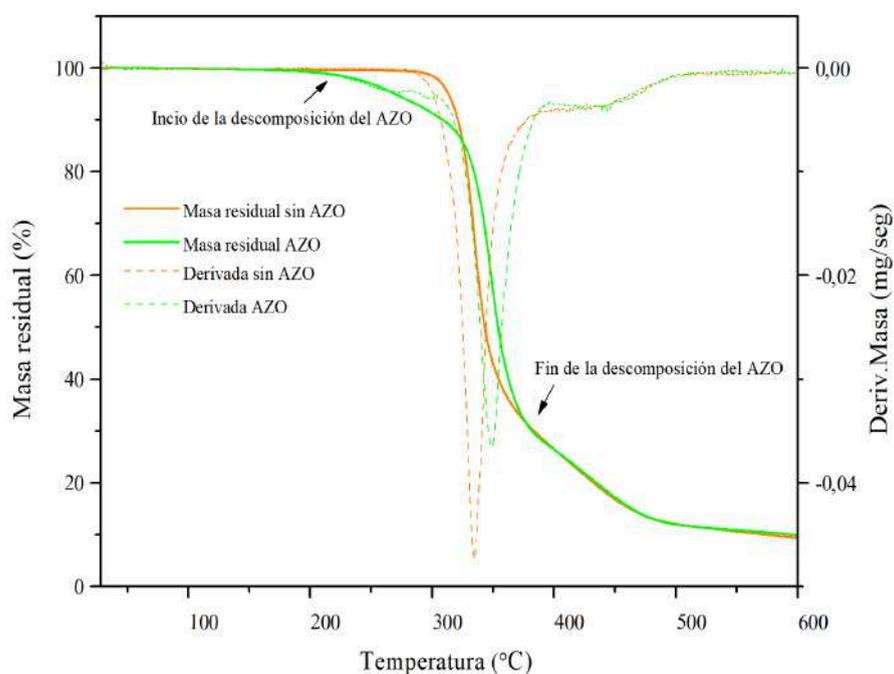
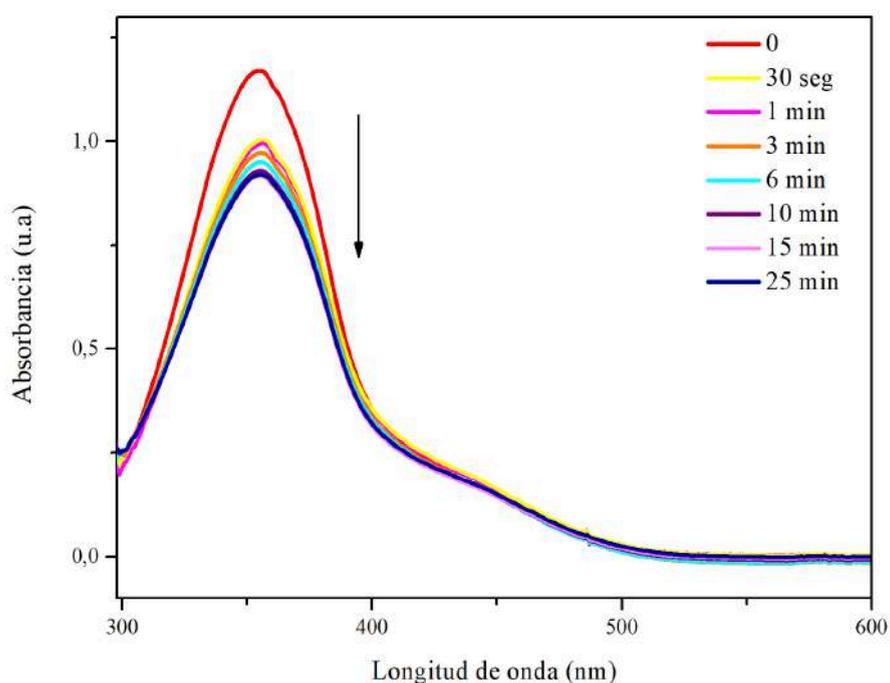


Figura 8. Análisis termogravimétrico de los sistemas con y sin AZO.

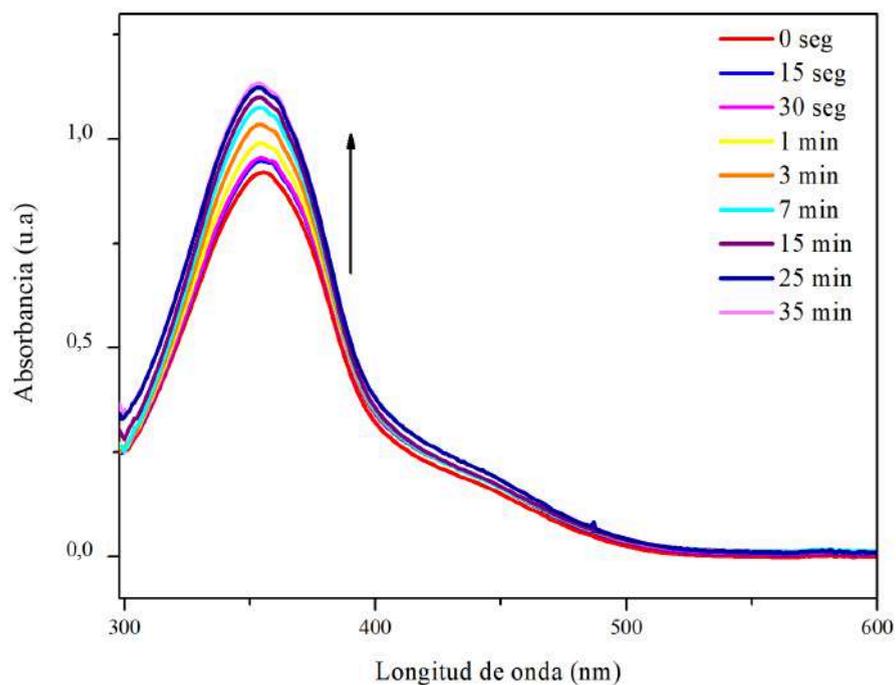
Espectroscopia UV- visible

La Figura 9-a muestra el espectro de absorción durante la irradiación con luz UV (365 nm, 30 mW/cm²) en función del tiempo de exposición para el sistema con AZO-CA. Inicialmente, la configuración estable es la forma trans, caracterizada por un pico de absorción intenso en 355 nm y otro más débil en 460 nm. La disminución progresiva en la intensidad del pico máximo indica la isomerización hacia el estado cis. Además, se observa que se alcanza un estado estacionario después de aproximadamente 10 minutos de irradiación y, en consecuencia se completa la isomerización.

La Figura 9-b presenta el espectro del sistema bajo irradiación con luz blanca, que demuestra que el isómero vuelve a su configuración estable después de un período aproximado de 25 minutos. Estos resultados revelan que el AZO es capaz de isomerizar dentro de la matriz epoxi, un efecto buscado para futuras aplicaciones.



a)



b)

Figura 9. Espectroscopia UV - visible del recubrimiento con azofenol a) durante irradiación UV, b) durante irradiación con luz blanca.

4.5 Conclusiones parciales

El sistema epoxi-amina modificado con AZO demostró una incorporación exitosa del cromóforo azobenceno en la matriz polimérica, lo que quedó evidenciado mediante análisis de FTIR y espectroscopia UV-vis. Estos estudios confirmaron la formación de enlaces secundarios entre los grupos amina y fenoles, lo cual es esencial para garantizar la funcionalidad del material.

En cuanto a las propiedades térmicas, los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostraron que la adición de azobenceno ejerce un efecto plastificante, disminuyendo la Tg del sistema. Sin embargo, el proceso de recocido permitió compensar parcialmente esta reducción, logrando un equilibrio entre las propiedades termoplásticas y termoestables del material.

Por otro lado, los TGA indicaron que, aunque la estabilidad térmica del sistema con azobenceno es ligeramente inferior a la del sistema sin modificar, se mantiene dentro de rangos adecuados para aplicaciones industriales, con un inicio de degradación térmica cercano a los 200 °C. Este comportamiento sugiere que el material podría desempeñarse adecuadamente en un rango amplio de temperatura.

La espectroscopia UV-vis confirmó la reversibilidad fotoinducida del azobenceno, mostrando su capacidad para alternar eficientemente entre los isómeros cis y trans bajo irradiación UV y luz blanca. Este fenómeno, que alcanza un estado estacionario después de 10 minutos de exposición, resulta fundamental para la funcionalidad de autorreparación del sistema.

5. Obtención del recubrimiento

5.1 Técnicas de procesamiento

“Spin Coating”

El método de *“Spin Coating”* es una técnica versátil para depositar capas delgadas de material sobre una superficie, con espesores controlados desde nanómetros hasta varios micrómetros[30]. Se utiliza comúnmente en la fabricación de dispositivos semiconductores, recubrimientos ópticos y materiales nanoestructurados. La técnica permite obtener recubrimientos uniformes, dependiendo de las propiedades de la resina y los parámetros de procesamiento seleccionados, como velocidad de giro, tiempo de giro, cantidad de material depositado, temperatura y humedad ambiente[31].

Para el ensayo se utilizó un Spin Coater, marca Laurell, modelo WS-400Ez-6NPP-Life (ver Figura 10). Los parámetros utilizados fueron de 6000 rpm de velocidad de giro con un tiempo de 1 minuto, la cantidad de material depositado fue de 100 μ l y temperatura/humedad ambiente. Se preparó la solución disolviendo la muestra en tetrahidrofurano (THF) en una relación de 5 ml de solvente por gramo de soluto. La mezcla se agitó constantemente durante 30 minutos a 500 rpm, garantizando una disolución completa.

Finalmente, se depositó el material sobre la muestra mediante pipeteo automático, obteniéndose el recubrimiento final.



Figura 10. Equipo empleado para el método de “Spin Coating”.

“Spray Coating”

Este método implica la atomización de una solución al forzar su paso a través de una boquilla, generando pequeñas gotas que se dispersan e impactan sobre la superficie objetivo, formando un recubrimiento cuyas propiedades dependen críticamente de variables clave como la composición de la solución, la presión de atomización y el diseño de la boquilla, lo que permite un control preciso sobre la calidad y características del recubrimiento final[32,33].

Se preparó la solución mediante la disolución de la muestra en THF en una relación de 5 ml de solvente por gramo de soluto. Posteriormente, se llenó el reservorio de la pistola (ver Figura 11) y se proyectó bajo campana a una distancia de 10 cm de la muestra en condiciones de temperatura y humedad ambiente.



Figura 11. Equipamiento utilizado para el método de “Spray Coating”.

“Dip Coating”

Es una técnica simple, rápida y efectiva para lograr recubrimientos uniformes sobre un sustrato, consistiendo en tres etapas: inmersión del sustrato en la solución a velocidad constante, retiro controlado y secado a temperatura ambiente o con tratamiento térmico[34]. Aunque el proceso es sencillo, el resultado final depende críticamente de la selección precisa de variables como tiempo de inmersión, velocidad de retiro, viscosidad de la solución y condiciones de secado, siendo crucial su optimización para lograr recubrimientos de buena calidad [35,36].

Se utilizó un equipo de “*Dip Coater*” (ver Figura 12). Los parámetros utilizados para los ensayos fueron de 150 segundos de tiempo de inmersión, 20 mm/seg la velocidad de bajada y 35 mm/seg la velocidad de tirado. Se preparó la solución mediante la disolución de

la muestra en THF en una relación de 5 ml de solvente por gramo de soluto. Posteriormente, la solución se sometió a agitación constante durante una hora a una velocidad de 800 rpm para asegurar una disolución completa y homogeneidad. Para eliminar cualquier partícula no disuelta, la solución se sometió a un tratamiento ultrasónico durante 10 minutos. Una vez obtenida la solución homogénea, se procedió al proceso de recubrimiento, que consistió en cuatro etapas consecutivas: recubrimiento inicial por “dip coating”, curado en estufa a 100 °C , aplicación de una segunda capa para aumentar el espesor y uniformidad del recubrimiento, y curado en estufa para obtener el recubrimiento final.

Finalmente se midieron los espesores en distintos puntos del recubrimiento en muestra al menos por duplicado mediante perfilometría. Para ello, se utilizó un perfilómetro KLA TencorAlphaStep D-100 a una velocidad de barrido de 0.1 mm/s.



Figura 12. Equipo utilizado para el método de “Dip Coating”.

5.2 Preparación superficial del sustrato metálico

Se emplearon chapas de acero de bajo carbono con dimensiones de 80 mm x 25 mm x 12,5 mm como sustrato. Para optimizar la adhesión polímero-sustrato, se aplicaron dos métodos de preparación: pulido con lija al agua (granulometría 80) y tratamiento ácido con HCl al 20% (p/p)[37], [38]. Para el tratamiento ácido, las chapas se sumergieron durante 100 segundos en la solución ácida, seguidos de otros 100 segundos en agua destilada en condiciones de temperatura ambiente. Posteriormente, se secaron cuidadosamente utilizando papel tisú. Antes de aplicar el recubrimiento, se limpiaron con alcohol isopropílico para eliminar cualquier residuo o suciedad remanente.

5.3 Resultados y discusión

“Spin Coating”



Figura 14. Recubrimiento obtenido por método de “Spin Coating”.

El recubrimiento obtenido por “spin coating” (ver Figura 14) presentó dos limitaciones significativas: un espesor de recubrimiento extremadamente pequeño, de sólo unos pocos micrómetros, y un vacío insuficiente que no lograba contrarrestar las fuerzas

generadas por la rotación en la probeta, lo que obstaculizaba la preparación de un recubrimiento uniforme y efectivo.

“Spray Coating”



Figura 15. Recubrimiento obtenido por método de “Spray Coating”.

En la Figura 15 se muestra el recubrimiento obtenido mediante el método de "spray coating", caracterizado por un espesor de recubrimiento marcadamente inhomogéneo a nivel macroscópico. Esta irregularidad se debe a la naturaleza manual del proceso, que impide la automatización y dificulta el control preciso de variables críticas como la distancia y tiempo de proyección, así como la habilidad subjetiva del operario al manejar la pistola. Además, esta técnica presenta la limitación adicional de no permitir el recubrimiento simultáneo de ambos lados de la probeta.

“Dip Coating”

El recubrimiento obtenido mediante esta técnica exhibió las mejores características (ver Figura 16). Se lograron espesores uniformes a nivel macro a lo largo de toda la muestra, gracias al preciso control de variables y la repetibilidad de la técnica. Por estos motivos, se seleccionó este método para la preparación de los recubrimientos estudiados en este trabajo.

Además, se analizaron diversas combinaciones de parámetros para determinar el espesor óptimo de las muestras, tal cual se presentan en la Tabla 2.

