

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES



Profesor Patrocinante:

Dr. Manuel Meléndrez

Profesor Co-patrocinante:

Dr. David Rojas Jara.

Ingeniero Asesor:

MSc. Jesús Ramírez Briceño

**“DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES CON PROPIEDADES
ANTIINCRUSTANTES BASADOS EN TIERRAS DE DIATOMEAS DOPADAS
CON COBRE Y NANOPARTÍCULAS DE COBRE.”**

Por

Nicolás Ignacio Garrido Garrido

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de:

Ingeniero Civil de Materiales.

Agosto-2023

Concepción, Chile

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería de Materiales

Profesores Patrocinantes

Dr. Manuel Meléndrez

Dr. David Rojas Jara

Ingeniero Asesor

MSc. Jesús Ramírez

“DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES CON PROPIEDADES
ANTIINCRUSTANTES BASADOS EN TIERRAS DE DIATOMEAS DOPADAS CON
COBRE Y NANOPARTÍCULAS DE COBRE.”



Nicolás Ignacio Garrido Garrido

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniero Civil de Materiales

Agosto 2023

SUMARIO.

La bioincrustación marina es una de las principales dificultades que enfrenta la industria de transporte y producción marina, este ejerce impactos negativos en la economía, el medio ambiente y la seguridad. Por esta razón, se estima que el tamaño del mercado mundial de los recubrimientos marinos comerciales superará los 15 mil millones de USD para el año 2024. Sin embargo, la toxicidad de los biocidas utilizados en la industria de recubrimientos antiincrustante en los ecosistemas marinos, hacen una necesidad imperante el desarrollo de recubrimientos antiincrustantes (AF por sus siglas en inglés) ecológicos con el medio ambiente.

En este contexto, se propone como solución a la problemática antes presentada, el desarrollo de recubrimientos antifouling base solvente, mediante la producción de un aditivo biocida natural elaborado a base de tierras de diatomeas soportadas con iones Cu^{2+} y nanopartículas de CuO . Este estudio propone, la caracterización del aditivo mediante técnicas de espectroscopia y microscopia electrónica, como lo son SEM, DRX y UV-vis. La formulación de los recubrimientos varía en la concentración del aditivo en 1%, 2.5% y 5% respectivamente. Así mismo, la caracterización de las propiedades mecánicas y anticorrosivas de los recubrimientos fue mediante ensayos de adherencia, embutición, ciclo de prohesión y espectroscopia de impedancia electroquímica, mientras que la evaluación antifouling de cada recubrimiento se determinó por medio de inmersión en ambiente marino. Estos ensayos permiten concluir que, los recubrimientos *5% NpsDcuO c.m* y *2.5 NpsDcuO+T c.m* fueron los que obtuvieron mejores propiedades, consiguiendo mejores resultados como antiincrustante y anticorrosivo en comparación al resto de formulaciones.

AGRADECIMIENTOS.

A mi madre, Mirza y mi abuela, María que nunca dejaron de creer en mí y han sido un apoyo fundamental en mi vida. Gracias por enseñarme a no rendirme, ser perseverante con los desafíos y por todos los consejos.

A mi familia, tíos, tías, padre y primos, por siempre darme una palabra de aliento y muestras de cariño en toda mi etapa universitaria.

A mis amigos de la vida y de la universidad, Moni, Silvi, Sandra, Vale Cast, Maca, nano Osvaldo, Karla, Feña y Dani, por estar siempre presente, por los momentos de risa, ocio y apañe que siempre me brindaron, gracias a ustedes la etapa universitaria fue más grata.

A mi amigo Jesús Ramírez, por su ayuda, conocimiento y dedicación para la realización de esta tesis.

También quiero agradecer a mis profesores del DIMAT, por su paciencia y entrega de conocimientos. A mi profesor guía Manuel Melendrez, por haber confiado en mí para la realización del proyecto. Al grupo GINA, gracias por la buena onda y grato recibimiento.

Finalmente, agradecer a los fondos y proyectos por sus aportes para la realización de esta tesis de pregrado: FONDEF IT211006 y ACE210012.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. HIPÓTESIS.....	15
3. OBJETIVOS.....	15
4. ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	16
4.1. Mecanismo de formación de la biopelícula.....	19
4.2. Factores que influyen en el ensuciamiento.....	20
4.2.1. Influencia del pH.....	21
4.2.2. Temperatura.....	22
4.2.3. Nutrientes requeridos.....	22
4.3. Biofouling y biocorrosión.....	23
4.4. Mecanismo de accipon del MIC.....	27
4.5. Industria y biofouling.....	28
4.5.1. Método de disuasión del fouling en la industria.....	29
4.6 . Diatomeas.....	31
4.7. Composición de los recubrimientos orgánicos.....	33
4.7.1. Reología y formulación.....	35
4.7.2. Relación entre pigmento y resina.....	36
4.7.3. Concentración volumétrica de pigmento (PVC).....	36
4.8. Resina epoxi.....	39
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	41
5.1. Instrumentación.....	41
5.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41
5.1.3. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	42
5.1.4. Difracción de rayo X (XRD).....	43
5.1.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	43
5.1.6. Ciclo prohesión.....	43
5.1.7. Viscosímetro Krebs-Stormer.....	44
5.1.8. Medidor de espesor húmedo.....	45
5.1.9. Medidor de espesor seco.....	46
5.1.10. Grindómetro de precisión.....	46
5.1.11. Ensayo de Adherencia.....	47
5.1.12. Ensayo de Embutición.....	48
5.2. Metodología experimental.....	49

5.2.1. Diseño experimental.....	49
5.2.2. Preparación del aditivo.....	50
5.2.3. Lavado y activación superficial de diatomeas.....	50
5.2.4. Saturación de diatomeas con iones Cobre.....	50
5.2.5. Formulación del recubrimiento.	52
5.2.6. Formulaciones.	54
5.2.7. Aplicación y curado de los recubrimientos.	58
5.2.8. Ensayos de campo.	61
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
6.1. Caracterización del aditivo.	65
6.1.1. Análisis SEM Aditivo antiincrustante.....	65
6.1.2. Espectroscopía UV-visible.....	68
6.1.3. Difracción de Rayos X.....	69
6.2. Propiedades de película.	71
6.2.1. Viscosidad.	72
6.2.2. Espesor seco.	73
6.3. Inspección visual.....	74
6.3.1. Después de Ciclo de prohesión.	74
6.3.2. Después de inmersión.....	79
6.4. Propiedades mecánicas.	84
6.4.1. Adherencia.	84
6.4.2. Ensayo de embutición.	88
6.5. Propiedades electroquímicas.....	90
6.5.1. Ensayo EIS.....	90
7. CONCLUSIONES	103
8. REFERENCIAS	104
9. ANEXOS	112
A.1 Registro fotográfico probetas después de ciclo de prohesión.....	112
A.2 Tabla valores sistema circuito equivalente.	114

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.	Ensuciamiento marino en casco de barco.	16
Figura 2.	Representación esquemática de la colonización por biofouling en superficies sumergidas.	20
Figura 3.	a) Influencia del pH en la fuerza adhesiva de la biopelícula, b) Influencia del pH en el perfil de crecimiento de la biopelícula.	21
Figura 4.	Ciclo bacterias SRB en la naturaleza.....	25
Figura 5.	a) Micrografía SEM diatomea céntrica, b) Micrografía SEM diatomea pennada.	32
Figura 6.	Morfología del film en función del PVC.....	37
Figura 7.	Efecto de la concentración de PVC en las propiedades del recubrimiento. ...	37
Figura 8.	Estructura general de una resina epoxi.	39
Figura 9.	a) Mecanismo de reacción resina epóxica con agente de curado, b) Estructura tridimensional de resina más agente de curado.	40
Figura 10.	Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	41
Figura 11.	Espectrofotómetro UV-Vis.....	42
Figura 12.	a) Cámara de intemperismo, b) Cámara de Niebla Salina.	44
Figura 13.	Viscosímetro de paleta Krebs.	45
Figura 14.	Peine hexagonal.....	45
Figura 15.	Medidor espesor seco de recubrimientos.....	46
Figura 16.	Tipos de fractura ensayo de adherencia.....	47
Figura 17.	Dispositivo Positest AT-A.....	48
Figura 18.	Máquina de embutición mecánica manual.	48
Figura 19.	Diagrama de flujo diseño experimental.....	49
Figura 20.	Reducción de los iones Cu^{2+} soportados en las diatomeas.	51
Figura 21.	a) Dispersión resina epóxica más monoral, b) Adición de hirenol y antigel, c) Adición de las cargas.....	57
Figura 22.	Proceso de molienda escala laboratorio.....	58
Figura 23.	Aplicación de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos.....	61
Figura 24.	Colocación de probetas en cámara de intemperismo.....	62
Figura 25.	Probetas en ciclo de cámara de niebla salina.....	62
Figura 26.	Bastidores con recubrimientos a evaluar.	63
Figura 27.	Estación de monitoreo para evaluación de recubrimientos antifouling.....	64
Figura 28.	Micrografía SEM Diatomeas natural.....	65
Figura 29.	a) Micrografía SEM Diatomeas soportada en cobre, b) Mapping distribución Cu, c) Mapping distribución Si, d) Mapping distribución O.....	66