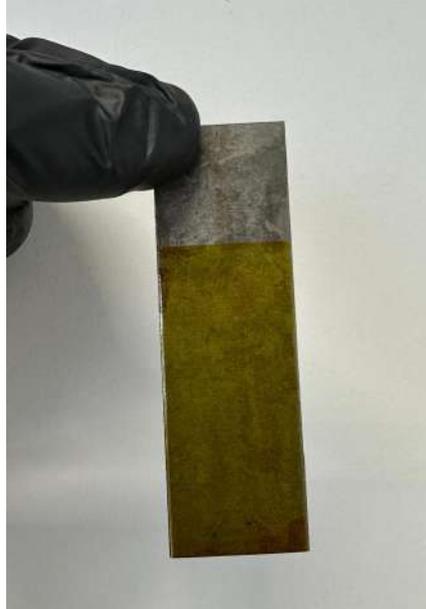


Figura 16. Recubrimiento obtenido por el método de “Dip Coating”.

Tabla 2. Configuraciones de parámetros del “Dip Coater” y espesores obtenidos junto con su desviación estándar.

Velocidad de bajada[cm/min]	Velocidad de subida[cm/min]	Tiempo de inmersión[seg]	Espesor de recubrimiento [μm]
20	35	100	$41,2 \pm 1,7$
20	10	100	$35,7 \pm 1,2$
20	35	150	$50,9 \pm 3,4$
20	10	150	$43,3 \pm 2,8$

De los resultados de la Tabla 2 se seleccionó aquella configuración que permite obtener el recubrimiento de mayor espesor.

5.4 Conclusiones parciales

La evaluación de las técnicas de aplicación para el recubrimiento en el laboratorio reveló que el método de *"Dip Coating"* ofrece la mejor opción para obtener una cobertura macroscópicamente uniforme y controlada. En contraste, las técnicas de *"Spin Coating"* y *"Spray Coating"* presentan limitaciones en términos de uniformidad y reproducibilidad.

Estos resultados sugieren que el *"Dip Coating"* podría ser la técnica más adecuada para aplicaciones industriales que requieren un control preciso del espesor y la calidad del recubrimiento. Su facilidad de uso, flexibilidad en la elección de materiales y capacidad para producir capas continuas lo convierten en una opción prometedora para la industria. Sin embargo, el control de variables en ambientes industriales podría representar un desafío.

6. Caracterización del recubrimiento

6.1 Técnicas de caracterización

6.1.1 Ensayo de adhesión por cinta

La adherencia entre el recubrimiento y el sustrato tiene un impacto significativo en el desempeño y la vida útil del recubrimiento [39]. Para evaluar esta propiedad, se utilizó el ensayo de adhesión por cinta, también conocido como test de cinta adhesiva, según la norma ASTM D3359-02 [40]. Este método consiste en aplicar y retirar cinta adhesiva (*"scotch"*) para determinar la cantidad de material que se desprende, lo que indica la calidad del recubrimiento. Sin embargo, para este ensayo se utilizó una cinta multipropósito negra de alta resistencia DUCTAC de la empresa TACSA (Tecnología Argentina en Cintas S.A.), ya que se adhiere mejor a la superficie.

Para evaluar la adherencia del recubrimiento, se aplicó el Método B recomendado por la norma ASTM D3359-02, tanto para las muestras pulidas como para las atacadas con ácido.

Se creó una cuadrícula de 11x11 líneas sobre el recubrimiento (ver Figura 17), con un espaciado de 1 mm entre ellas. Luego, se colocó un trozo de cinta adhesiva sobre la cuadrícula y se aplicó presión uniforme con un rodillo homologado para garantizar una adhesión homogénea. Posteriormente, se utilizó una máquina de ensayo de tracción "*Auto Tensile Tester*" de la marca Labthink para evaluar el desprendimiento de material a diferentes velocidades de deformación (Figura 18).

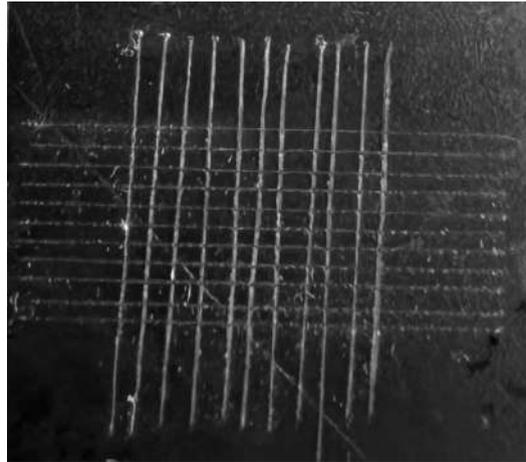


Figura 17. Cuadrícula 11x11 para ensayo de adhesión por cinta en muestra atacada con ácido.



Figura 18. Máquina de tracción utilizada en el ensayo de adhesión.

Finalmente, se examinó la superficie del recubrimiento mediante microscopía óptica, y se evaluó su calidad según los criterios establecidos en la norma ASTM D3359-02.

6.1.2 Ángulo de contacto

La interacción entre líquidos y superficies es crucial en diversas disciplinas científicas. Para caracterizar esta propiedad, la evaluación del ángulo de contacto es una técnica fundamental. Este ángulo se forma entre una gota de líquido y la superficie, y resulta del equilibrio entre las fuerzas cohesivas (entre moléculas del líquido) y adhesivas (entre líquido y la superficie).

Según la ecuación de Young, que describe el equilibrio de fuerzas en el punto triple donde coexisten las fases sólida, líquida y gaseosa, el ángulo de contacto (θ) determina las características de la superficie. Específicamente: $\theta < 90^\circ$ la superficie es considerada “hidrofílica” y $\theta > 90^\circ$ la superficie es “hidrofóbica”. En la Figura 19, se observan las distintas configuraciones en la interfaz líquido-sólido-vapor, donde γ_{sv} , γ_{sl} y γ_{lv} son las tensiones interfaciales entre las fases sólida-vapor, sólida-líquido y líquido-vapor, respectivamente[41].

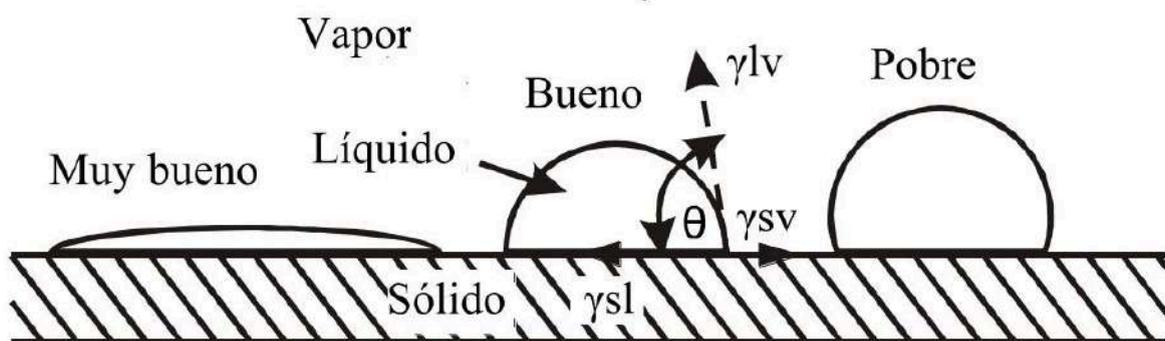


Figura 19. Esquema ilustrativo de mojado bueno y pobre, adaptado de [42].

Se utilizó un Goniómetro Ramé Hart modelo 500 equipado con el software DROP Image Advanced para medir el ángulo de contacto en muestras con diferentes tratamientos superficiales y con/sin AZO. La técnica empleada es conocida por ser muy versátil y adaptable a diversas condiciones[41]. Se empleó como líquido de prueba solución salina 3.5% p/v y las gotas depositadas fueron de 20 μ l en todos los casos. Se tomaron medidas en múltiples puntos de cada muestra y se calculó el promedio para obtener el resultado final, asegurando así una alta precisión y representatividad[43].

6.1.3 Análisis de la autorreparación

Para evaluar la autorreparación del recubrimiento, se combinaron perfilometría y microscopía óptica. Se utilizó un perfilómetro KLA TencorAlphaStep D-100 a una velocidad de barrido de 0.1 mm/s y un microscopio Leica DMLB equipado con una cámara de video (Leica DC 100). Se marcaron zonas del recubrimiento, se generó una fisura de prueba (FP) con un alfiler y se examinó su morfología inicial con el microscopio óptico y luego se midió la profundidad inicial con el perfilómetro. Posteriormente, se iluminó la zona fisurada con un LED (365 nm, 30 mW/cm²) a 2 cm y se monitoreó la evolución de la fisura cada 1-2 horas con microscopía óptica y perfilometría, lo que permite analizar la capacidad de autorreparación del recubrimiento bajo irradiación UV.

6.1.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica que estudia la respuesta de sistemas electroquímicos a señales de corriente alterna (CA) o voltaje alterno (VA). Al aplicar una perturbación controlada, se mide la respuesta del sistema, lo que permite determinar parámetros fundamentales como la resistencia de la solución, la resistencia del recubrimiento, entre otros, todos ellos relacionados con la cinética electroquímica.[44]

La impedancia electroquímica (Z), definida como la relación entre el voltaje alterno $V(t)$ y la corriente resultante $I(t)$, se expresa como un número complejo, que proporciona información valiosa sobre los procesos de transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad \text{Ec.(1)}$$

Donde la perturbación es una señal sinusoidal definida por:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad \text{Ec.(2)}$$

La frecuencia de la señal se relaciona con la pulsación (ω) mediante:

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad \text{Ec.(3)}$$

La respuesta del sistema a esta perturbación se puede modelar como:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad \text{Ec.(4)}$$

Donde θ representa el ángulo de fase entre la señal de entrada $V(t)$ y la señal de respuesta $I(t)$.

Los valores de impedancia pueden ser representados gráficamente de diversas maneras, pero los más utilizados son los diagramas de Nyquist y Bode. El diagrama de Nyquist (Figura 20-a) muestra la parte imaginaria negativa ($-Z''$) *versus* la parte real (Z') de la impedancia a cada frecuencia. Por otro lado, el diagrama de Bode (Figura 20-b) muestra el módulo de la impedancia ($|Z|$) y la fase (θ) *versus* la frecuencia en escala logarítmica.

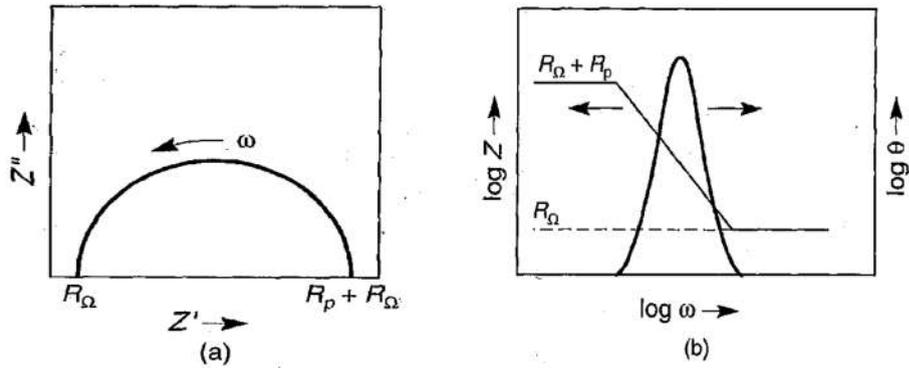


Figura 20. a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode [45].

El diagrama de Nyquist es extremadamente sensible a los cambios en el sistema electroquímico, permitiendo relacionar parámetros de circuitos eléctricos comunes directamente en el gráfico. Se distinguen dos regiones clave: en altas frecuencias (izquierda) se obtiene la resistencia de la solución, mientras que en bajas frecuencias (derecha) se extrae la resistencia a la polarización. Este parámetro está relacionado con la velocidad de corrosión; cuanto mayor sea este valor, menor será la velocidad de corrosión (considerando corrosión uniforme sobre el material) . Además, la respuesta en diferentes frecuencias proporciona información valiosa sobre el mecanismo de corrosión, permitiendo una comprensión más detallada del proceso electroquímico.

Este ensayo se realizó con el objetivo de determinar la resistencia a la corrosión en forma comparativa de los recubrimientos con y sin AZO, respecto al acero al carbono sin recubrir. La evaluación se realizó por inmersión en una solución de NaCl 3,5% p/v (Cloruro de sodio (NaCl, 58.44 g/mol) suministrado por Research AG) preparada con reactivos p.a. y agua destilada, para simular condiciones de agua de mar[46-48].

Los ensayos se realizaron en una unidad de medición electroquímica Gamry Instruments Reference 620 (Gamry, USA), y las pruebas se hicieron al menos por duplicado. Las mediciones se realizaron en una celda electroquímica clásica de tres electrodos. La misma estaba compuesta por un contenedor de plástico al que se le colocaron 10 mL de

solución de NaCl, dejando una área expuesta de 3,14 cm². Además, se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE, Radiometer, Francia) y un contraelectrodo de platino, como se puede ver en la Figura 21. La temperatura para todos los ensayos fue de 20 °C. Todos los potenciales en este trabajo están referidos al SCE, excepto que se indique lo contrario.

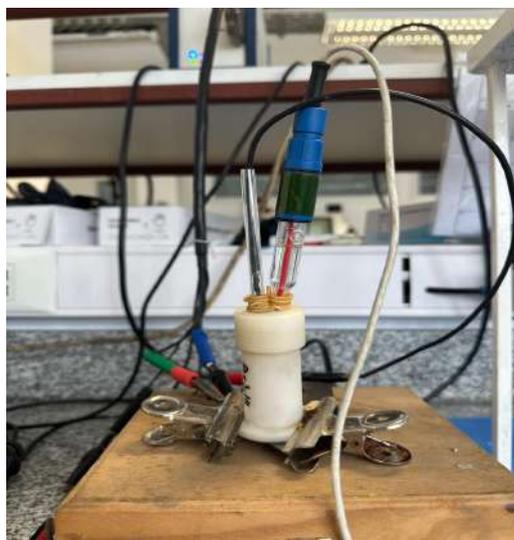


Figura 21. Celda electroquímica de tres electrodos utilizada en los ensayos.

Los ensayos se realizaron midiendo el potencial de circuito abierto (Eoc), por un período de una hora, o hasta asegurar la estabilidad del Eoc. Luego, se llevó a cabo la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con un barrido de frecuencias en el rango de 105 -0.025 Hz con una modulación del potencial de 20 mV (rms) con respecto al Eoc.