Figura 30.	a) Micrografía SEM D/NpsDCuO, b) Análisis EDS D/NpsDCuO.	67
Figura 31.	Espectro UV-vis D/NPsDCu.	68
Figura 32.	a) Difractograma D. natural, b) Difractograma D+Cu²⁺ c) Difractograma D/NPsDCuO.	70
Figura 33.	a) Tamaño de partículas formulación 1%DCu+t c.m, b) Tamaño de partículas formulación 1%DCu+T s.m.	71
Figura 34.	a) 5%NPsDCuO c.m en leneta de contraste, b) 5%NPsDCuO s.m en leneta de contraste.	72
Figura 35.	Espesores de cada placa.	74
Figura 36.	Formulaciones después de ciclo de prohesión a) 1%NPsDCu c.m. b) 2.5%NPsDCu c.m. c) 5%NPsDCu c.m d) 2.5%NPsDCu+T c.m.	75
Figura 37.	Probetas después de exposición en terreno.	79
Figura 38.	a) Dollys sobre placa a evaluar, antes del ensayo de adherencia, b) Superficie de sustrato y dollys luego del ensayo de adherencia.	85
Figura 39.	a) Resultados ensayo de adherencia con molienda. b) Resultados ensayo de adherencia sin molienda.	87
Figura 40.	a) Ensayo de embutición 1%DCu 0hr. b) Ensayo de embutición 1%DCu 240hr. c) Ensayo de embutición 1%DCu sumergido.	88
Figura 41.	Circuito de Randles	91
Figura 42.	Circuito de Haruyama sin elemento de warburg.	92
Figura 43.	Diagrama de Bode que indica curvas con buena, intermedia y pobre resistencia a la corrosión.	92
Figura 44.	Diagrama de Bode formulaciones con molienda	95
Figura 45.	Diagrama de Bode formulaciones sin molienda	98
Figura 46.	Diagrama Nyquist formulaciones con molienda 0h	100
Figura 47.	Diagrama Nyquist formulaciones con molienda 240 h	100
Figura 48.	Diagrama Nyquist formulaciones con molienda inmersión.	101
Figura 49.	Diagrama Nyquist formulaciones sin molienda 0h	101
Figura 50.	Diagrama Nyquist formulaciones sin molienda 240h	102
Figura 51.	Diagrama Nyquist formulaciones sin molienda inmersión.	102

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Biopelícula como forma de crecimiento.....	18
Tabla 2. Problemas del biofouling en la industria.....	24
Tabla 3. Microorganismos que causan biocorrosión.....	26
Tabla 4. Universo de probetas necesarias.....	49
Tabla 5. Nomenclatura de formulaciones.....	52
Tabla 6. Propiedades físicas de materia prima.....	53
Tabla 7. Proporción materias primas en las diferentes formulaciones.....	54
Tabla 8. Composición química acero SAE 1020.....	58
Tabla 9. Valores viscosidad.....	73
Tabla 10. Grado oxidación formulaciones con molienda.....	76
Tabla 11. Grado ampollamiento formulaciones con molienda.....	76
Tabla 12. Grado oxidación formulaciones sin molienda.....	78
Tabla 13. Grado ampollamiento formulaciones sin molienda.....	78
Tabla 14. Resultados índice de ensuciamiento y condición física formulaciones con molienda.....	82
Tabla 15. Resultados índice de ensuciamiento y condición física formulaciones sin molienda.....	83
Tabla 16. Resultados ensayo de adherencia.....	85
Tabla 17. Resultados ensayo de embutición.....	89
Tabla 18. Resultados módulo de impedancia formulaciones con molienda.....	94
Tabla 19. Resultados módulo de impedancia formulaciones sin molienda.....	94

NOMENCLATURAS.

A/F Antifouling

AA Absorción Atómica

ADN Ácido Desoxirribonucleico

AF Recubrimientos antifouling

CDL Capacitancia de doble capa

CE Circuito equivalente

CPE Elemento de fase constante

CPVC Concentración crítica volumétrica de pigmento

Cu^{2+} Ion cobre

Cu_2O Óxido cuproso

CuO Óxido de Cobre

DE Tierra de diatomeas

DIMAT Departamento de Ingeniería de Materiales

DN Diatomea Natural

DRX Difracción de Rayos.

EDS Detector de energía dispersiva

EIS Espectroscopia de impedancia electroquímica



EPS	Sustancias poliméricas extracelulares
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja
IAA	Índice de absorción de aceite
IMO	Organización Marítima Internacional
MIC	Corrosión influenciada microbiológicamente
NPsCuO	Nanopartículas de óxido de cobre.
PVC	Concentración de pigmento en volumen
R	Resistencia
Rc	Resistencia de transferencia de carga
RF	Resistencia al fouling
Rp	Resistencia al poro
Rs	Resistencia interfacial
SCE	Electrodo de referencia de calomel saturado
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TBT	Tributilestaño
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
UV-VIS	Espectrofotometría ultravioleta-visible



1. INTRODUCCIÓN.

Los océanos son una parte fundamental para la viabilidad en la tierra del ser humano, tienen un papel importante en los ciclos de nutrientes esenciales para la vida, como son el oxígeno y el nitrógeno, también es un regulador del clima en nuestro planeta, provee alimentos y da soporte a la economía [1, 2]. La industria marina generó 1.5 billones de dólares en el año 2010 y se espera que esta cifra se duplique para el año 2030 [3].

El ensuciamiento es responsable de las mayores pérdidas para la economía marina, es un proceso complejo e indeseable que afecta a toda la industria marina, este fenómeno se produce por la adhesión reversible o irreversible de micro y macroorganismos sobre cualquier material sumergido [4].

Los efectos negativos de la bioincrustación en la industria se pueden dividir en tres aspectos: económicos, ambientales y ecológicos, y de seguridad [5].

Respecto a los impactos económicos, la bioincrustación puede provocar un aumento en el peso total y mayor resistencia a la fricción en embarcaciones, lo que conlleva a la pérdida de maniobrabilidad y reducción potencial de la velocidad, provocando un aumento en el consumo de combustible [6], este último puede ser de hasta un 40% [7]. La industria pesquera también sufre pérdidas económicas por este fenómeno, la bioincrustación crece en las redes, las deforma e impide el intercambio normal agua-nutriente, lo que se traduce en una reducción en la producción [8, 9]. Además, el ensuciamiento marino deteriora todo tipo de superficie sumergida, aumentando los costos de mantenimiento [10].

El impacto ambiental y ecológico de la bioincrustación, se evidencia en el aumento de emisión de gases invernadero en embarcaciones, producto del aumento en el consumo de

combustibles. Especies incrustantes pueden viajar y propagarse en zonas marinas lejanas a su hábitat original, lo que puede interferir en los ecosistemas locales [11].

El ensuciamiento deteriora los materiales, ya que los organismos incrustantes pueden inducir corrosión biológica del metal y hormigón, influyendo en la vida útil de los equipos, además de aumentar los riesgos de accidentes producto a fallas de los instrumentos [5].

La estrategia para proteger una superficie del antiincrustamiento, se basa principalmente en la utilización de tres formas: evitar que los incrustantes se adhieran a la superficie (resistencia a la incrustación), debilitar la interacción entre los incrustantes y la superficie, y degradar/eliminar los organismos bioincrustantes [12]. Entre ellos, la aplicación de recubrimientos antiincrustante (AF por sus siglas en inglés) es la más utilizada, se estima que el tamaño del mercado mundial de los recubrimientos marinos comerciales superará los 15 mil millones de USD para el año 2024 [13].

Como ya fue descrito anteriormente, los recubrimientos son esenciales para prevenir y proteger las superficies sumergidas del ensuciamiento marino, generalmente estos se aplican sobre un imprimante anticorrosivo, el biocida de los recubrimientos AF se lixivia lentamente, con la finalidad de formar una capa superficial tóxica sobre el revestimiento, el que inhibe y degrada los organismos marinos [14]. El uso generalizado de elementos tóxicos como agentes biocidas ha resultado en altos niveles de contaminación en el medio ambiente e incitó preocupaciones producto del efecto de estos sobre las comunidades marinas [15].

A pesar del efecto negativo del uso extensivo de los recubrimientos AF sobre el ecosistema, su aplicación sigue siendo la medida más económica para evitar la adhesión de organismos sobre la superficie de los materiales [16].

Es por esto, que las investigaciones se han enfocado en la búsqueda de agentes antiincrustantes de bajo costo, de alto rendimiento, duraderos y ecológicos. Así, la

investigación de biocidas a base de extractos naturales como inhibidores verdes han atraído gran atención de la industria marina como solución a la problemática actual [17].

La tierra de diatomeas posee un alto potencial como material nanoestructurado y de transporte de nanopartículas, producto a sus propiedades físico-químicas. Las diatomeas son un grupo fotosintético que representa la mayoría de las microcomunidades de microalgas de los ecosistemas acuáticos [18]. Debido a su composición uniforme de sílice, estructura porosa nanométrica e inercia química, la hacen un material funcional para múltiples aplicaciones de forma ecológica [19]. Así mismo, se ha comprobado su actividad antibacteriana, resultados citotóxicos revelaron que la tierra de diatomeas no tiene ningún efecto tóxico sobre células normales y pueden ser usadas para atacar cepas bacterianas, también como agente portador de nanopartículas [20]. Es por esto, que la investigación propone el uso de tierra de diatomeas como potencial aditivo biocida ecológico, debido a su origen natural y su actividad microbiana.