6.1.5 Curvas de polarización potenciodinámicas

El ensayo de polarización potenciodinámica es una técnica destructiva que consiste en hacer un barrido de potencial respecto del Eoc, hacia valores positivos y negativos para obtener las curvas anódicas y catódicas, respectivamente. A su vez, se recopilan datos de corriente para cada potencial medido y posteriormente se grafica el potencial vs la densidad de corriente.

Posteriormente, se puede emplear el método de extrapolación de Tafel para estimar parámetros del sistema, como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (V_{corr}) del sistema en equilibrio. Es importante notar que para utilizar este método con exactitud, el control de las reacciones debe ser por activación y la curva debe presentar al menos una década de linealidad para garantizar la precisión de los resultados[45]. Además, los valores de velocidad de corrosión que se obtienen por este método asumen que la forma de corrosión predominante es corrosión generalizada o uniforme.

Una vez finalizado el ensayo de EIS, se llevó a cabo un ensayo de polarización potenciodinámica. Previo al ensayo se midió el Eoc durante 10 minutos para garantizar la estabilidad de la medición. Los potenciales se barrieron a una velocidad de 0.001 Vs^{-1} , comenzando con la rama catódica a $0,2 \text{ V}$ por debajo del Eoc, y luego a $0,2 \text{ V}$ por del Eoc para la rama anódica.

Luego a los resultados se les aplicó el método de extrapolación de Tafel y se determinó la densidad de corriente de corrosión, parámetro que indica la tasa de oxidación o reducción del metal en el punto de equilibrio. La Figura 22 muestra un ejemplo de ajuste de una de las curvas de polarización obtenidas.

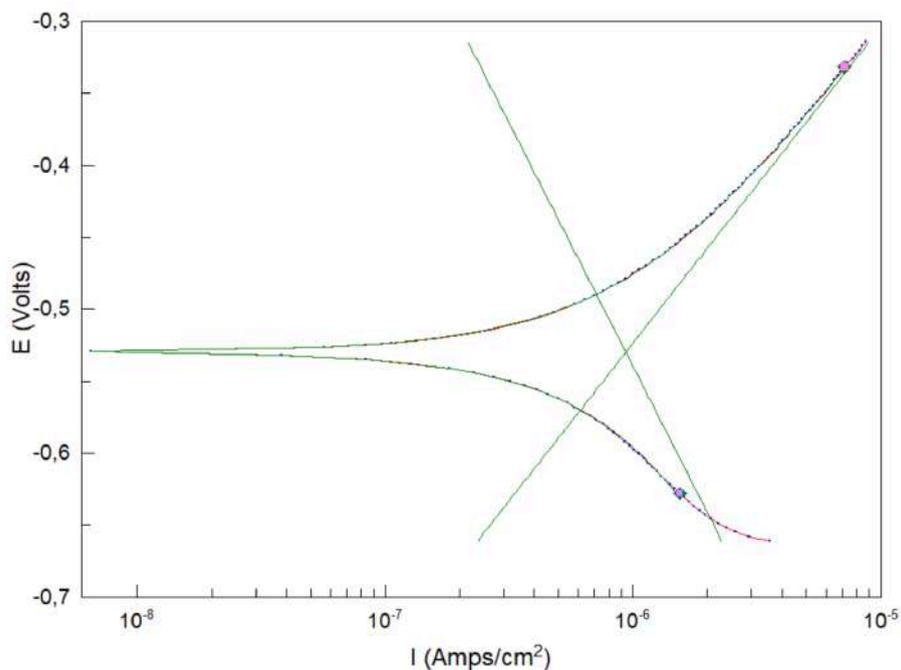


Figura 22. Ajuste de Tafel realizado en una de las curvas de polarización potenciodinámicas.

6.1.6 Degradación UV

La exposición a la radiación solar limita significativamente el rendimiento de las resinas epoxi en entornos al aire libre [49]. La Tierra recibe principalmente radiación ultravioleta A (UVA/ 325-400 nm) y ultravioleta B (UVB /280-315 nm), cuya energía supera la de los enlaces químicos de la matriz polimérica, desencadenando rápidamente la fotodegradación. Esto provoca una decoloración severa, agrietamiento y deterioro de la superficie, así como la pérdida de propiedades físicas y químicas, comprometiendo la integridad y durabilidad de los recubrimientos epoxi en aplicaciones exteriores[50].

Como se detalló en la Sección 2.5.5, el azofenol presenta una banda de absorción entre 320-390 nm, coincidiendo con la región del espectro de los UVA. Esto sugiere que los recubrimientos con incorporación de AZO podrían mejorar la resistencia del recubrimiento a los rayos UV, protegiéndolo de la fotodegradación.

Se utilizó una cámara experimental construida ad-hoc para analizar el efecto de la luz UV en materiales. La cámara, con dimensiones de $60 \times 40 \times 40$ cm, está revestida interiormente con papel de aluminio para garantizar una reflexión uniforme de la luz (ver Figura 23). Se instalaron en la cámara tres lámparas UV fluorescentes de 15 W cada una, con un rango de longitudes de onda de 320-400 nm (rango UVA). Las muestras se colocaron a 10 cm de las fuentes de luz en un espacio sellado para evitar interferencias de la luz ambiente.

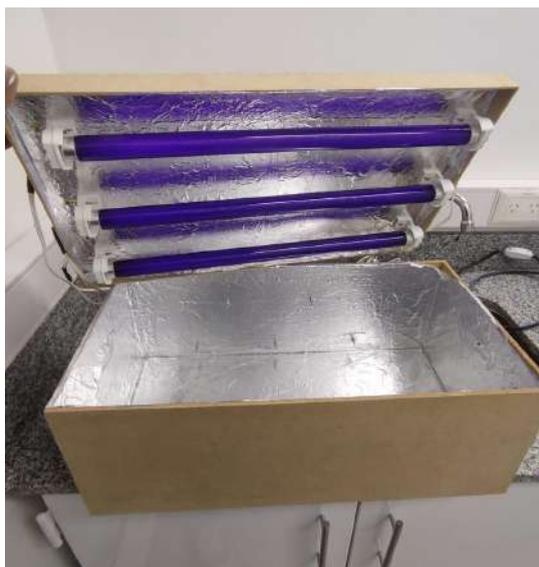


Figura 23. Cámara UV utilizada para el ensayo de degradación.

Posteriormente, se expusieron a la radiación UV durante aproximadamente 1 mes, con retiradas periódicas, para análisis a diferentes tiempos de exposición. La estructura química de las muestras se analizó mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el rango de $4000-500$ cm^{-1} y microscopía Raman en el rango $1800-700$ cm^{-1} . Se estudiaron dos zonas específicas del FTIR para evaluar la fotodegradación: la zona de $1600-1800$ cm^{-1} y la zona de $3200-3700$ cm^{-1} , relacionadas con los grupos carbonilos y los grupos oxidrilos, respectivamente[51].

Además, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) para detectar productos de degradación y evaluar cambios en la estabilidad térmica. Finalmente, se llevó a cabo

goniometría para comparar los ángulos de contacto entre muestras degradadas y no degradadas. Estos análisis permiten evaluar la influencia de la luz UV en la degradación del material.

6.1.7 Espectroscopia Raman

Para evaluar la posible fotodegradación y asegurar la integridad de los recubrimientos durante la observación de sus propiedades reversibles, se realizaron análisis mediante Espectroscopia Raman (ER). Para ello, se empleó un espectrofotómetro Renishaw modelo ViaReflex, equipado con un detector CCD de 1040 x 256 píxeles y acoplado a un microscopio confocal Leica con platina motorizada. Este sistema cuenta con cuatro objetivos de distinta magnificación (5x, 20x, 50x y 100x), lo que asegura una amplia gama de observaciones. La resolución espectral del equipo es de 4 cm^{-1} . Se utilizó la línea de excitación láser de 785 nm de longitud de onda, que proporciona una alta sensibilidad y precisión en la detección de cambios moleculares.

6.1.8 Ensayo de tracción

El objetivo de los ensayos de tracción fue comparar las propiedades mecánicas de los sistemas con y sin AZO, evaluando su resistencia y comportamiento bajo carga, para determinar el impacto de la incorporación de AZO en el desempeño del material.

Se realizaron ensayos de tracción utilizando probetas por duplicado de ambos sistemas. Las pruebas se llevaron a cabo en una Máquina Universal de ensayos INSTRON EMIC Model 23-50 dynamometer universal testing machine equipada con una celda de carga de 10 kN. Se aplicó una velocidad de carga de 5 mm/min, manteniendo condiciones ambientales controladas de 35% de humedad relativa y una temperatura de 21 °C.

Las dimensiones específicas de las probetas (longitud, ancho y espesor) se presentan en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Dimensiones de las probetas con AZO.

Con Azo	Longitud (mm)	Ancho(mm)	Espesor(mm)
Probeta 1	25,49 ± 0,45	10,34 ± 0,2	1,79 ± 0,08
Probeta 2	26,10 ± 0,20	10,31 ± 0,09	1,81 ± 0,04

Tabla 4. Dimensiones de las probetas sin AZO.

Sin Azo	Longitud (mm)	Ancho(mm)	Espesor(mm)
Probeta 1	25,60 ± 0,02	10,04	2,11 ± 0,06
Probeta 2	25,58 ± 0,02	10,57 ± 0,12	2,08 ± 0,04

6.2 Resultados y discusión

6.2.1 Ensayo de adhesión por cinta

Según las imágenes obtenidas por microscopía óptica en la Figura 24 (a-d), correspondientes al ensayo de adhesión por cinta, se clasificó el recubrimiento en todas las muestras como “4B”, de acuerdo a la norma consultada. Esto indica una excelente adhesión al sustrato, con una pérdida de recubrimiento inferior al 5% tras la aplicación de la cinta. Es importante destacar que la modificación de la velocidad de deformación no fue un factor que modificó la adherencia del recubrimiento al sustrato.

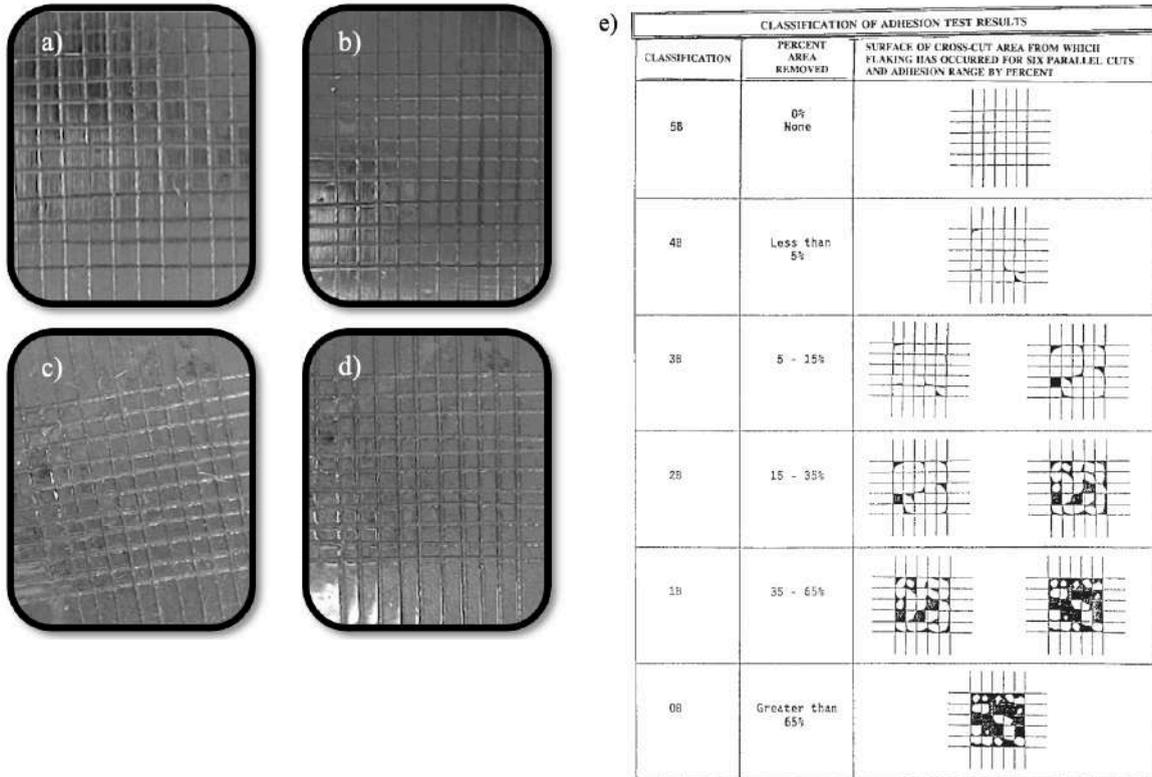


Figura 24. a) y b) Imagen de microscopía óptica de los recubrimientos lijados, previo y posterior al ensayo respectivamente. c) y d) Imagen de microscopía óptica de los recubrimientos con ataque ácido, previo y posterior al ensayo respectivamente. e) Tabla de clasificación de la norma ASTM D3359-09.

6.2.2 Ángulo de contacto

Se determinó la hidrofiliidad de la superficie de los recubrimientos con y sin AZO con diferentes tratamientos superficiales, como se puede ver en la Figura 25 .

En la Figura 26 se presentan los resultados de los ensayos de las distintas condiciones estudiadas, donde todas las superficies demostraron comportamiento hidrofílico, con ángulos de contacto inferiores a 90°. Cabe destacar que los recubrimientos sin AZO exhibieron una tendencia ligeramente más hidrofóbica en comparación con aquellos que contenían AZO, sugiriendo que los grupos hidroxilo (OH) presentes en los recubrimientos con AZO podrían

ser responsables de esta diferencia. Además, los tratamientos superficiales no parecieron influir significativamente en las características hidrofílicas del recubrimiento, ya que los intervalos de error se superponen (ver Figura 26), indicando una variabilidad mínima en los resultados.

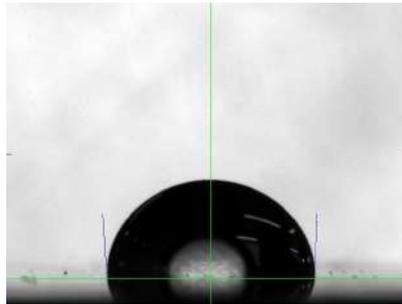


Figura 25. Ejemplo representativo de los resultados de ángulo de contacto obtenidos, ilustrando la interacción entre la superficie del recubrimiento y la gota de líquido depositada.