De esta forma, la presente investigación busca el desarrollo de recubrimientos con propiedades antifouling, basados en tierras de diatomeas soportadas con nanopartículas de cobre, que muestren alto rendimiento y funcionalidad en sus propiedades físico-químicas. De igual forma se desarrollarán recubrimientos con sistemas mixtos antifouling-anticorrosivos con aditivos de tierras de diatomeas saturadas con iones cobre y taninos extraídos de la corteza de pino radiata. La particularidad que posee el desarrollo de estos recubrimientos radica en el uso de aditivos biocidas ecológicos derivados de algas microscópicas naturales, permitiendo una alta competitividad con los recubrimientos utilizados en la industria global.

El estudio está enfocado en la formulación de los recubrimientos y caracterización de sus propiedades funcionales.

2. HIPÓTESIS.

- Las tierras de diatomeas soportadas con iones Cu^{2+} y nanopartículas de cobre, pueden ser usadas como biocida antiincrustante para controlar el biofouling marino.
- Los aditivos a base de diatomeas saturadas y nanopartículas tienen buena aplicabilidad para su uso en el desarrollo de formulaciones antiincrustantes con buenas propiedades de película.

3. OBJETIVOS.

3.1 Objetivo General.

- Desarrollar recubrimientos con sistemas antifouling basado en aditivos ecológicos de tierras de diatomeas dopados con iones cobre Cu^{2+} y nanopartículas de cobre.

3.2. Objetivos Específicos.

- Saturar tierras de diatomeas con iones cobre y nanopartículas de cobre.
- Formular recubrimientos con sistemas antifouling con aditivos de tierras de diatomeas saturadas con iones cobre. Desarrollar recubrimientos mixtos antifouling-anticorrosivos con aditivos antifouling y taninos extraídos de la corteza de pino radiata.
- Determinar propiedades de película y mecánicas de los recubrimientos, mediante ensayos mecánicos y técnicas electroquímicas.
- Determinar las propiedades de película y mecánicas de los recubrimientos expuestos a ensayos acelerados.
- Evaluar el comportamiento antiincrustante de los recubrimientos expuestos a ensayos de campo.

4. ANTECEDENTES TEÓRICOS.

La bioincrustación marina o biofouling se define como la acumulación no deseada de organismos marinos [21], los que establecen la formación de una biopelícula en la superficie de las estructuras sólidas sumergidas en agua de mar (ver **Figura 1**). La biopelícula puede estar compuesta entre 95% o más de agua y una matriz de sustancias exopolisacáridos (EPS por sus siglas en inglés), en donde los microorganismos (microbios, celulosa, material orgánico e inorgánico) se encuentran suspendidos [22].

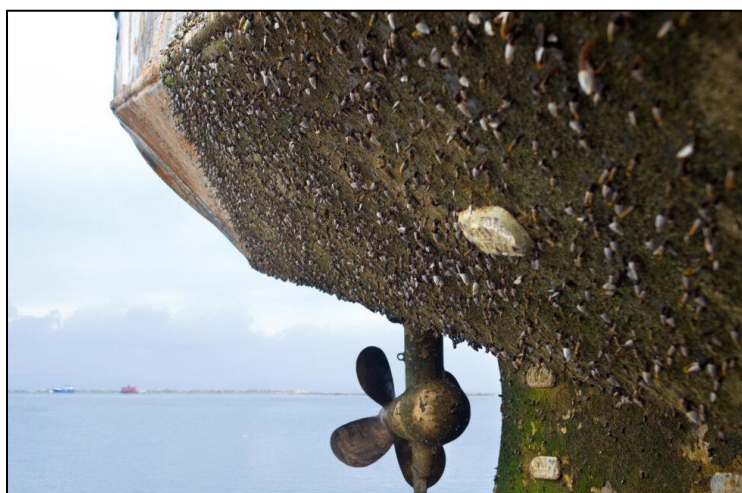


Figura 1. Ensuciamiento marino en casco de barco. *Fuente:* Hydrogen Applications, Marine, STSsensor.

El biofouling posee dos etapas, el microfouling y macrofouling. Se habla de microfouling cuando se produce la formación de una biopelícula que se adhiere al sustrato, mientras que el macrofouling se refiere a la adhesión de organismos como percebes, mejillones, corales y algas marinas las cuales conforman comunidades bioincrustantes [23]

La mayoría de los microorganismos son formadores de biopelículas y pueden sobrevivir de esta forma, por consiguiente, los biofilms existen en interfases sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas [24]. Si bien los microorganismos colonizadores pueden ser variados, los microorganismos que causan la acumulación de biopelículas suelen ser

bacterias fuertemente encapsuladas y de rápido crecimiento, las bacterias son los microorganismos dominantes en la mayoría de las biopelículas, en consecuencia, sus propiedades son las predominantes [25], especies como *aerobacter*, *arthrobacter*, *proteus*, *bacillus*, *pseudomonas* y *Nitrobacter* son ejemplos de ellas.

Como particularidad en común, todos los organismos se encuentran incrustados en una matriz de origen microbiano, formada por sustancias poliméricas extracelulares (EPS por sus siglas en inglés) la que permite la formación de la biopelícula [26].

La matriz EPS es una mezcla compleja de macromoléculas como proteínas, polisacáridos, lípidos y ácido nucleico, los que secretan compuestos orgánicos poliméricos, facilitando la adhesión de microorganismos para formación de la biopelícula [27]. La matriz EPS brinda importantes ventajas para los organismos de la biopelícula como, por ejemplo, generar microconsorcios o microcolonias con relaciones sinérgicas entre diferentes especies lo que permite la degradación de sustancias complejas, además puede retener nutrientes del medio ambiente y facilitar la adhesión bacteriana a superficies [28].

Algunos aspectos de particular importancia para el crecimiento y estabilización de la biopelícula son: La estabilidad mecánica de la matriz EPS, puesto que esta es la barrera física que debe ser superada para eliminar la biopelícula, la capacidad de resistencia de los organismos del biofilm a los biocidas, que pueden ser entre dos o tres órdenes de magnitud mayor a la de las células suspendidas y la heterogeneidad de los microorganismos presentes en la biopelícula, ya que los subproductos metabólicos de unas pueden ser usados en favor al crecimiento de otras [26].

En la **Tabla 1** se describen algunas ventajas que aportan las biopelículas como forma de crecimiento [23].

Tabla 1.*Biopelículas como forma de crecimiento.*

Función	Relevancia
Adhesión a superficies	-Colonización primaria
Agregación de células, formación de granos y biopelículas	-Inmovilización de las células. -Alta densidad celular.
EPS como elemento estructural	-Estabilidad mecánica. -Desarrollo de microconsorcios. -Concentración de gradientes. -Retención de enzimas y polisacáridos. -Transporte de masa a través de canales. -Intercambio de señales moleculares. -Barrera para la transmisión de la luz en zonas profundas de la biopelícula.
Barrera protectora	-Tolerancia a biocidas, toxinas y metales. -Protección contra fagocitosis. -Protección contra algunas especies depredadoras.
Propiedades de absorción y adsorción	-Acumulación de nutrientes. -Retención de agua, protección contra la desecación. -Acumulación de contaminantes en el sedimento.

Fuente: "Biofouling in water systems", H.C. Flemming (2002)

4.1. Mecanismo de formación de la biopelícula.

La formación de la biopelícula sobre el material es producto de un proceso de acumulación, el que puede ser o no uniforme en el tiempo. Este proceso comienza al momento de sumergir o exponer el material en el medio.

El desarrollo del biofilms comienza con el transporte de células hacia una superficie de alojamiento, adhesión inicial y producción de una capa polimérica, la cual da a lugar la formación de una biopelícula[29]. El crecimiento de la biopelícula está determinado por la disponibilidad de nutrientes, los microorganismos transforman el material orgánico disponible en biomasa, por tanto, los nutrientes son considerados biomasa potencial [30].

En general, el mecanismo de acción de este fenómeno se produce en cuatro etapas [31];

En primera instancia ocurre la adsorción de moléculas orgánicas disueltas, proteínas, carbohidratos, entre otras macromoléculas en la superficie del material sumergido, originando en pocos minutos una película bioacondicionada que altera las cargas electrostáticas y humectabilidad de la superficie metálica, reduciendo su energía superficial, facilitando la colonización de bacterias y otros organismos. Este proceso es reversible y está controlado por fuerzas físicas (puentes de hidrógeno. Fuerzas electroestáticas, movimiento browniano y fuerzas de Van der Waals) [32].

En la segunda etapa se adhieren microorganismos como bacterias y protozoos a la película acondicionada por medio de fuerzas de Van der Waals e interacciones electrostáticas, esta biopelícula puede ser inestable, algunos microorganismos pueden desprenderse producto al cizallamiento del agua de mar [33].

En la siguiente etapa, las bacterias y microorganismos forman una fuerte adhesión secretando sustancias poliméricas extracelulares para formar una biopelícula estable, este biofilm actúa como zona activa para el asentamiento de macroincrustaciones.

Finalmente, con el mayor desarrollo de la microcontaminación durante meses, macroalgas, percebes, moluscos, entre otros, comienzan a habitar y crecer en la superficie del material, los cuales se encuentran fuertemente adheridos, alcanzando un equilibrio dinámico [34].