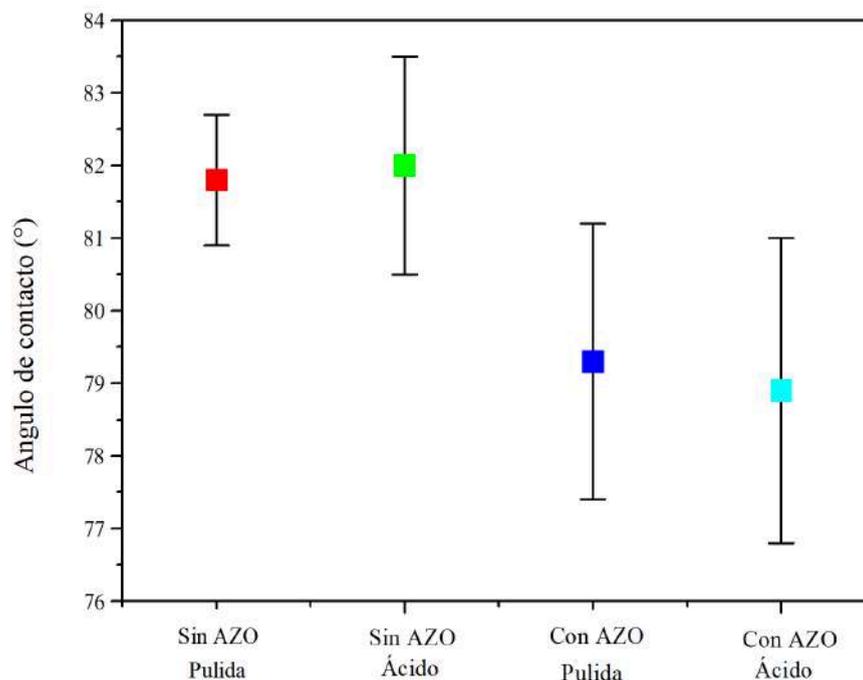


Figura 26. Resultados de las mediciones del ángulo de contacto para las distintas condiciones.

6.2.3 Análisis de la autorreparación

Se logró monitorear eficazmente el proceso de autorreparación de la fisura mediante imágenes capturadas con la cámara del perfilómetro (ver Figura 27). Además, en la Figura 28 se presentan los resultados obtenidos por perfilometría, que ilustran el progreso de la reparación en función del tiempo de irradiación.

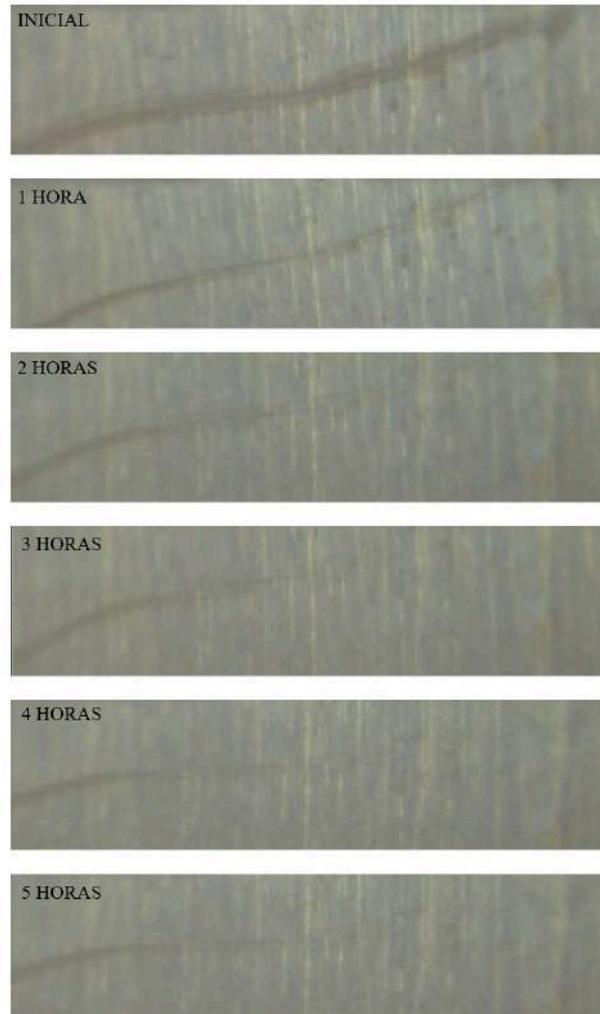


Figura 27. Evolución de la autorreparación de la fisura FP a distintos tiempos de irradiación UV.

Inicialmente, la fisura presentaba una profundidad de 732 nm. Sin embargo, después de sólo una hora de irradiación, se observó una recuperación notable del 88%. En la Tabla 1 se resumen los porcentajes de autorreparación para los distintos tiempos de irradiación.

Los resultados muestran una tendencia constante de reparación luego de la primera hora, alcanzando un 90% de recuperación después de 3 horas y un 97% después de 5 horas. Finalmente, tras 5 horas de irradiación, la fisura recuperó casi completamente su forma original, lo que sugiere un proceso de autorreparación eficiente. Cabe aclarar que la fisura remanente que se observa en la Figura 26 es consecuencia de la superficie de iluminación limitada del LED.

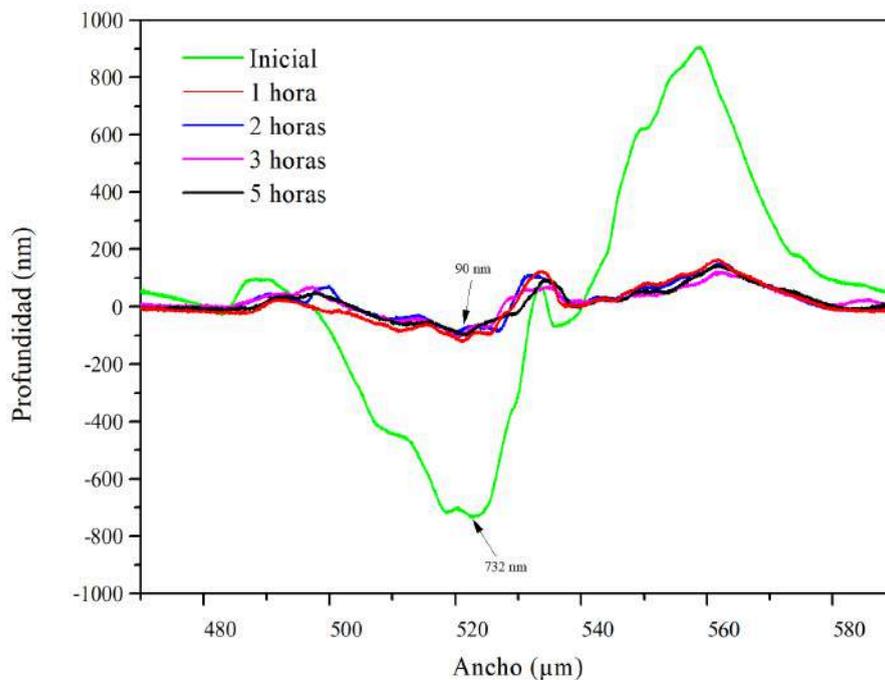


Figura 28. Perfilometría de la fisura FP luego de distintos tiempos de exposición a luz UV.

Tabla 5. Resultados del avance de la autorreparación por perfilometría.

Tiempo [hs]	Profundidad [nm]	Autorreparación [%]
0	732	0
1	90	88
2	76	90
3	71	90
5	20	97

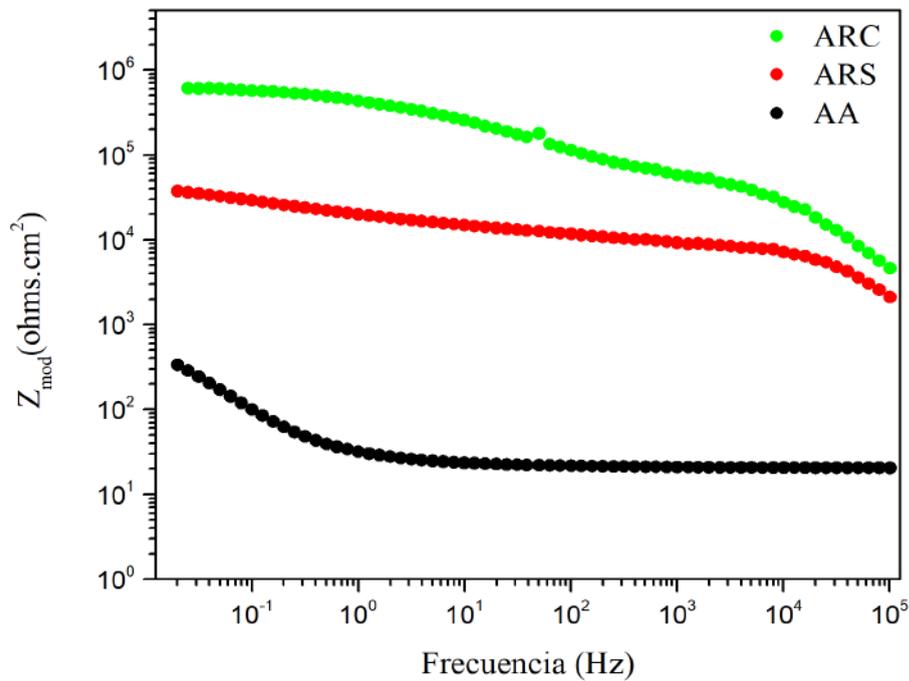
6.2.4 Ensayos de impedancia electroquímica (EIS)

Se analizaron tres sistemas mediante ensayos de impedancia electroquímica un acero recubierto con AZO (ARC), acero recubierto sin AZO (ARS) y acero sin recubrimiento con ataque ácido (AA). Las Figuras 29 (a) y (b) presentan los gráficos de Bode en función del módulo de impedancia y el ángulo de fase, respectivamente.

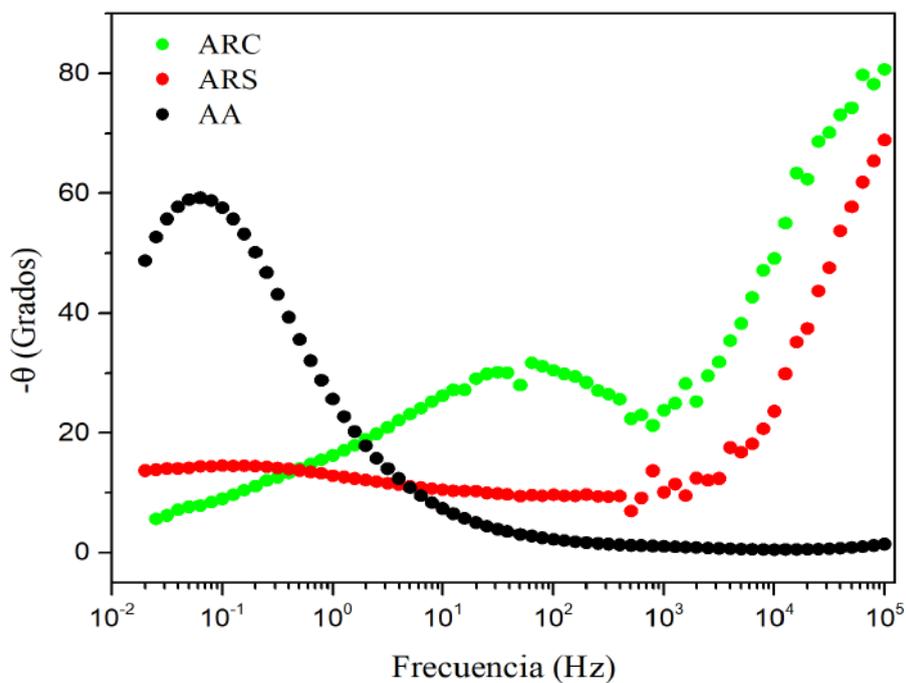
En la Figura 29 a) se observa que los sistemas ARC y ARS presentan, a altas frecuencias, una pendiente característica atribuida a una componente capacitiva, lo cual se relaciona con la presencia del recubrimiento. En contraste, el sistema AD no muestra esta pendiente, indicando un comportamiento predominantemente resistivo.

Por otro lado, el módulo de impedancia total de los sistemas analizados sigue el orden: $ARC > ARS > AA$, lo que evidencia que el recubrimiento con AZO ofrece una protección más efectiva al acero bajo las condiciones evaluadas. Este comportamiento puede atribuirse a una menor cantidad de defectos y una porosidad reducida en la estructura del recubrimiento con AZO, lo que mejora significativamente su capacidad para actuar como barrera frente a los agentes corrosivos[52]. Generalmente, un valor de Z_{mod} más alto a bajas frecuencias indica un recubrimiento con mejor resistencia a la corrosión en el sustrato metálico[53,54]. En concordancia, en la Figura 29 b) puede observarse que, en los sistemas recubiertos, el ángulo

de fase disminuye progresivamente a medida que disminuye la frecuencia. Este comportamiento indica que el recubrimiento no se comporta como un capacitor ideal, ya que, de ser así, el ángulo de fase se mantendría cercano a 90° en todo el rango de frecuencias analizado[55]. Este descenso en el ángulo de fase sugiere la difusión de iones por el recubrimiento, ya sea a través del volumen libre intrínseco del polímero o debido a la existencia de microporos o defectos en el recubrimiento. Sin embargo, determinar con precisión el mecanismo responsable de este fenómeno no es trivial, ya que puede implicar una combinación de factores estructurales y químicos que afectan la capacidad de barrera del recubrimiento[56].



a)



b)

Figura 29. a) Diagrama de Bode Z_{mod} vs Frecuencia para los sistemas ARC, ARS y AA b) Diagrama de Bode $-\theta$ vs Frecuencia para los sistemas ARC, ARS y AA.

6.2.5 Curvas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámica de los sistemas ARC, ARS y AA se presentan en la Figura 30, y los parámetros electroquímicos obtenidos se muestran en la Tabla 6. Este tipo de análisis permite evaluar las características electroquímicas de los sistemas y complementar los resultados obtenidos mediante los ensayos EIS.

El sistema ARC presenta la menor densidad de corriente de corrosión, seguido por el sistema ARS y, finalmente, por el sistema AA, cuya densidad de corriente es la más alta. Esto sugiere que el recubrimiento con AZO es el más efectivo en la protección contra la corrosión, seguido por el recubrimiento sin AZO[57]. La disminución en la densidad de corriente observada entre los sistemas se debe fundamentalmente a la variación del área expuesta al

electrolito, revelando que el ARC tiene menor penetración del electrolito que el ARS en las condiciones realizadas en estos ensayos. La menor i_{corr} en el sistema ARC está en concordancia con los resultados de impedancia electroquímica, que muestran un módulo de impedancia (Z_{mod}) significativamente mayor a bajas frecuencias en este sistema, indicando inicialmente una mejor capacidad de barrera frente a agentes agresivos que los otros sistemas analizados.

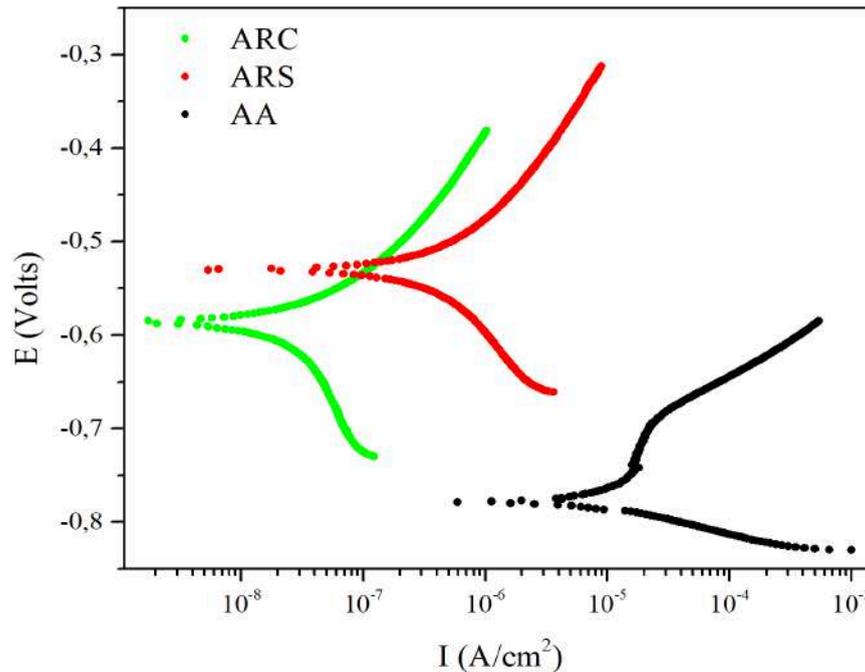


Figura 30. Curvas de polarización potenciodinámicas para los sistemas ARC, ARS y AD.

Tabla 6. Valores de potencial de circuito abierto y densidad de corriente de corrosión estimada por el método de extrapolación de Tafel.

	E_{oc} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
ARC	$-0,55 \pm 0,03$	$(4,99 \pm 2,51)10^{-9}$
ARS	$-0,50 \pm 0,02$	$(7,43 \pm 1,96)10^{-7}$
AA	$-0,690 \pm 0,01$	$(1,52 \pm 0,4)10^{-5}$

6.2.6 Degradación UV

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para analizar los cambios en la composición química de las muestras antes y después de diferentes tiempos de exposición a radiación UV. Los resultados revelaron la formación de grupos funcionales carbonilos (C=O) e hidroxilos (OH), tanto en las muestras sin AZO como en las que contenían AZO (ver Figuras 31 y 32), debido a procesos oxidativos. Estos hallazgos concuerdan con estudios previos que han reportado un aumento significativo en la intensidad de los picos característicos de estos grupos funcionales por efecto de la degradación [58,59].

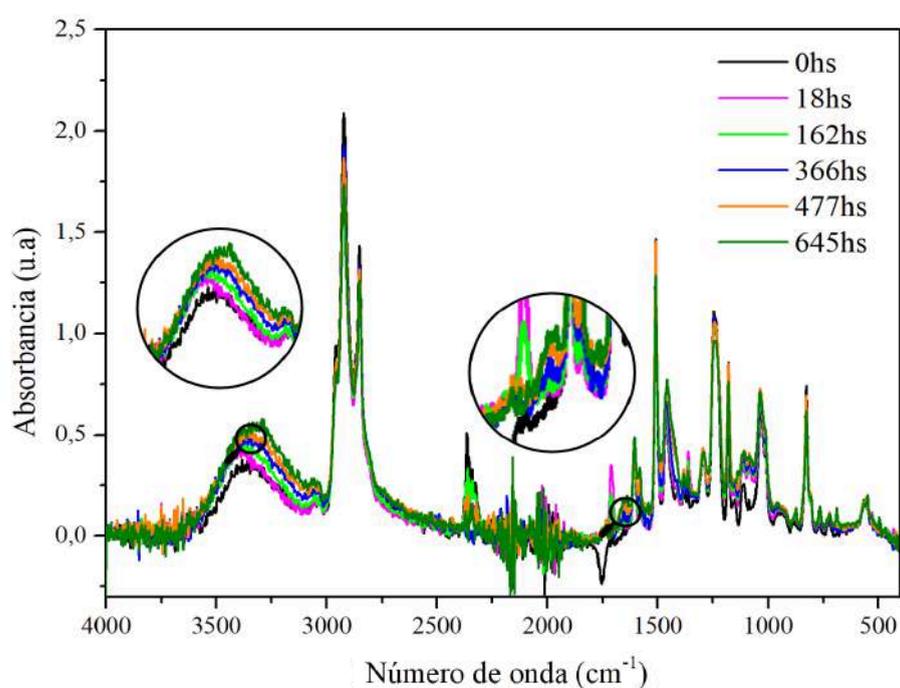


Figura 31. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier para el sistema sin AZO expuesto a distintos tiempos de irradiación UV en el rango 4000 - 500 cm⁻¹.

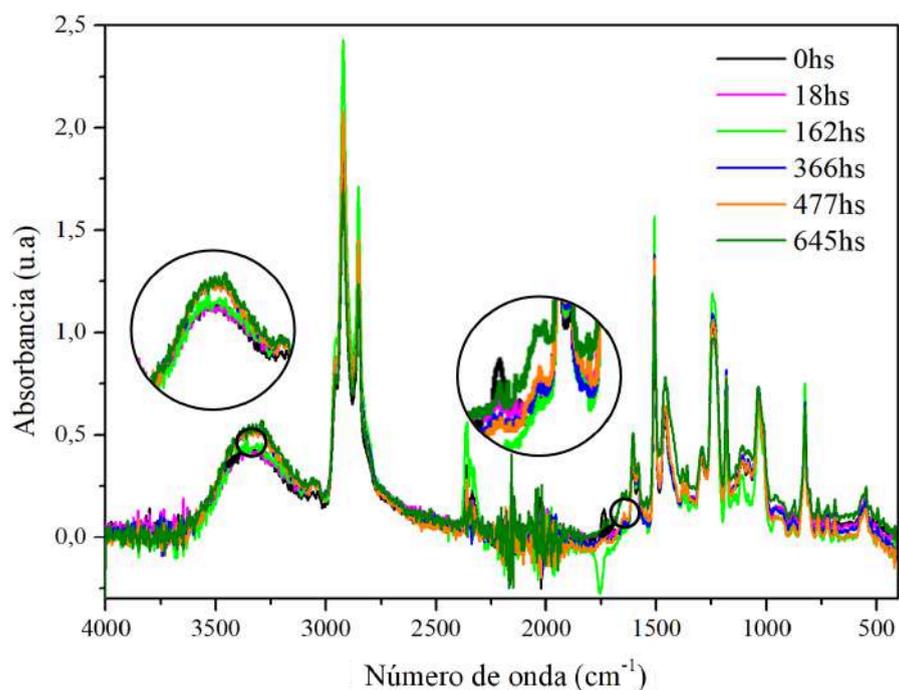


Figura 32. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier para el sistema con AZO expuesto a distintos tiempos de irradiación UV en el rango 4000 - 500 cm^{-1} .

Con el objetivo de analizar la evolución temporal de la formación de productos de degradación asociados a grupos carbonilos (C=O) e hidroxilos (OH), se construyeron dos histogramas representativos (ver figuras 33 y 34). Estos se basan en las intensidades de los picos característicos de cada producto, normalizados respecto a los valores iniciales ($t=0$), lo que permite evaluar la evolución relativa de la degradación en función del tiempo y proporcionar una visión clara del avance de la degradación misma. Los resultados sugieren que la formación de grupos carbonilos (C=O) se retrasa significativamente en el sistema con AZO en comparación con el sistema sin AZO, lo que indica una mayor resistencia a la formación de estos productos de degradación. Sin embargo, la evolución del pico correspondiente a los grupos hidroxilos (OH) muestra la misma tendencia en ambas muestras aunque la cantidad de productos de este tipo fue menor en el sistema con AZO.

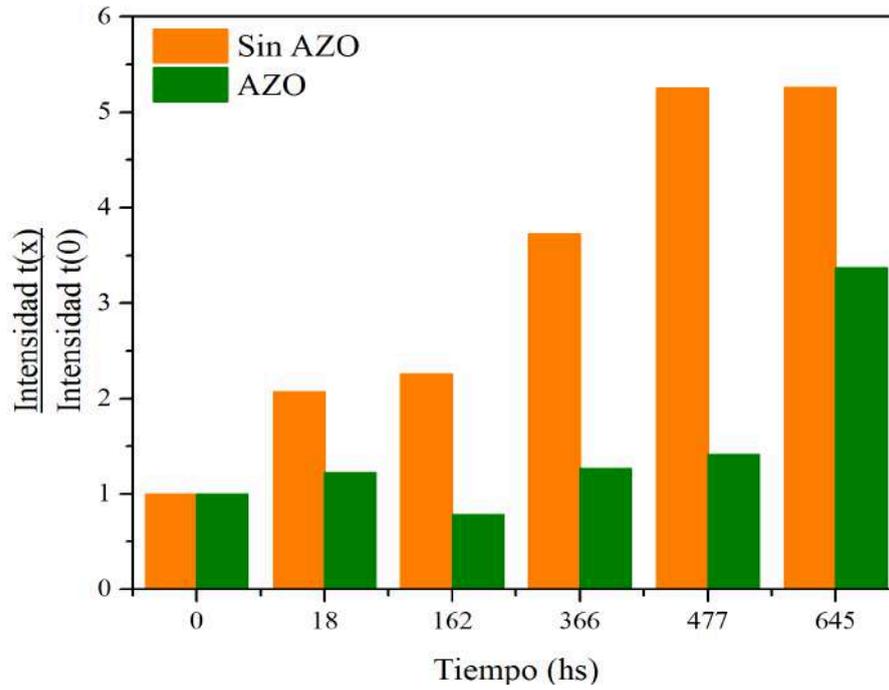


Figura 33. Distribución de la modificación de los valores de absorción en 1654 cm^{-1} en función del tiempo.

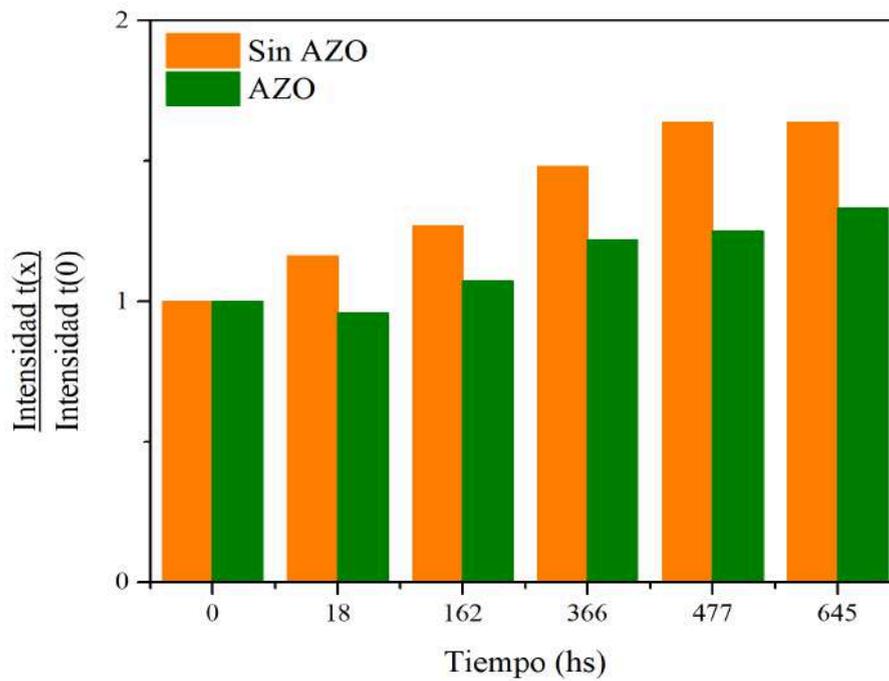


Figura 34. Distribución de la modificación de los valores de absorción en 3300 cm^{-1} en función del tiempo.

Espectroscopia Raman

Se obtuvieron los espectros Raman, pero se encontró un obstáculo en el análisis del rango espectral de 3600-1800 cm^{-1} , correspondiente a la formación de grupos OH, debido a que el AZO absorbe a la longitud de onda del láser y satura el equipo. Como consecuencia, se graficaron los espectros en el rango 1800-700 cm^{-1} como se muestra en las figuras 35 y 36, aunque desafortunadamente no se pudo extraer información relevante sobre la formación de grupos carbonilos en este rango.

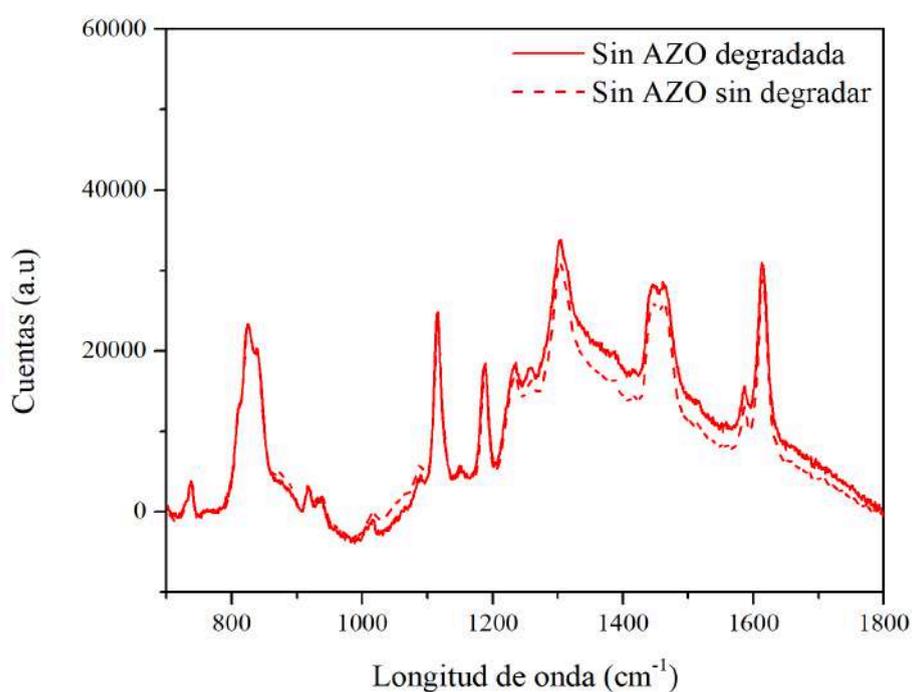


Figura 35. Espectroscopia Raman del sistema sin AZO degradado y sin degradar en el rango 1800 - 700 cm^{-1} .