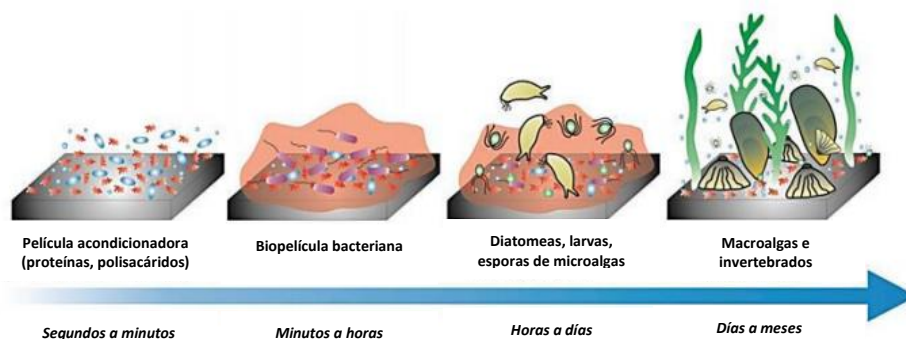


Figura 2. Representación esquemática de la colonización por biofouling en superficies sumergidas. Fuente: “Integration of antifouling properties into epoxy coatings” Vijayan, P. (2021).

4.2. Factores que influyen en el ensuciamiento.

La biopelícula puede estar formada por una comunidad compleja de organismos diferentes que pueden subsistir en un entorno particular, debido al cumplimiento de algunos parámetros, pues el crecimiento y metabolismo de los microorganismos se ve altamente influenciado por [35]:

- I. La calidad e impurezas presentes en el agua (materia disuelta).
- II. Su valor de pH, el rango propicio para microorganismos es alrededor del neutro.
- III. Calidad de nutrientes presentes en el entorno.
- IV. Temperatura del entorno.

4.2.1. Influencia del pH.

Chen, Zhang y Bott [36], estudiaron el efecto del pH y la velocidad del flujo de agua en el crecimiento de la bacteria *Pseudomonas fluorescens* en una superficie sólida. Se determinó la fuerza de adhesión para tres valores de pH (5.5, 7.0 y 8.5) en tres flujos de agua diferente, tal como se muestra en la **Figura 3**. Además, se estableció la influencia del pH en el crecimiento de la biopelícula.

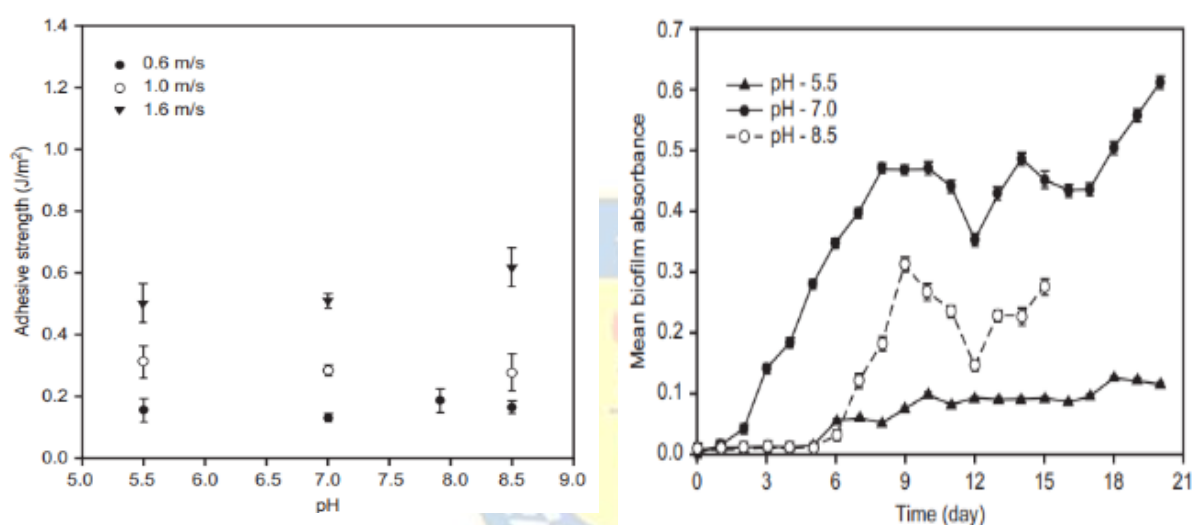


Figura 3. a) Influencia del pH en la fuerza adhesiva de la biopelícula, b) Influencia del pH en el perfil de crecimiento de la biopelícula. Fuente: “Effects of operating conditions on the adhesive strength of *Pseudomonas* biofilms in tubes”, M.J. Chen, Z. Zhang. (2005).

La investigación demostró que a valores de pH más neutros hay un aumento del crecimiento de la biopelícula, en comparación con las biopelículas obtenidas a pH 5.5 y 8.5, en donde se observa un crecimiento lento en condiciones ácidas. Adicionalmente, se concluye que la viabilidad del biofilms se ve altamente influenciado por la velocidad del agua, eso puede deberse a la transferencia de masa asociado a los cambios de velocidad del fluido [36].

4.2.2. Temperatura.

La temperatura es un factor importante que está estrechamente relacionada con la tasa de ensuciamiento, las características de incrustación y los mecanismos de eliminación están influenciados por la distribución de temperatura, siendo la temperatura de la superficie la más crítica [37].

Una temperatura superficial alta disminuye el periodo de sobresaturación y nucleación de microorganismos, aumentando significativamente la tasa de ensuciamiento [38]. Así mismo, la temperatura de solución también tiene gran influencia sobre la tasa de ensuciamiento, Watkinson [39], descubrió que, con el aumento de la temperatura de solución la resistencia térmica al ensuciamiento aumentaba y luego disminuía, una temperatura mayor de solución acotaba el periodo de inducción, y por tanto, se aceleraba la tasa de ensuciamiento.

4.2.3. Nutrientes requeridos.

El aumento de concentración de nutrientes sobresatura el sedimento potenciando la precipitación de incrustaciones, aumentando la tasa de ensuciamiento. Los requerimientos básicos de nutrientes para la viabilidad de los microorganismos pueden resumirse como [40]:

- I.** Agua. El metabolismo y el crecimiento de los microorganismos dependen mucho de la presencia de agua. El rango de pH como ya se ha discutido. Además, de la dependencia de la calidad de los nutrientes asociados con el agua en la que se desarrollan.
- II.** Oxígeno. Existen microorganismos clasificados como aeróbicos, los cuales necesitan la presencia de oxígeno para sus procesos metabólicos.

- III. Dióxido de carbono. El dióxido de carbono es un producto de la actividad microbiana y, por lo tanto, forma un componente del medio ambiente en el que existen los microorganismos.
- IV. Iones inorgánicos. Estos son nutrientes esenciales e incluyen PO_4 , K^+ , Mg^{++} , junto con fuentes de nitrógeno y azufre. Oligoelementos requeridos dependiendo de la especie, incluyen; hierro, calcio, potasio, sodio, molibdeno y nitrógeno.

4.3. Biofouling y Biocorrosión.

La biocorrosión o corrosión influenciada por microorganismos (MIC por sus siglas en inglés), se puede definir como un proceso electroquímico que pueden iniciar, acelerar o facilitar las reacciones anódicas y/o catódicas producto de la presencia de microorganismos o la acción metabólica de alguno de estos, resultando en un aumento del efecto corrosivo del sistema[41].

La influencia de los microorganismos sobre los procesos corrosivos puede clasificarse en dos formas [42]:

- I. Se habla de influencia directa cuando la actividad del microorganismo influye de forma directa en el proceso corrosivo, siendo los receptores finales de los electrones liberados por el proceso de oxidación de la superficie metálica.
- II. Se entiende por influencia indirecta, cuando los subproductos de la actividad metabólica del microorganismo influyen en el proceso corrosivo.

Los procesos metabólicos se llevan a cabo por medio de reacciones químicas para la generación de energía, mediante la asimilación de nutrientes presentes en el medio circundante [43]. Estos procesos afectan los procesos corrosivos de los metales, incrementando las heterogeneidades de su superficie por medio de[44] ;

- I. Destrucción capa protectora de la superficie metálica.
- II. Generación de ambientes ácidos localizados.
- III. Creación de depósitos corrosivos.
- IV. Alteración de reacciones anódicas y catódicas.
- V. Interferencia en mecanismos de protección contra la corrosión

El MIC no está sujeto a solo un mecanismo de corrosión, es posible que este se presente como corrosión por picado, corrosión por grietas, desaleación, aireación diferencial o corrosión general, a su vez puede acelerar la corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno [45].

El MIC puede estar presente en todos los sistemas, principalmente en el suelo y ambientes en presencia de agua de mar. Este tipo de corrosión puede originarse en condiciones aeróbicas, anaeróbicas, ácidas, neutras o alcalinas. Por lo que se trata de un problema industrial, tal como se presenta en la **Tabla 2** [41] .

Tabla 2.

Problemas del biofouling en la industria.

Tipo de industria.	Equipo afectado.
Plantas de energía hidroeléctrica y nuclear	Tubos refrigerantes, tuberías marinas, intercambiador de calor.
Operaciones mineras y metalúrgica.	Equipos subterráneos y materiales de ingeniería, metales ferrosos y no ferrosos.
Industria Química	Condensadores, intercambiadores de calor, tuberías y recipientes de almacenamiento.
Conformado de metales.	Intercambiadores de calor, descomposición de aceites, emulsiones y lubricantes.