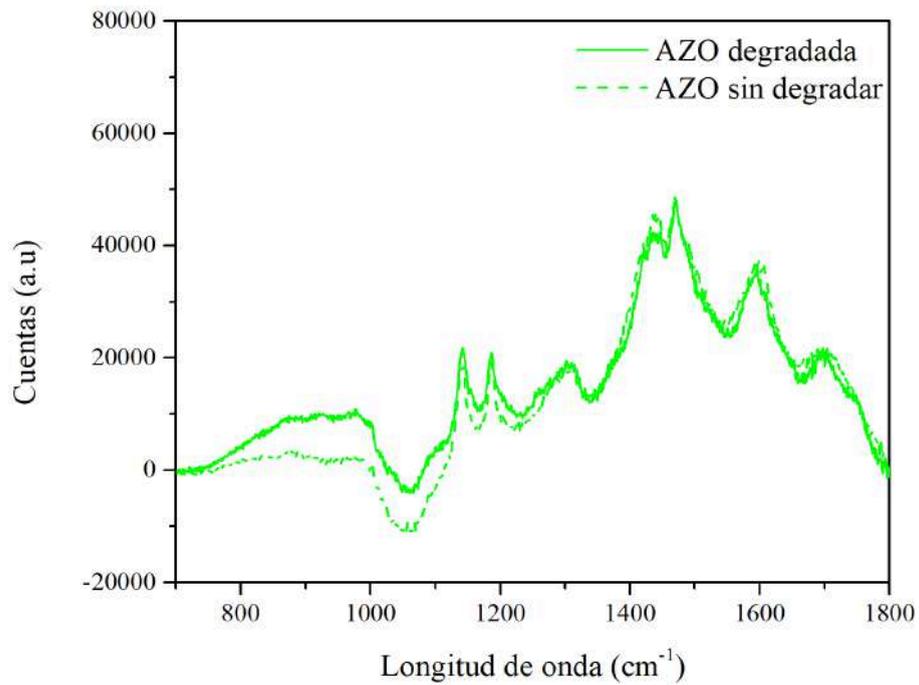


Figura 36. Espectroscopia Raman del sistema con AZO degradado y sin degradar en el rango 1800 - 700 cm^{-1} .

Análisis termogravimétrico

Se evaluó la estabilidad térmica de las resinas mediante análisis termogravimétrico (TGA) antes y después de la exposición a radiación UV. Los termogramas y sus derivadas se presentan en las Figuras 37 y 38.

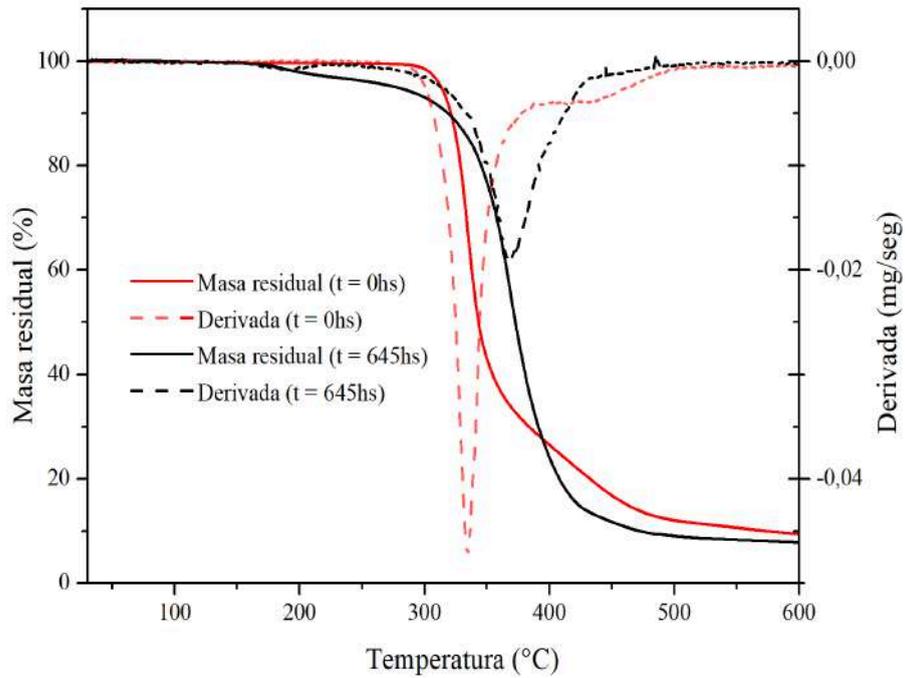


Figura 37. Análisis termogravimétrico del sistema sin AZO sin exposición UV ($t = 0$ hs) y luego la exposición UV ($t = 645$ hs).

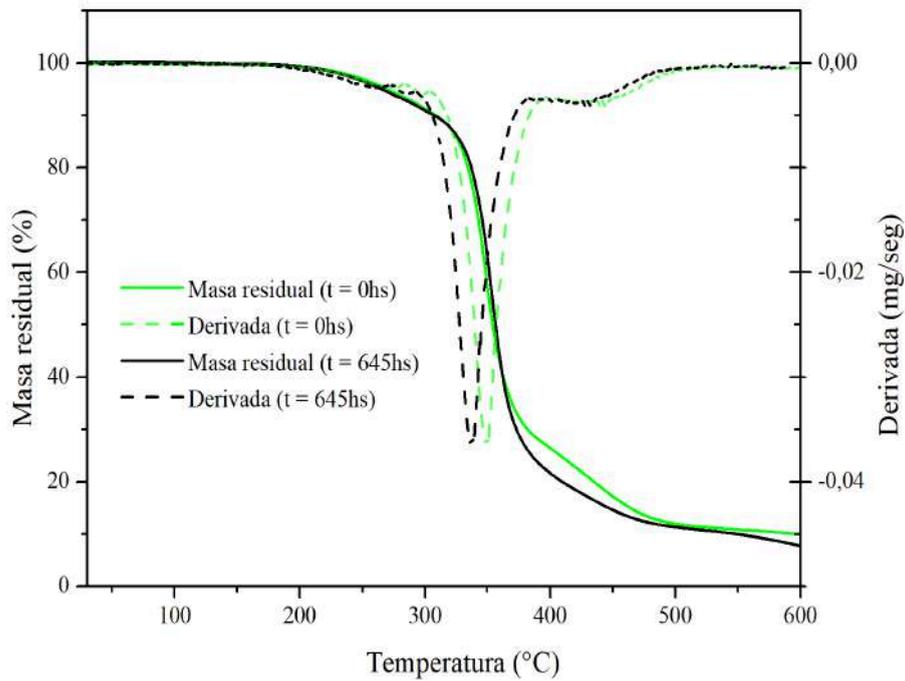


Figura 38. Análisis termogravimétrico del sistema con AZO sin exposición UV ($t = 0$ hs) y luego la exposición UV ($t = 645$ hs).

En particular, el sistema sin AZO (ver Figura 36) mostró un cambio significativo en su estabilidad térmica. De hecho, mientras que inicialmente la resina se mantenía estable hasta 286 °C, después de la exposición UV comenzó a perder masa a partir de aproximadamente 175 °C. Esta disminución en la estabilidad térmica podría estar relacionada con la descomposición de productos de degradación generados durante la fotodegradación. En contraste, el sistema con AZO (ver Figura 37) no mostró cambios significativos en su estabilidad térmica, lo que indica que la incorporación del AZO podría tener un efecto protector, manteniendo la estabilidad térmica de la resina incluso después de la exposición a radiación UV. La mayor cantidad de productos de degradación observada en la matriz sin AZO resulta en un incremento de cadenas rotas en la estructura polimérica[49,60]. Esto debilita la red y facilita la degradación térmica, lo que se traduce en una mayor vulnerabilidad del material.

Ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto para evaluar cambios en la hidrofiliidad de las muestras degradadas. La hipótesis sugiere que una matriz más degradada se volvería más hidrófila debido a la formación de grupos polares[50,51]. Los resultados (ver Figura 39) mostraron que la muestra con AZO no presentó cambios significativos, mientras que la muestra sin AZO experimentó una caída de aproximadamente 10 grados en el ángulo de contacto, confirmando la degradación de la matriz. Esto concuerda con los resultados anteriores, sugiriendo que la adición de AZO reduce la degradación para el período estudiado manteniendo su hidrofiliidad inicial.

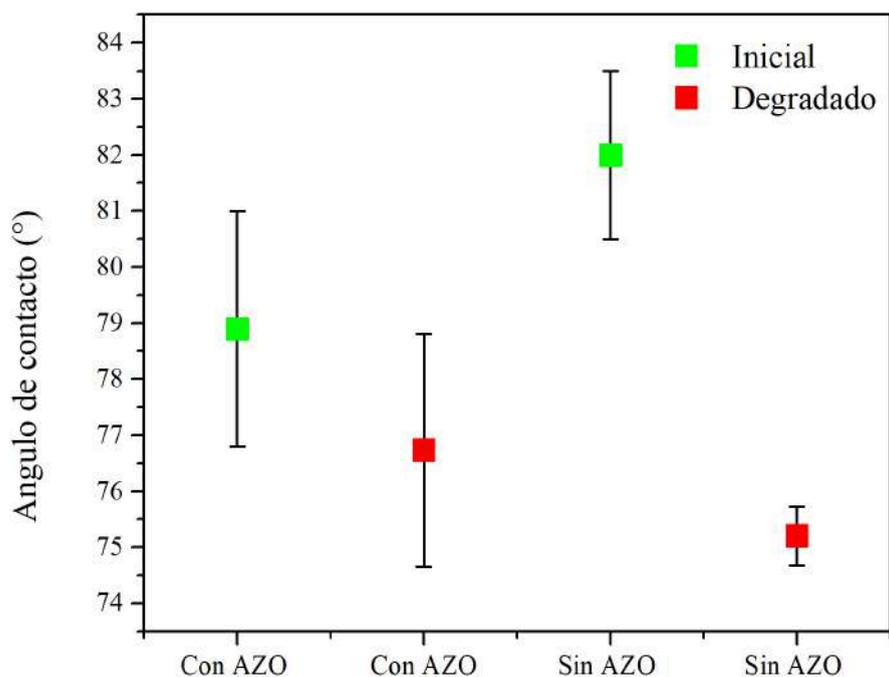


Figura 39. Resultados del ángulo de contacto tras 645 horas de exposición UV para los sistemas con y sin AZO.

6.2.8 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción permitieron comparar las propiedades mecánicas de los sistemas con y sin azobenceno (AZO), y los parámetros más relevantes (tensión de fluencia (σ_y), tensión de falla (σ_f), extensión a la rotura (ϵ_{max}), módulo elástico (E) y energía absorbida (U)) se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de los sistemas con y sin AZO.

Sistema	σ_y (MPa)	σ_f (MPa)	ϵ_{max} (%)	E (GPa)	U(J)
Con AZO	$2,2 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$	44 ± 8	$1,8 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,3$
Sin AZO	$9,5 \pm 0,5$	$10,7 \pm 0,3$	31 ± 5	$2,1 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,5$

La Figura 40 muestra las curvas de tensión vs. deformación obtenidas para ambos sistemas, destacando diferencias significativas en su comportamiento.

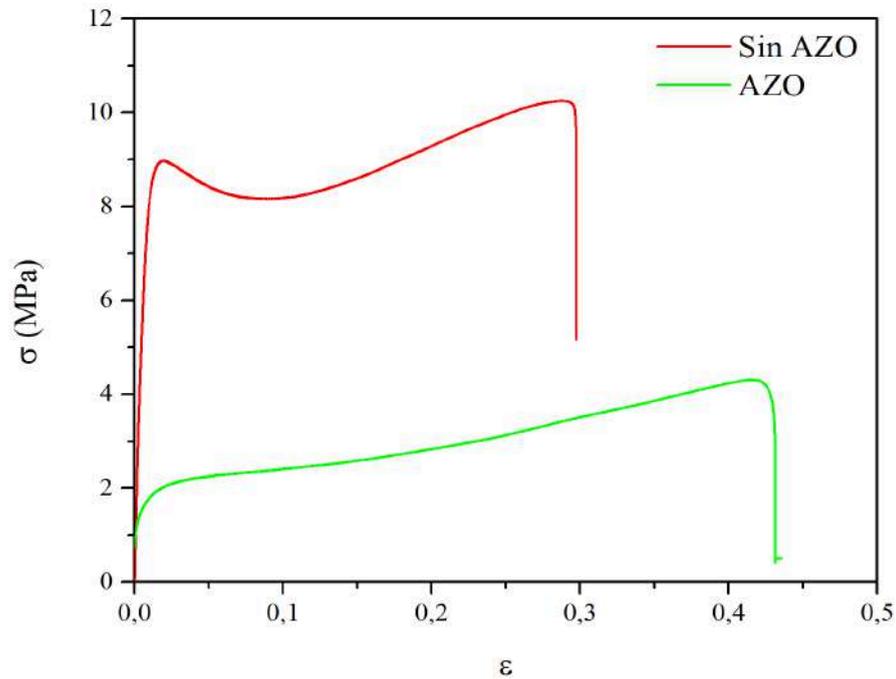


Figura 40. Curvas tensión deformación de las probetas con y sin AZO.

Ambos sistemas estudiados muestran comportamiento elastomérico. Sin embargo, el sistema sin AZO presenta una mayor tensión máxima y una menor deformación a rotura, acompañado de un fenómeno de ablandamiento seguido por endurecimiento por deformación. Este comportamiento también ha sido evidenciado por otros investigadores en probetas de resina epoxi, quienes observaron fenómenos similares de ablandamiento y endurecimiento durante los ensayos de tracción[63].

En contraste, el sistema con AZO muestra una mayor deformación final y una tensión máxima significativamente menor, lo que podría atribuirse al volumen libre introducido por el cromóforo, actuando como plastificante del polímero. Según los valores de la Tabla 7, ambos sistemas exhiben un módulo de Young similar, lo que indica una rigidez comparable.

6.3 Conclusiones parciales

Los ensayos de caracterización realizados demostraron un desempeño excepcional del recubrimiento autorreparable. En particular, el ensayo de adhesión por cinta reveló una clasificación de "4B" según la norma ASTM D3359-02, indicando una excelente adhesión al sustrato metálico. Además, las pruebas de ángulo de contacto mostraron una naturaleza hidrofílica, lo que puede influir en la interacción con agentes corrosivos.

La capacidad de autorreparación se evaluó mediante la recuperación de fisuras tras 5 horas de irradiación UV, logrando una recuperación del 97% de la fisura inicial. Los ensayos electroquímicos demostraron que el recubrimiento ARC presenta una mayor resistencia a la corrosión en comparación con el ARS y el AA.