Industria del petróleo	Aleaciones de aluminio y aceros, oleoductos y gaseoductos, inyección de agua en yacimiento de petróleo.
Aguas residuales y tratamientos de agua potable	Condiciones estancadas, tuberías de cobre y acero.

Fuente: “Microbioally influenced corrosión”, K. Nataranja (2018) [41]

Algunos microorganismos que causan corrosión están descritos en la **Tabla 3**. El desarrollo de la EPS en la biopelícula es clave para la corrosión del sistema, pues promueve la producción de ácidos tanto orgánico como inorgánico, y la generación de ácido sulfúrico H_2S , los que promueven la incidencia de picadura y la disolución de las superficies metálicas[46].

El ciclo azufre-bacteria tiene gran importancia para el MIC, pues bacterias oxidantes de azufre y bacterias sulfato reductoras (SRB por sus siglas en inglés) a través de una serie de reacciones redox biogénicas forman productos como H_2S , sulfuros y compuestos sulfoxi, los que favorecen la incidencia de procesos corrosivos [47].

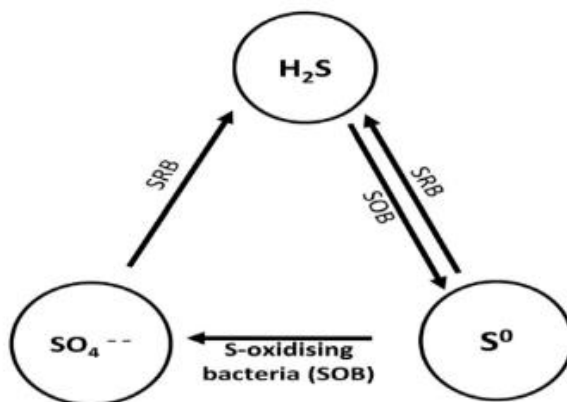


Figura 4. Ciclo bacterias SRB en la naturaleza. Fuente: Metagenomics diversity analysis of sulfate-reducing bacteria and their impact on biocorrosion and mitigation approach using an organometallic inhibitor,” (2023).

Las bacterias ferro-oxidantes (IOB por sus siglas en inglés), en general son especies aeróbicas que obtienen energía mediante el proceso de respiración celular en la que es necesario la oxidación de especies de hierro (II) a hierro (III). Estudios han comprobado que la presencia de este tipo de bacterias aumenta la probabilidad de ocurrencia de los procesos corrosivos, pues promueven la oxidación de azufre, sulfuros e iones de ferrosos [48].

Algas y hongos son productores de ácidos orgánicos que promueven la corrosión metálica, el metabolismo fúngico genera ácido oxálico, ácido cítrico y ácidos glucónicos, los que pueden corroer metales, y aleaciones ferrosas y no ferrosas [43].

Tabla 3.

Microrganismo que causan biocorrosión.

Bacteria	<ul style="list-style-type: none"> - Bacterias oxidantes de azufre (<i>Acidithiobacillus</i>) - APB (<i>Acifithiobacillus</i> por ácido sulfúrico inorgánico y <i>Bacillus</i> por ácidos orgánicos.) - SRB (<i>Desulfovibrio</i>, <i>Desulfotomaculum</i>, <i>Desulfobacter</i>.) - IOB o MOB (<i>Gallionella</i>, <i>Crenothric</i>, <i>Leptothrix</i>, <i>Sphaerotilus</i>.) - BMR (<i>Pseudomonas</i>, <i>Shewanella</i>.) - Bacterias productoras de limo (<i>Bacillus</i>, <i>flavobacterium</i>, <i>aerobacter</i>, <i>pseudomonas</i>.)
Fungi	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Cladosporium resinae</i>. - <i>Paecilomyces varioti</i>. - <i>Aspergillus niger</i>. - <i>Penicillium cyclospium</i>.

Algas - Alga verde azul.

Consorcio de microorganismos - Mutualismo entre microorganismos.

Fuente: "Prevention and control of biocorrosion", H.A. Videla (2002.)

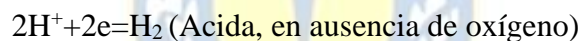
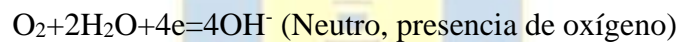
4.4. Mecanismo de acción del MIC.

Los microorganismos incitan la corrosión cambiando las condiciones electroquímicas de la interfaz por medio de la formación de la biopelícula. Es decir, las reacciones catódicas y anódicas forman la base principal del proceso MIC [49].

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Como fue explicado anteriormente, el mecanismo directo e indirecto están involucrados en los procesos MIC.

Los efectos que ejercen los microorganismos ligados a la corrosión son variados y complejos [41], algunos de ellos son:

- I. Fabricación de subproductos corrosivos como ácidos orgánicos e inorgánicos, sulfuros y compuestos fosforados entre otros.
- II. Degradación y destrucción de capas pasivas de metales y aleaciones como aluminio, aceros inoxidable, cromo y níquel.
- III. Degradación de recubrimientos (pinturas, resinas) e inhibidores.

- IV. Secreción de enzimas redox o componentes activos electroquímicamente como citocromos y flavinas.
- V. Producción de exopolímeros y polisacáridos que tiene la capacidad de disolver o unir iones metálicos.
- VI. Favorecer el origen de gradientes como celdas de concentración de oxígeno o de iones, generando reacciones anódicas y catódicas, producto de la formación de la biopelícula.
- VII. Influencia directa con las reacciones anódicas y catódicas, producto a cambios de potenciales de circuito abierto por la actividad metabólica de los microorganismos y la influencia de la biopelícula en estos procesos.

4.5. Industria y biofouling.

La acumulación de microorganismos es un problema industrial, pues su presencia se traduce en un obstáculo para una operación eficiente, afectando negativamente el consumo de energía y el desempeño de los equipos, lo que implica un aumento de los costos operacionales producto de un mantenimiento adicional, costos de aditivos biocidas, pérdida de producción, entre otros [50].

Existen casos en que la formación de una biopelícula en una superficie puede ser benéfica, como por ejemplo biopelículas utilizadas como agente antifúngico en la industria alimentaria, como agentes de limpieza o para el tratamiento de aguas residuales [51, 52]. Sin embargo, existen una gran cantidad de problemáticas asociadas con la formación de un biofilms en la industria, ejemplo de ello son[53]:

- I. Transferencia de calor reducida en intercambiadores de calor.

- II. Reducción de temperatura en turbinas y motores, debido a la reducción de transferencia de calor producto del biofilms.
- III. Riesgos para la salud, asociado con acumulación de microorganismos en superficies en contacto con fluidos destinados a consumo humano o productos alimentarios.
- IV. Pérdida de presión en sistemas de agua, como por ejemplo en sistemas de agua de refrigeración, producto de la biopelícula la cual puede causar bloqueos e interferir en la distribución del agua.
- V. Aumento de la resistencia de fricción en casco de buques y embarcaciones.
- VI. Interferencia con aditivos químicos utilizados para prevención de la corrosión.
- VII. Corrosión superficial de equipos.
- VIII. Incremento en mantenimiento en superficies afectadas.

4.5.1. Método de disuasión del fouling en la industria.

Con la finalidad de hacer frente a la problemática que plantea la bioincrustación en la actividad industrial, se han propuesto varias contramedidas enfocadas en dos principales métodos, métodos físicos que tratan de eliminar la biopelícula por medio de fuerzas mecánicas, y métodos químicos que consisten en la utilización de aditivos o agentes químicos con el fin de interferir en los procesos de formación de la biopelícula [54]. Algunos de ellos son, limpieza mecánica, tratamientos térmicos, lavado con chorro a alta velocidad, sistemas de filtrados, tratamientos ultravioleta y pintado de la superficie [55].

La aplicación de recubrimientos antiincrustante es el método más utilizado, pues se trata de una estrategia eficaz, de bajo costo y de fácil mantención [56]. El rendimiento de un recubrimiento antiincrustante se basa en la difusión de los agentes biocidas, que están unidos

a la matriz orgánica. La matriz orgánica está diseñada para una reacción lenta con los iones del agua, una vez alcanzada cierta conversión en la interfase agua-pintura, se libera la fase aglomerante, con el fin de controlar el espesor de la capa empobrecida de biocida [57]. Sin embargo, estos revestimientos han incorporado tradicionalmente sustancias tóxicas como agente biocida, lo que ha resultado en la preocupación de los efectos de estos agentes en las comunidades marinas y los altos niveles de contaminación del medio ambiente por su uso [58, 59].

Los recubrimientos a base de tributilestano (pinturas TBT) han sido los más exitosos para combatir la bioincrustación en embarcaciones, no obstante, se ha demostrado que el uso de estos sistemas afecta negativamente el medio marino, se ha demostrado que concentraciones bajas de TBT provocan crecimiento defectuoso en conchas e impiden el normal desarrollo de características sexuales en algunas especies marinas [60], además de la acumulación del biocida en mamíferos y debilitamiento de las defensas inmunológicas de peces [61]. Es por esto, que a partir de la convención internacional celebrada el año 2001, se prohíbe el uso de pinturas a base de TBT en superficies de embarcaciones, desde el 1 de enero del año 2008.

Algunos biocidas metálicos, como el cobre o el zinc presentan menor biotoxicidad y menores impactos ambientales que el TBT. Sin embargo, deben usarse en conjunto con biocidas orgánicos de refuerzo, pues el nivel antiincrustante de estos metales no tiene un espectro tan amplio como el TBT [62], así mismo, estudios han comprobado que las concentraciones excesivas de Cu y Zn pueden resultar tóxicos para algunas especies marinas [63, 64].

Debido a los efectos negativos de los biocidas actuales utilizados en la industria de recubrimientos antifouling sobre los ecosistemas marinos, es necesario buscar alternativas de

biocidas antiincrustante orgánicos, los cuales tengan amplio espectro y eficacia permanente, baja toxicidad sobre los organismos no objetivo, que no sean bioacumulables y de fácil degradación.

4.6. Tierra de Diatomeas.

Las diatomeas son un material de sílice poroso natural de origen sedimentario, perteneciente a la familia de las algas microscópicas eucariotas unicelulares, habitan en la mayoría de los ecosistemas acuáticos[65]. Es el grupo más diverso de microalgas, existen alrededor de 100000 especies de diatomeas [66], por lo que son responsable de fijar alrededor del 25% del CO₂ atmosférico y constituyen hasta el 30% de la biomasa fitoplactónica en los océanos [67].

Las diatomeas poseen paredes celulares perforadas nanoestructuradas fuertes y rígidas denominadas frústulas, las que están compuestas principalmente de sílice amorfa[68]. Existen en diferentes formas y tamaños, que van desde 2 a 200 μm , de igual manera el tamaño de sus poros varía desde 3 a 50 nm [69].

De manera general las diatomeas se clasifican en dos grandes familias dependiendo de la morfología de su frústula, estas son en céntricas y pennales [70]. Las céntricas (**Figura 5. a**) se caracterizan por tener simetría radial o ser simétricas en varios planos, mientras que las pennales (**Figura 5. b**) tienden a ser alargadas y generalmente tienen surcos o filas de tubos de agujeros en la sílice [71].

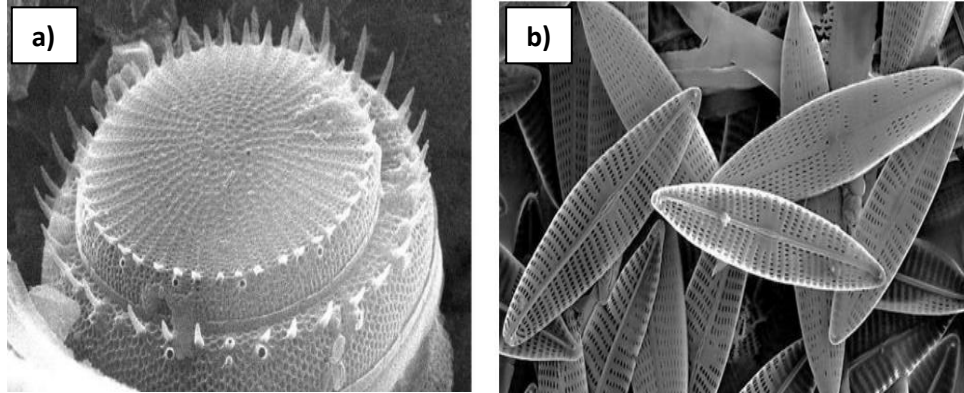


Figura 5. a) Micrografía SEM diatomea céntrica, b) Micrografía SEM diatomea pennaes. *Fuente:* “Bacillariophyta diatoms”, C.Zepeda, (2019).

Actualmente, los intereses de aplicación de las diatomeas se centran predominantemente en comprender sus funciones biológicas y su estructura silicificada porosa. Estudios en micro y nanotecnología demuestran que producto a su estructura porosa ordenada, su biocompatibilidad, su inercia química y capacidad de absorción lo hacen un material ideal para múltiples usos, puede ser utilizado como vehículo de carga de nanopartículas para la administración de fármacos [72], biosensor de bacterias [73], purificación de agua debido a su capacidad de filtración [74], uso para producción de nanomateriales [75], aplicaciones potenciales como material de almacenamiento de hidrogeno y energía eléctrica [76, 77], como material de carga en recubrimientos [78], como fuente potencial de sustancias antibacterianas y antifúngicas [79], entre otras aplicaciones.

4.7. Composición de los recubrimientos orgánicos.

Los recubrimientos se definen según Calvo Carbonell [80], “Un recubrimiento o pintura líquida es una mezcla heterogénea de productos que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua sin pegajosidad y con la característica para lo que ha sido concebida”.

El contenido de los componentes varía según el uso final del recubrimiento, condición de aplicación y de secado. Sin embargo, los componentes genéricos de una pintura son [81]:

- Aglutinantes (Polímeros, resinas, ligantes etc.)
- Tintes o pigmentos.
- Cargas.
- Solventes.
- Aditivos.

Resinas y ligantes: Son productos que tiene como finalidad mantener unidad las partículas sólidas, pigmentos y cargas. Según el tipo de resina utilizada la pintura tendrá un determinado tiempo de secado y propiedades características como resistencia química, dureza, elasticidad, adherencia, viscosidad etc. Podemos encontrar resinas acrílicas, vinílicas, poliéster, poliuretano, epoxi, entre otras [82].

Pigmentos: Son sustancias insolubles y opacas que se utilizan para proporcionar color y poder cubriente al recubrimiento, estos pueden ser naturales o sintéticos, orgánicos o inorgánicos.

Cargas: Son de naturaleza inorgánica aportan cuerpo, materia sólida, y dan estructura, viscosidad y reología, proporcionan opacidad, espesor de capa y propiedades anticorrosivas al recubrimiento. Las cargas son opacas cuando están secas, pero son translucidas en estado húmedo.

Su función está determinada por su forma y tamaño en la película de pintura, entre mayor es la cantidad de cargas pequeñas en la formulación, menor es la porosidad del recubrimiento y mayor es su opacidad. Entre mayor es el porcentaje de cargas de tamaño grande, menor es la viscosidad de la pintura.

Solventes: Suelen ser agua, alcoholes, cetonas, ésteres aromáticos y otros productos de naturaleza orgánica que proporcionan a la pintura manejabilidad y aplicabilidad. Por medio de su control se varían propiedades como son viscosidad, consistencia y tiempos de secado.

Los disolventes se utilizan además para solubilizar las resinas y regular la velocidad de evaporación. Las dos características más importantes de los disolventes son su poder solvente (índice kauri-butanol) y velocidad de evaporación (curva de evaporación).

Aditivos: Son productos que se utiliza en pequeñas cantidades para facilitar el proceso de fabricación de la pintura, aportar características concretas a la película de pintura seca, crea las condiciones adecuadas para que el secado se produzca de forma correcta y para estabilizar la pintura en el periodo de almacenamiento. Dentro de este grupo de productos encontramos humectantes y dispersantes cuya función es facilitar el mojado de pigmentos y cargas y su posterior dispersión y estabilización; espesantes que se utilizan para conseguir una consistencia determinada; agentes reológicos para dar un comportamiento determinado a la pintura durante y después del proceso de aplicación, antioxidantes, gelificantes, anti-moho, antiespumantes, etc.

4.7.1 Reología y formulación.

La reología corresponde al estudio del flujo y la deformación de la materia frente a un esfuerzo externo, ya sea, fuerzas de cizalle o tangenciales y axiales [83].

El proceso de fabricación de las pinturas es totalmente físico y se efectúa en cuatro fases diferentes [80]:

- I. **Dispersión:** En esta parte se homogenizan los componentes A, que corresponden al disolvente, resina, y los aditivos que ayudan a dispersar y estabilizar la pintura. Luego con agitación se añaden los pigmentos y las cargas. Se rompen los agregados debido a la dispersión de alta velocidad [84].
- II. **Molido:** La mezcla obtenida en el paso anterior no siempre proviene con el tamaño de partícula homogéneo o suficientemente pequeño para obtener las propiedades que se desean. En este caso, se procede a una molturación en molinos, generalmente de perlas de silicatos.
- III. **Dilución o let down:** Al producto obtenido se añade el componente B, que corresponden al resto de los componentes de la formulación, se debe tener la precaución de añadirlos uno a uno, para evitar posibles reacciones entre ellos.
- IV. **Ajuste de viscosidad:** Corresponde a la etapa final del proceso, consiste en proporcionar a la pintura un aspecto de fluidez homogénea en todas las fabricaciones y que se ajuste a las normas de aplicabilidad de las pinturas.

4.7.2. Relación entre pigmento y resina.

En todas las formulaciones existe una relación entre pigmentos y resina, la que puede ser en peso o en volumen. Esta relación nos indica información importante del comportamiento del film seco [81].

4.7.3. Concentración volumétrica de pigmento (PVC).

Corresponde a la concentración de pigmento en volumen de la película seca, esta relación se define como [80, 81]:

$$PVC = \frac{\text{Volumen del pigmento} + \text{Carga} + \text{Aditivos}}{\text{Volumen del pigmento} + \text{Carga} + \text{Aditivos} + \text{Volumen de resina}} \times 100$$

Considerando los casos extremos de la relación pigmento/resina tendremos que el 100 % de PVC corresponde a solo pigmentos, mientras que resinas como único componente se traduce en un 0% de PVC.