Los análisis de degradación UV mediante FTIR y TGA sugieren que la inclusión de azobenceno mejora la resistencia a la fotodegradación, crucial para su aplicabilidad en entornos expuestos a la radiación solar. Además, el ensayo de ángulo de contacto post-degradación proporcionó información cualitativa sobre el cambio en la hidrofiliidad de la matriz degradada.

En los ensayos de tracción, el sistema sin AZO mostró mejores propiedades mecánicas en términos de resistencia máxima y energía absorbida. No obstante, el efecto plastificante del AZO otorgó al polímero una mayor capacidad de deformación, permitiendo alcanzar una mayor elongación antes de la rotura.

7. Reproducibilidad económica

7.1 Mercado Objetivo

La aplicación de recubrimientos autorreparables en barandas peatonales en zonas costeras representa una oportunidad ideal para evaluar la efectividad de estos recubrimientos en condiciones ambientales agresivas, como es el caso de la costa de la ciudad de Mar del Plata. Las barandas ubicadas en estas zonas o en sus cercanías están expuestas a un ambiente marino agresivo, con altos niveles de salinidad y humedad que aceleran el proceso de corrosión y deterioro de las estructuras metálicas.

Este escenario motiva la evaluación económica del reemplazo de las pinturas convencionales por un recubrimiento autorreparable, con una mayor vida útil y un menor mantenimiento. Cabe aclarar que la falta de datos reales confiables y la naturaleza innovadora de esta tecnología requieren la estimación de valores para simular su escalabilidad. Estos valores son aproximados y se utilizan con fines ilustrativos, considerando que la investigación en este campo sigue en curso.

7.2 Ingeniería de Producción

Para el estudio, se considerarán los siguientes supuestos:

- Longitud de cada baranda: 2 metros
- Diámetro aproximado (d): 0,1 m
- Superficie a recubrir: 0,63 m² (resultado de multiplicar el perímetro del cilindro $\pi \cdot d$ por el largo de la baranda de 2m)

Para recubrir las barandas se seleccionó el método de “*Dip Coating*” utilizado en este trabajo debido a su capacidad para formar capas uniformes, adaptándose a superficies planas y cilíndricas como las barandas peatonales. Además, la repetitividad y precisión del método garantizan una aplicación consistente en cada baranda.

Dos factores sumamente importantes en el procesamiento de resinas epoxi son la vida en estante y la vida en recipiente. Estos parámetros críticos garantizan la calidad y eficacia del recubrimiento. La vida en estante se refiere al tiempo que la resina puede almacenarse, sin perder su reactividad y viscosidad dentro de un rango utilizable. Por otro lado, la vida en recipiente es el tiempo disponible entre la mezcla de la resina junto con los reactivos pueden gelar. En el sistema de este trabajo, aunque el proceso de "annealing" se ve favorecido por temperaturas elevadas, es posible que el sistema logre un entrecruzamiento físico con el transcurso del tiempo, incluso a temperatura ambiente.

El control riguroso de estos factores en el entorno de aplicación es crucial para optimizar la cantidad de barandas recubiertas en cada tanda y asegurar que la resina mantenga sus propiedades adhesivas y de barrera durante la aplicación.

Después de aplicar el recubrimiento, la resina requiere dos procesos de curado en estufa a 100 °C durante 8 horas. Este paso es fundamental para generar la gelación física del sistema. Dado que la capacidad de la estufa determina cuántas barandas pueden procesarse simultáneamente, el curado deberá organizarse en tandas. Esto asegura que cada pieza reciba el tiempo de curado necesario para garantizar la calidad del producto terminado.

7.3 Inversión

Para estimar la inversión fija (I_F) en el proyecto, se utilizó el método de Chilton (1949), una herramienta ampliamente utilizada en Ingeniería Económica para estimar el costo de inversión fija en proyectos industriales[64].

El método de Chilton calcula la I_F a partir del costo de la inversión para los equipos principales, en este caso, el "*Dip Coater*" y el horno industrial de curado, sin considerar el costo del terreno. Además, se suma el costo adicional de la instalación de equipos, que se estima en un 37,5% de la I_F .

El costo de los equipos se estimó en 70,000 USD. Sumando el costo de instalación, se llega a un valor de inversión con equipo instalado (I_E) de 96,250 USD.

A continuación se muestra la ecuación que usa para calcular la inversión fija a partir de I_E y distintos factores considerados que afectan el resultado final:

$$I_F = I_E \cdot (1 + \sum f_{li}) \cdot (1 + \sum f_i) \text{ Ec.(5)}$$

donde:

I_F = inversión fija del sistema completo.

I_E = valor del equipo principal instalado.

f_i = factores de multiplicación para la estimación de los componentes de la inversión directa como cañerías, instrumentación, construcciones.

f_{li} = factores de multiplicación para la estimación de los componentes de la inversión indirecta como ingeniería y supervisión, contingencias.

En las Tablas 8 y 9 se muestran los valores de los factores de multiplicación estimados para el proceso.

Se asumió que la planta se integraría a una planta existente, como sería el caso de una productora de barandas que busque agregar valor a su producto. Por lo tanto, no se consideró la compra del terreno como parte de la inversión total.

Sin embargo, se consideró necesario incluir la inversión en capital de trabajo (I_w) indispensable para activar la producción. Esta inversión se estima en un 10% de la inversión fija total. Finalmente, se alcanza un valor de inversión fija total (I_{FT}) de aproximadamente 210,559 USD.

Tabla 8. Factores de multiplicación de los componentes directos de la inversión.

Valor del Equipo Instalado de Proceso	I_E
Factores experimentales como fracción de I_E	
<i>Tuberías de Proceso</i> Proceso de fluidos	f ₁ 0.45
<i>Instrumentación</i> Control complejo, centralizado	f ₂ 0.125
<i>Edificios de fabricación</i> Construcción cerrada	f ₃ 0.80
<i>Planta de servicios</i> Escasa adición a las existentes	f ₄ 0.025
<i>Conexiones entre unidades</i> Entre las unidades de servicios	f ₅ 0.025
Inversión directa	$I_E \cdot (1 + \sum f_i) = 178.063 \text{ USD}$

Tabla 9. Factores de multiplicación de los componentes indirectos de la inversión.

Factores experimentales como fracción de la inversión directa	
<i>Ingeniería y construcción</i> Ingeniería compleja	f ₁₁ 0.425
<i>Factores de tamaño</i> Unidad experimental	f ₁₂ 0.25
<i>Contingencias</i> Procesos exploratorios	f ₁₃ 0.40
Factor de inversión indirecta	$f_l = \sum f_{li} + 1 = 1.075$

Inversión fija	$I_F = I_E \cdot (1 + \sum f_i) \cdot f_l = 191.417 \text{ USD}$
-----------------------	--

7.4 Costos de fabricación y operación

Para determinar los costos de operación se tuvo únicamente en cuenta el proceso de recubrimiento. La estimación de costos se realizó de acuerdo a lo recomendado por la Cátedra de Ingeniería Económica de la UNMdP[65]. Se hizo una división de costos en dos categorías: costos variables y costos fijos. El cálculo se realizó para un capacidad operativa de la planta del 100% que equivale a una cantidad de aproximadamente 50.000 recubrimientos anuales.

Los costos de las materias primas se calcularon en base a los precios publicados por los proveedores de los materiales utilizados a lo largo del trabajo. Para conocer los requerimientos de la cantidad de solución, se calcularon las dimensiones mínimas de la batea para poder cubrir las barandas seleccionadas (ver sección 7.2) y de esta forma se estimó el volumen anual necesario. Posteriormente, se estimó la cantidad de mano de obra necesaria para llevar a cabo el proceso utilizando tablas de referencia. Con base en estas estimaciones, se calcularon los costos asociados a la fabricación y operación requeridos para obtener el recubrimiento.

Costos de fabricación

En la Tabla 10 se presentan los costos variables y fijos asociados al proceso de fabricación .

Tabla 10 . Costos variables y fijos correspondientes al proceso de fabricación.

Costos variables	USD/año
Materias primas	7.052
Mano de obra (8 operarios)	54.280
Supervisión (2 supervisores)	13.570
Servicios	32.840,4
Mantenimiento	13.399,19
Suministros	19.141,7
Gastos de laboratorio	14.856
Subtotal costos variables	155.139,29
Costos fijos	
Depreciación Anual	1.914,17
Impuestos	2.871,3
Seguros	957,1
Subtotal costos fijos	5.745,5
Total gastos de fabricación	160.884,79

Costos de operación

En la Tabla 11 se pueden ver los costos fijos que se asocian a los gastos de operación.

Tabla 11. Costos fijos correspondientes a los gastos de operación.

Costos fijos	USD/año
Administración y dirección	10.856
Investigación y desarrollo	12.854,5
Total costos fijos	23.710.5

Costos totales: 184.565,29 USD/año

Costo por baranda recubierta: 3,69 USD/baranda

Debido a la falta de información disponible en el mercado sobre valores de referencia de barandas recubiertas, no se dispone de datos comparativos. Sin embargo, para alcanzar un margen de ganancia del 100% sobre el producto terminado, se estima que el costo adicional por el recubrimiento deberá ser de 7,38 USD por unidad.

7.5 Costo-Beneficio

Aunque se encuentra en una etapa inicial de estudio, los resultados obtenidos nos permiten anticipar su potencial en términos de menores costos de mantenimiento, reciclabilidad y la capacidad de autorreparación in-situ a temperatura ambiente. Sin embargo, su escalabilidad industrial y ciertos aspectos funcionales requieren un análisis más detallado.

Menores Costos de Mantenimiento

Una de las ventajas esperadas del recubrimiento es la reducción de los costos de mantenimiento a lo largo de su vida útil. A diferencia de los sistemas tradicionales que requieren intervenciones frecuentes para reparar daños superficiales, este recubrimiento permitirá restaurar su funcionalidad mediante un proceso sencillo de irradiación UV. Si bien se proyecta que la frecuencia y complejidad del mantenimiento serán significativamente menores, aún es necesario realizar estudios de largo plazo que evalúen su rendimiento en condiciones industriales reales. Estos estudios deben confirmar no sólo la eficacia de la autorreparación tras múltiples ciclos, sino también la durabilidad de la protección anticorrosiva bajo exposición prolongada en ambientes agresivos.

Reciclabilidad

La reciclabilidad del recubrimiento ya fue confirmada, lo que representa una ventaja notable en comparación con otros recubrimientos anticorrosivos. Esta característica lo posiciona como una solución más sostenible dentro de la industria, alineándose con la creciente tendencia hacia una economía circular. El material puede ser reciclado al final de su vida útil, reduciendo la generación de residuos y su impacto ambiental. Este factor es determinante en aplicaciones donde la sostenibilidad es una prioridad.

Autorreparación In Situ a Temperatura Ambiente

La capacidad de autorreparación in-situ a temperatura ambiente es una característica clave de este recubrimiento. En consecuencia, la posibilidad de realizar estas reparaciones directamente en el sitio de uso, sin necesidad de desmontar o transportar las piezas dañadas, añade valor al recubrimiento, al reducir los costos logísticos y operativos.

8. Conclusiones Generales

El objetivo principal de este proyecto fue el desarrollo y la caracterización de un recubrimiento autorreparable de epoxi-amina modificado con azobenceno activado por luz UV, sobre acero al carbono. Se obtuvieron resultados prometedores en términos de capacidad de autorreparación, resistencia a la corrosión, resistencia a la radiación UV y propiedades superficiales. La secuencia experimental y los hallazgos obtenidos permitieron alcanzar los objetivos planteados en este proyecto y detectar futuros aspectos que se pueden abordar para aplicarlo comercialmente.

Se logró optimizar un método de aplicación (*“Dip Coating”*), que demostró ser reproducible y efectivo para obtener un recubrimiento uniforme a nivel macroscópico, sin defectos visibles ni irregularidades significativas observables a simple vista. Este resultado sugiere que el proceso de deposición y las condiciones de curado utilizadas fueron adecuadas para obtener una capa continua sobre el sustrato metálico.

Los resultados obtenidos de los ensayos de caracterización indican que este recubrimiento presenta un excelente desempeño en términos de autorreparación y adhesión.

Además, los ensayos de resistencia a la corrosión realizados mostraron resultados positivos, indicando que el recubrimiento puede proporcionar una barrera efectiva contra la corrosión en condiciones iniciales. Sin embargo, es importante destacar que se requieren estudios adicionales a largo plazo para evaluar la estabilidad y durabilidad del recubrimiento en condiciones de exposición prolongada a la corrosión.

Asimismo, se observó que la incorporación de AZO en el recubrimiento retarda la degradación de la matriz ante la exposición UV, lo que lo posiciona como un material llamativo para aplicaciones en entornos con exposición prolongada a la radiación solar.

En cuanto a los ensayos mecánicos, el recubrimiento con AZO mostró una mayor capacidad de deformación, alcanzando una elongación superior antes de la rotura gracias al

efecto plastificante del azobenceno, aunque a expensas de una menor resistencia máxima. Esto podría ser ventajoso en aplicaciones que requieran una mayor flexibilidad.

Finalmente, se realizó un análisis de viabilidad económica, el cual mostró que, si bien los costos iniciales asociados a la puesta en marcha del proyecto son elevados, la reducción en costos de mantenimiento y la prolongación de la vida útil de las estructuras protegidas hacen de este sistema una alternativa competitiva y sostenible.

9. Trabajo a futuro

A continuación, se proponen diversas líneas de investigación para mejorar el rendimiento y la aplicabilidad industrial del recubrimiento autorreparable. Estas investigaciones abarcan desde la optimización de técnicas de aplicación, hasta la caracterización de parámetros críticos de la capacidad de autorreparación y puntos clave de mejora para lograr un material eficiente en un entorno industrial.

Uno de los primeros aspectos a investigar es la viabilidad de escalar el método de “*Dip Coating*”. Aunque esta técnica demostró ser efectiva en laboratorio para obtener recubrimientos macroscópicamente uniformes, es fundamental evaluar su aplicabilidad en superficies de mayor tamaño. Realizar ensayos a mayor escala permitirá verificar si el recubrimiento mantiene la uniformidad y calidad en sustratos de distintas dimensiones, bajo condiciones de producción industrial. Validar la reproducibilidad y homogeneidad del recubrimiento a gran escala es crucial para confirmar su potencial como material anticorrosivo en aplicaciones prácticas.