Entre ambos extremos, tenemos relaciones intermedias (ver **Figura 6**) que conducen a geometrías conformadas por:

Pigmento-ligante-aire, en donde los intersticios entre las partículas están ocupados solo parcialmente por el material formador de película, la resina solo es justa para mantener la unión de partículas de pigmento unidas (**Figura 6D**). Podemos decir que se forma una pintura mate con una débil cohesión entre partículas.

Pigmento y ligante, existe un exceso de resina, los espacios vacíos están totalmente cubiertos por el aglutinante (**Figura 6B**). Pintura altamente cohesionada y con alto brillo, debido a que el excedente de resina forma un film superficial.

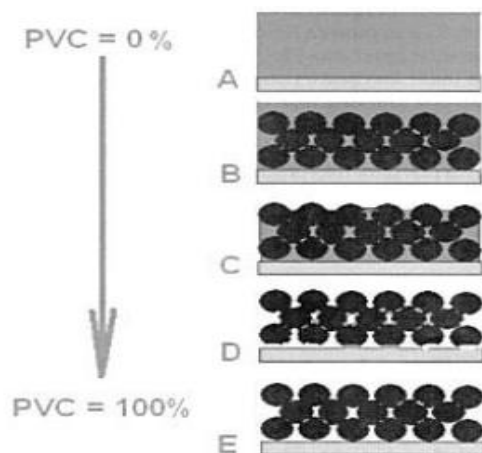


Figura 6. Morfología del film en función del PVC. *Fuente:* “Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología” Calvo, J. (2009).

El parámetro PVC nos indica una serie de características del recubrimiento que cambian según la variación del porcentaje de este. Como, por ejemplo; la porosidad del film, pérdida de efecto barrera, pérdida de resistencia al frote en húmedo, pérdida de brillo, pérdida de poder cubriente, entre otros. (**Figura 7**)

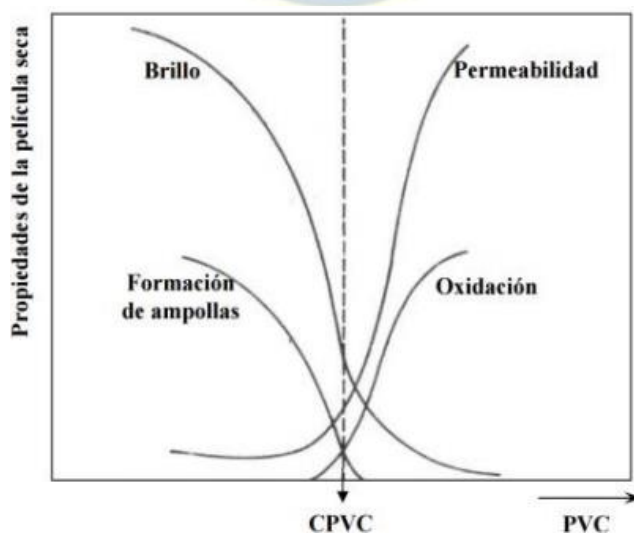


Figura 7. Efecto de la concentración de PVC en las propiedades del recubrimiento.

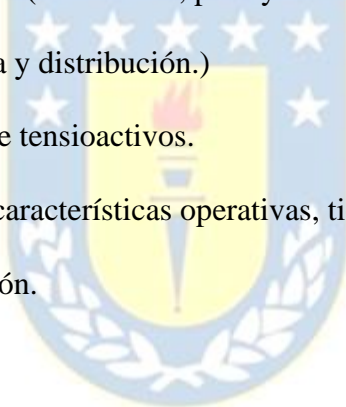
Fuente: PVC y PVC crítico | Pinturas y Recubrimientos - Inpra Latina (2018).

Con respecto al valor del PVC, fue desarrollado un importante concepto, en donde existe un grado óptimo de empaquetamiento del film en la relación pigmento/ resina, este concepto fue nombrado como **Concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC)** [80, 81].

Es decir, para valores de PVC superiores al CPVC la cantidad de resina no es suficiente para completar los espacios vacíos, contrariamente un valor de PVC menor al CPVC nos indica que el ligante está en exceso y las partículas de pigmento no se encuentran en contacto entre ellas.

Las variables que se deben considerar por su influencia en el CPVC son:

- I. Característica del vehículo (Viscosidad, peso y tamaño molecular de la resina,)
- II. Tipo de pigmento (Forma y distribución.)
- III. Naturaleza y contenido de tensioactivos.
- IV. Molino dispersor (Tipo, características operativas, tiempo de dispersión, etc.)
- V. Estabilidad de la dispersión.



4.8. Resina epoxi.

Los sistemas epóxicos son una de las familias más importantes y destacadas de los materiales poliméricos, debido a su gama de propiedades y versatilidad[85].

Los sistemas epoxi de curado ambiental generalmente consta de dos componentes, un agente base y un agente de curado o endurecedor. Las resinas epoxi son un grupo de éteres cíclicos y óxidos de alquenos que poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacente, formando el denominado grupo oxirano [86], como se observa en la **Figura 8**. El agente endurecedor o de curado más común son los grupos amina, oxhidrilo o cabroxilo. Se debe elegir un agente de curado adecuado para asegurar una reacción completa, pues es el que determina el rendimiento final del sistema epoxi[87].

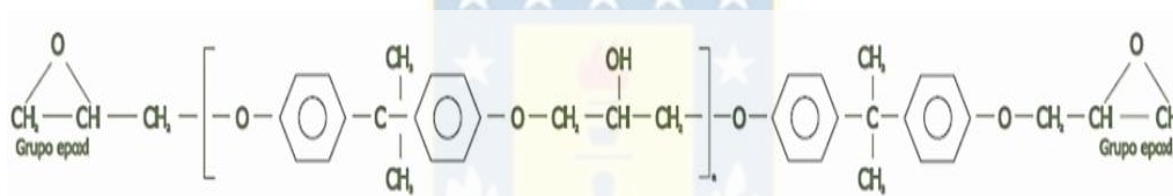


Figura 8. Estructura general de una resina epoxi. *Fuente:* "The determination of the degree of cure in epoxy paints by infrared spectroscopy" M.A Escola (2004).

Las resinas por sí mismas no poseen propiedades considerables, solo hasta ser endurecidas mediante reacciones químicas. Los anillos de oxirano actúan como sitios activos para la reacción de entrecruzamiento, al interactuar con el endurecedor su estructura química cambia a una red tridimensional fuertemente unidas por ambas moléculas [88].

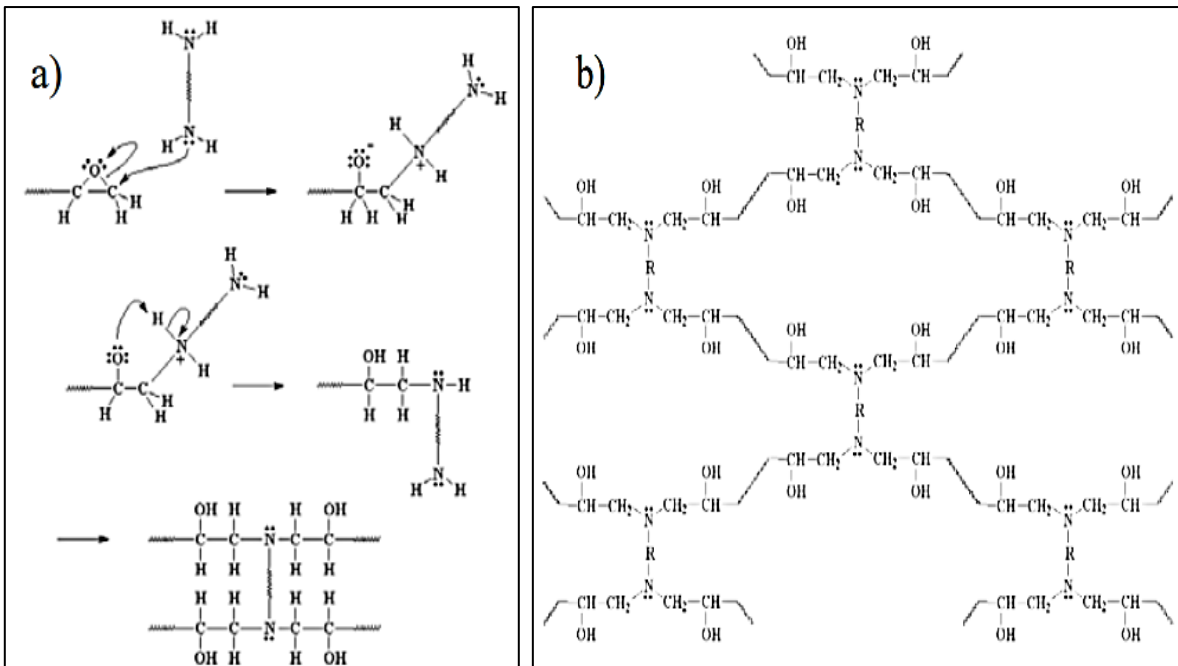


Figura 9. a) Mecanismo de reacción resina epóxica con agente de curado, b) Estructura tridimensional de resina agente de curado. *Fuente:* C. Tobon, (2018).