Otro aspecto clave es la optimización de los parámetros de irradiación UV, dado que la eficiencia y rapidez de la autorreparación dependen tanto de la proximidad de la fuente de luz como de su potencia. Se estima que existe una distancia óptima que maximiza la eficacia del estímulo UV sobre el recubrimiento, por lo que experimentar con diferentes distancias y potencias de irradiación podría mejorar significativamente los tiempos de respuesta. Además, probar combinaciones de distintas potencias y menores concentraciones de azobenceno en el recubrimiento ayudaría a mejorar la eficiencia de reparación y reducir los costos de materias primas.

Un área de estudio crucial es la evaluación del impacto de la exposición prolongada a la intemperie en la capacidad de autorreparación del material. Determinar cómo afectan

factores como los cambios de temperatura, la humedad y los contaminantes ambientales es fundamental para asegurar su aplicabilidad en condiciones reales.

Asimismo, es importante establecer si existe una cantidad de ciclos de autorreparación a partir del cual el material pierde gradualmente su capacidad de autorrepararse. Ensayos de múltiples ciclos permitirán evaluar si el recubrimiento conserva sus propiedades después de varias activaciones y hasta qué punto el estímulo UV sigue siendo eficaz en fisuras recurrentes.

Por último, para establecer límites claros sobre la capacidad de reparación del recubrimiento, se recomienda realizar pruebas con fisuras de diferentes anchos y espesores. Esto permitirá definir el espesor máximo de daño que el material puede reparar eficazmente y establecer advertencias sobre los tipos de defectos que el recubrimiento puede tolerar, sin comprometer su función protectora. En este contexto, también es importante llevar a cabo ensayos de resistencia a la corrosión post-reparación, para evaluar si, tras una reparación inducida por luz UV, el recubrimiento mantiene su resistencia en condiciones agresivas, como las de las zonas costeras.

10. Referencias

- [1] S. K. Mandal, *Steel Metallurgy: Properties, Specifications and Applications*. McGraw-Hill Education, 2015.
- [2] C. Broadbent, “Steel’s recyclability: demonstrating the benefits of recycling steel to achieve a circular economy,” Mar. 2016, doi: 10.1007/s11367-016-1081-1.
- [3] T. Islam and H. M. M. A. Rashed, “Classification and Application of Plain Carbon Steels,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2019, p. B9780128035818102681. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10268-1.
- [4] W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, 4th Edition. John Wiley & Sons, 2012.
- [5] F. Zafar, H. Bano, M. F. Wahab, and F. Corvo, “Mild steel corrosion behavior in a coastal megacity relevant to China Pakistan economic corridor,” *Npj Mater. Degrad.*, vol. 7, no. 1, p. 37, May 2023, doi: 10.1038/s41529-023-00353-6.
- [6] S. Papavinasam, *Corrosion control in the oil and gas industry*. Amsterdam: Elsevier/Gulf Professional, 2014.
- [7] J. Aslam, C. Verma, A. rabhan, and Ruby, “Grafted Biopolymers As Corrosion Inhibitors”.
- [8] *ASM handbook. 13,B: Corrosion: materials*, 1. print. Materials Park, Ohio: ASM International, 2005.
- [9] H. Huang *et al.*, “Advanced protective layer design on the surface of Mg-based metal and application in batteries: Challenges and progress,” *J. Power Sources*, vol. 542, p. 231755, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231755.
- [10] P. Thissen, A. Bogner, and F. Dehn, “Surface treatments on concrete: an overview on organic, inorganic and nano-based coatings and an outlook about surface modification by rare-earth oxides,” *RSC Sustain.*, vol. 2, no. 8, pp. 2092–2124, 2024, doi: 10.1039/D3SU00482A.
- [11] A. López-Ortega, R. Bayón, and J. L. Arana, “Evaluation of protective coatings for offshore applications. Corrosion and tribocorrosion behavior in synthetic seawater,” *Surf.*

- Coat. Technol.*, vol. 349, pp. 1083–1097, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.089.
- [12] H. Wei *et al.*, “Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 193, p. 108035, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108035.
- [13] G. KICKELBICK, Ed., *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Weinheim: Wiley - VCH, 2007.
- [14] M. V. Orlov and W. O. Badeghaish, “Advanced Non-Metallic Coatings and Composite Materials for O & G Industry,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1990, no. 1, p. 012001, Aug. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1990/1/012001.
- [15] K. Choi, A. Noh, J. Kim, P. H. Hong, M. J. Ko, and S. W. Hong, “Properties and Applications of Self-Healing Polymeric Materials: A Review,” *Polymers*, vol. 15, no. 22, p. 4408, Nov. 2023, doi: 10.3390/polym15224408.
- [16] S. Parihar and B. Gaur, “Self healing approaches in polymeric materials-an overview,” *J. Polym. Res.*, vol. 30, no. 6, p. 217, Jun. 2023, doi: 10.1007/s10965-023-03590-0.
- [17] S. K. Ghosh, *Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2009.
- [18] X. Wu, C. Yang, L. Wu, C. Zhang, G. Cui, and Y. Xin, “Self-repairing and anti-fouling performance of anticorrosive coating in marine environment,” *Polym. Test.*, vol. 124, p. 108090, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.polymertesting.2023.108090.
- [19] K. Ye, Z. Bi, G. Cui, B. Zhang, and Z. Li, “External Self-Healing Coatings in Anticorrosion Applications: A Review,” *Corrosion*, vol. 76, no. 3, pp. 279–298, Mar. 2020, doi: 10.5006/3430.
- [20] F. Mashkoo, S. J. Lee, H. Yi, S. M. Noh, and C. Jeong, “Self-Healing Materials for Electronics Applications,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 2, p. 622, Jan. 2022, doi: 10.3390/ijms23020622.
- [21] D. Habault, H. Zhang, and Y. Zhao, “Light-triggered self-healing and shape-memory polymers,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 17, p. 7244, 2013, doi: 10.1039/c3cs35489j.
- [22] J. Puig *et al.*, “Epoxy Networks with Physical Cross-Links Produced by Tail-to-Tail Associations of Alkyl Chains,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 23, pp. 9344–9350, Dec.

- 2009, doi: 10.1021/ma9018203.
- [23] G. C. Campos, L. M. Sáiz, V. Pettarin, I. A. Zucchi, and M. J. Galante, “Self-healing recyclable polymers based on azobenzenes with thermoset like behaviour,” *Polymer*, vol. 290, p. 126560, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.polymer.2023.126560.
- [24] P. Christogianni, M. Moniruzzaman, and G. Kister, “Light-triggered enhancement of mechanical properties and healing effect in azobenzene-based polymer films,” *Polymer*, vol. 77, pp. 272–277, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.09.022.
- [25] Z. Mahimwalla, K. G. Yager, J. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi, and C. J. Barrett, “Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications,” *Polym. Bull.*, vol. 69, no. 8, pp. 967–1006, Nov. 2012, doi: 10.1007/s00289-012-0792-0.
- [26] C. Schick, “Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 395, no. 6, pp. 1589–1611, Nov. 2009, doi: 10.1007/s00216-009-3169-y.
- [27] A. Dutta, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 73–93. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.
- [28] B. Volkin, C. J. Burke, and C. Russell, “Ultraviolet Absorption Spectroscopy”.
- [29] N. Saadatkah *et al.*, “Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 1, pp. 34–43, Jan. 2020, doi: 10.1002/cjce.23673.
- [30] J. Moreira, A. C. Vale, and N. M. Alves, “Spin-coated freestanding films for biomedical applications,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 9, no. 18, pp. 3778–3799, 2021, doi: 10.1039/D1TB00233C.
- [31] M. D. Tyona, “A theoretical study on spin coating technique,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 195–208, Dec. 2013, doi: 10.12989/AMR.2013.2.4.195.
- [32] S. Tobiska and P. Kleinebudde, “Coating Uniformity: Influence of Atomizing Air Pressure: RESEARCH ARTICLE,” *Pharm. Dev. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 39–46, Jan. 2003, doi: 10.1081/PDT-120017522.
- [33] J. Huang, Z. Yuan, S. Gao, J. Liao, and M. Eslamian, “Understanding Spray Coating

- Process: Visual Observation of Impingement of Multiple Droplets on a Substrate,” *J. Shanghai Jiaotong Univ. Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 97–105, Feb. 2018, doi: 10.1007/s12204-018-1914-0.
- [34] C. J. Brinker, “Dip Coating,” in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, Eds., Vienna: Springer Vienna, 2013, pp. 233–261. doi: 10.1007/978-3-211-99311-8_10.
- [35] J. Chen, “Thin film coatings and the biological interface,” in *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*, Elsevier, 2016, pp. 143–164. doi: 10.1016/B978-1-78242-453-6.00007-9.
- [36] M. A. Butt, “Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration,” *Coatings*, vol. 12, no. 8, p. 1115, Aug. 2022, doi: 10.3390/coatings12081115.
- [37] S. S. Jamali and D. J. Mills, “Steel surface preparation prior to painting and its impact on protective performance of organic coating,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, no. 12, pp. 2091–2099, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.08.001.
- [38] S. G. Croll, “Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 148, p. 105847, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105847.
- [39] M. A. Butt, A. Chughtai, J. Ahmad, R. Ahmad, U. Majeed, and I. H. Khan, “Theory of Adhesion and its Practical Implications”.
- [40] *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test 1*, D 3359 – 02.
- [41] T. Huhtamäki, *Critical study of contact angle goniometry*. in Aalto University publication series DOCTORAL THESES 7/2024. Finland: School of Science. [Online]. Available: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-64-1622-9>
- [42] Jurgita Zekonyte, “Sputtering and Surface Modification of Thermoplastic Polymers with Low Energy Ion Beams,” Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, Germany, 2005.
- [43] P. Chen, G. Wang, J. Li, M. Zhang, and X. Qiao, “Preparation of textured epoxy resin coatings for excellent hydrophobicity and corrosion resistance,” *Prog. Org. Coat.*, vol.

- 175, p. 107312, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107312.
- [44] A. Ch. Lazanas and M. I. Prodromidis, “Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial,” *ACS Meas. Sci. Au*, vol. 3, no. 3, pp. 162–193, Jun. 2023, doi: 10.1021/acsmasuresciau.2c00070.
- [45] D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1996.
- [46] R. Hsissou, “Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Computational approaches,” *J. Mol. Liq.*, vol. 336, p. 116307, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116307.
- [47] J. R. Beryl and J. R. Xavier, “Mechanical and corrosion protection properties of polymer–clay nanocomposite coatings for mild steel in marine environment,” *Emergent Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 75–85, Feb. 2020, doi: 10.1007/s42247-020-00073-6.
- [48] C. I. Elsner, E. Cavalcanti, O. Ferraz, and A. R. Di Sarli, “Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 48, no. 1, pp. 50–62, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0300-9440(03)00112-7.
- [49] A. Ghasemi-Kahrizsangi, J. Neshati, H. Shariatpanahi, and E. Akbarinezhad, “Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 85, pp. 199–207, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.04.011.
- [50] S. Nikafshar, O. Zabihi, M. Ahmadi, A. Mirmohseni, M. Taseidifar, and M. Naebe, “The Effects of UV Light on the Chemical and Mechanical Properties of a Transparent Epoxy-Diamine System in the Presence of an Organic UV Absorber,” *Materials*, vol. 10, no. 2, p. 180, Feb. 2017, doi: 10.3390/ma10020180.
- [51] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, M. Ouahioune, and J. Gardette, “Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 5, pp. 575–584, Mar. 2005, doi: 10.1002/macp.200400395.
- [52] M. Qian, A. Mcintosh Soutar, X. H. Tan, X. T. Zeng, and S. L. Wijesinghe, “Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel,” *Thin Solid Films*,

- vol. 517, no. 17, pp. 5237–5242, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.114.
- [53] S. Qiu, C. Chen, W. Zheng, W. Li, H. Zhao, and L. Wang, “Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber,” *Synth. Met.*, vol. 229, pp. 39–46, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.synthmet.2017.05.004.
- [54] A. J. Vreugdenhil, V. J. Gelling, M. E. Woods, J. R. Schmelz, and B. P. Enderson, “The role of crosslinkers in epoxy–amine crosslinked silicon sol–gel barrier protection coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 2, pp. 538–543, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.06.073.
- [55] T. Monetta, F. Bellucci, L. Nicodemo, and L. Nicolais, “Protective properties of epoxy-based organic coatings on mild steel,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 21, no. 4, pp. 353–369, Mar. 1993, doi: 10.1016/0033-0655(93)80050-K.
- [56] A. E. Hughes *et al.*, “Structure and Transport in Coatings from Multiscale Computed Tomography of Coatings—New Perspectives for Electrochemical Impedance Spectroscopy Modeling?,” *Electrochimica Acta*, vol. 202, pp. 243–252, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.183.
- [57] R. Suleiman, H. Dafalla, and B. El Ali, “Novel hybrid epoxy silicone materials as efficient anticorrosive coatings for mild steel,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 49, pp. 39155–39167, 2015, doi: 10.1039/C5RA04500B.
- [58] S. A. Awad, S. S. Mahini, S. J. Tucker, and C. M. Fellows, “Evaluation of the performance of microcrystalline cellulose in retarding degradation of two epoxy resin systems,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 24, no. 2, pp. 150–168, Feb. 2019, doi: 10.1080/1023666X.2018.1562597.
- [59] S. A. Awad, C. M. Fellows, and S. S. Mahini, “Evaluation of bisphenol A-based epoxy resin containing multiwalled carbon nanotubes to improve resistance to degradation,” *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 21, pp. 2981–2991, Sep. 2019, doi: 10.1177/0021998318816784.
- [60] N. Rajagopalan and A. S. Khanna, “Effect of Methyltrimethoxy Silane Modification on Yellowing of Epoxy Coating on UV (B) Exposure,” *J. Coat.*, vol. 2014, pp. 1–7, Jun. 2014, doi: 10.1155/2014/515470.

- [61] B.-S. Lee, T. Motoyama, K. Ichikawa, Y. Tabata, and D.-C. Lee, “The analysis of surface degradation on UV-treated epoxy/glass fiber by corona-charging properties”.
- [62] C.-D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, I. Rosca, M.-E. Ignat, and L. Ignat, “Surface Degradation of DGEBA Epoxy Resins Cured with Structurally Different Amine Hardeners: Effects of UV Radiation,” *Polymers*, vol. 16, no. 1, p. 67, Dec. 2023, doi: 10.3390/polym16010067.
- [63] M. Y. Fard, Y. Liu, and A. Chattopadhyay, “Characterization of Epoxy Resin Including Strain Rate Effects Using Digital Image Correlation System,” *J. Aerosp. Eng.*, vol. 25, no. 2, pp. 308–319, Apr. 2012, doi: 10.1061/(ASCE)AS.1943-5525.0000127.
- [64] Cátedra Ingeniería Económica, “Apuntes - Inversión,” pp. 1–18, 2024.
- [65] Cátedra Ingeniería Económica, “Apuntes - Costos de producción,” pp. 1–15, 2024.