En los recubrimientos anticorrosivos, el uso de resina epoxi domina sobre otras debido a su excelente resistencia mecánica, baja contracción, buena estabilidad dimensional, resistencia química y a la corrosión a largo plazo [89].

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MÉTODOS.

5.1. Técnicas de caracterización.

En este capítulo se presentan las técnicas de ensayo más relevantes utilizadas para la evaluación y caracterización del aditivo y de las formulaciones desarrolladas.

5.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En este estudio se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6380LV. La microscopía electrónica de barrido es una técnica versátil para la caracterización de materiales, tiene la capacidad de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra, con ampliaciones que van desde 20X hasta aproximadamente 30.000X, dependiendo del modelo del equipo.

El principio de funcionamiento del SEM se basa en un haz de electrones de alta energía que incide en la muestra, esta energía se disipa en una serie de señales que incluyen, electrones secundarios, retrodispersados, Auger. El microscopio posee detectores que captan la energía de los electrones secundarios, transformando esta en imágenes con la morfología y topografía de la muestra [90]. Los rayos X característicos generados son captados por un detector de energía dispersiva (EDS), el cual nos permite realizar un análisis químico del material.



Figura 10. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

5.1.2. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).

Este ensayo entrega un espectro de reflexión de las bandas de grupos funcionales de sustancias orgánicas e inorgánicas, y con ello la identificación de estos. Los grupos funcionales absorben la radiación infrarroja provocando la excitación de sus distintos modos vibracionales lo que genera señales que permiten deducir la naturaleza química de la sustancia en estudio. Solo las vibraciones que producen un cambio en el momento dipolar se pueden observar las señales en el espectro IR.

5.1.3 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS).

La espectroscopía UV-Vis se basa en el proceso de absorción de radiación ultravioleta-visible de una molécula, radiación con longitud de onda comprendida entre 380 nm-780 nm. La radiación absorbida causa la excitación de electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción pueden relacionarse con los distintos tipos de enlace del compuesto. Es por esto, que la espectroscopía UV-Vis se utiliza para identificar grupos funcionales presentes en una molécula, determinación de componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuesto orgánicos altamente conjugados.



Figura 11. Espectrofotómetro UV-Vis.

5.1.4. Difracción de rayo X (XRD).

La difracción de rayos X, es una herramienta analítica que nos permite determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos, basada en el fenómeno de difracción de rayos X y la ecuación de Bragg. Un haz de rayos X pasa a través de la muestra y es difractado en un determinado ángulo, el que depende de la distancia entre planos de átomos del material, un detector colocado adecuadamente capta estas señales, y se determinan las características cristalinas del material [91].

5.1.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés).

Es un tipo de técnica electroquímica, en el cual se aplica una señal de corriente alterna al material de estudio, por medio del electrodo de trabajo y se evalúa la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica.

En muchos casos la impedancia varía según el tipo de material y sistema electroquímico, por lo que es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales. Es una técnica ampliamente utilizada para evaluar la resistencia a la corrosión de los metales y sus recubrimientos, pues nos permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución, entregando una visión completa de los fenómenos corrosivos que tiene lugar en el sistema [92].

Las representaciones gráficas de los resultados de impedancia más utilizados son:

-Diagrama de Nyquist.

-Diagrama de Bode.

5.1.6. Ciclo Prohesión.

El ensayo de Prohesión corresponde a un ensayo cíclico, en donde el recubrimiento es expuesto a una cantidad de horas determinada a la cámara de intemperismo (**Figura 12.a**)

o exposición UV y otra cantidad de horas en exposición a cámara de niebla salina (**Figura 12.b**). Este ensayo se rige bajo los criterios de la norma ASTM D-5894 “Practica estándar para niebla salina cíclica/exposición UV de metal pintado”.



Figura 12. a) Cámara de intemperismo, **b)** Cámara de Niebla Salina.

5.1.7. Viscosímetro Krebs-Stormer.

Se utiliza para medir viscosidad en pinturas y recubrimientos, bajo los parámetros de la norma ASTM D 562-10 “Método de prueba estándar para la consistencia de las pinturas que miden la viscosidad de la unidad Krebs (KU) usando viscosímetro tipo stormer”. Su funcionamiento se basa en el método KREBS, con una única velocidad de 200 rpm, y único huesillo. La medición es entregada en el display en KU, g o Cp.



Figura 13. Viscosímetro de paleta Krebs.

5.1.8. Medidor de espesor húmedo.

Peine hexagonal de acero inoxidable para medir espesor de película húmeda con dientes granulados (**Figura 14**). El último diente que entra en contacto con la pintura, nos indica el valor de espesor de la capa húmeda, se rige bajo las especificaciones de la norma ASTM D4414-95 “Práctica estándar para la medición de espesor de película húmeda mediante calibradores de muescas”.

Un exceso en el espesor puede generar agrietamiento después del curado, contrariamente un escaso espesor puede reducir las propiedades de barrera

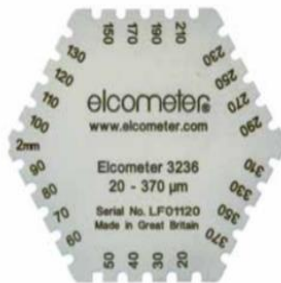


Figura 14. Peine hexagonal.

5.1.9. Medidor de espesor seco.

La medida de espesor seco se realizó por medio de una sonda Elcometer según la norma ASTM B499-09 “Método de prueba estándar para la medición de espesores de recubrimiento por método magnético”, con ajuste y calibración por medio de galgas, para asegurar la mayor precisión posible.

La medida de espesor seco es una de las más críticas en la industria de los recubrimientos, debido a que nos otorga información acerca de la idoneidad de la aplicación del producto, además de asegurar los espesores indicados por normas internacionales.



Figura 15. Medidor espesor seco de recubrimientos.

5.1.10. Grindómetro de precisión.

Los grindómetros se usan para la determinación del grado de molienda, para determinar el tamaño de grano o partículas de pinturas, lacas, barnices, tintas, etc. El grindómetro especial es sustancialmente más largo que los grindómetros estándar, por lo que posibilita una medición más precisa.

El uso del grindómetro se rige bajo los estándares de la norma ASTM D1316.

5.1.11. Ensayo de Adherencia.

Las pruebas de adherencia en la industria de la pintura y recubrimientos son necesario para asegurar una adherencia correcta entre el recubrimiento y el sustrato.

El método se basa en la adherencia de dollys, los cuales son pegados en la superficie del material con respectivo tiempo de curado, retirando los excesos. Por medio de un medidor positest AT-A se extraen los dollys estableciendo la adherencia del recubrimiento sobre el metal, el dispositivo actúa con un sistema dotado de una bomba hidráulica, con velocidad ajustable, que reduce el riesgo de influir en el proceso de tracción, el cual se rige bajo la norma ASTM D4541, determinando de esta forma la resistencia al desprendimiento del recubrimiento (MPa o psi). Posteriormente se analiza la naturaleza de la fractura, la cual puede ser de tres tipos (**Figura 16**):

-Fractura Cohesiva: Cuando la fractura tiene lugar en una capa del recubrimiento (mismo recubrimiento en la cara del Dolly y superficie recubierta).

-Fractura Adhesiva: Cuando la fractura ocurre en la zona de contacto entre capas (recubrimiento en la cara del Dolly no es igual al recubrimiento de la superficie).

-Fractura de cohesión o pegamento: Cuando se observa separación visible del propio adhesivo en el recubrimiento o Dolly (no se ver recubrimiento en el Dolly). Esto ocurre generalmente por una mezcla incorrecta del pegamento.

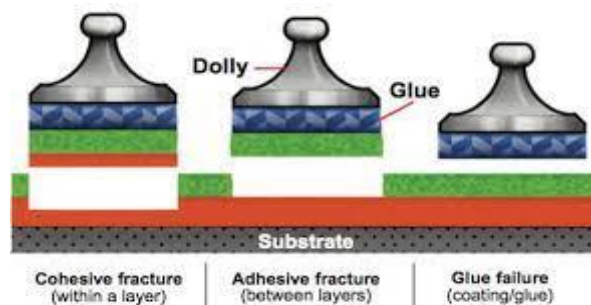


Figura 16. Tipos de fractura ensayo de adherencia.



Figura 17. Dispositivo Positest AT-A.

5.1.11. Ensayo de Embutición.

El ensayo de embutición es utilizado para determinar la flexibilidad de la película seca del recubrimiento y su capacidad para adaptarse a las deformaciones del sustrato, sin sufrir fisuras, cuarteamiento o desprendimiento.

El ensayo se realiza por medio de un embutidor manual (**Figura 18**). Mediante una esfera pulida de diámetro 20mm la probeta es sometida a deformación, observando en el micrómetro la profundidad de la embutición. El ensayo se rige bajo la norma ISO 1520:2007 “Pinturas y barnices. Ensayo de embutición”.



Figura 18. Máquina de embutición mecánica manual.

5.2. Metodología experimental.

5.2.1. Diseño experimental.

En la **Figura 19** se representa un diagrama de flujo con el diseño experimental desarrollado para el cumplimiento de las hipótesis de trabajo. Inicialmente se elaboró el aditivo antiincrustante, seguido de su caracterización. A continuación, se formularon los recubrimientos y se evaluaron mediante ensayos de campo, evaluación de propiedades mecánicas y de película.

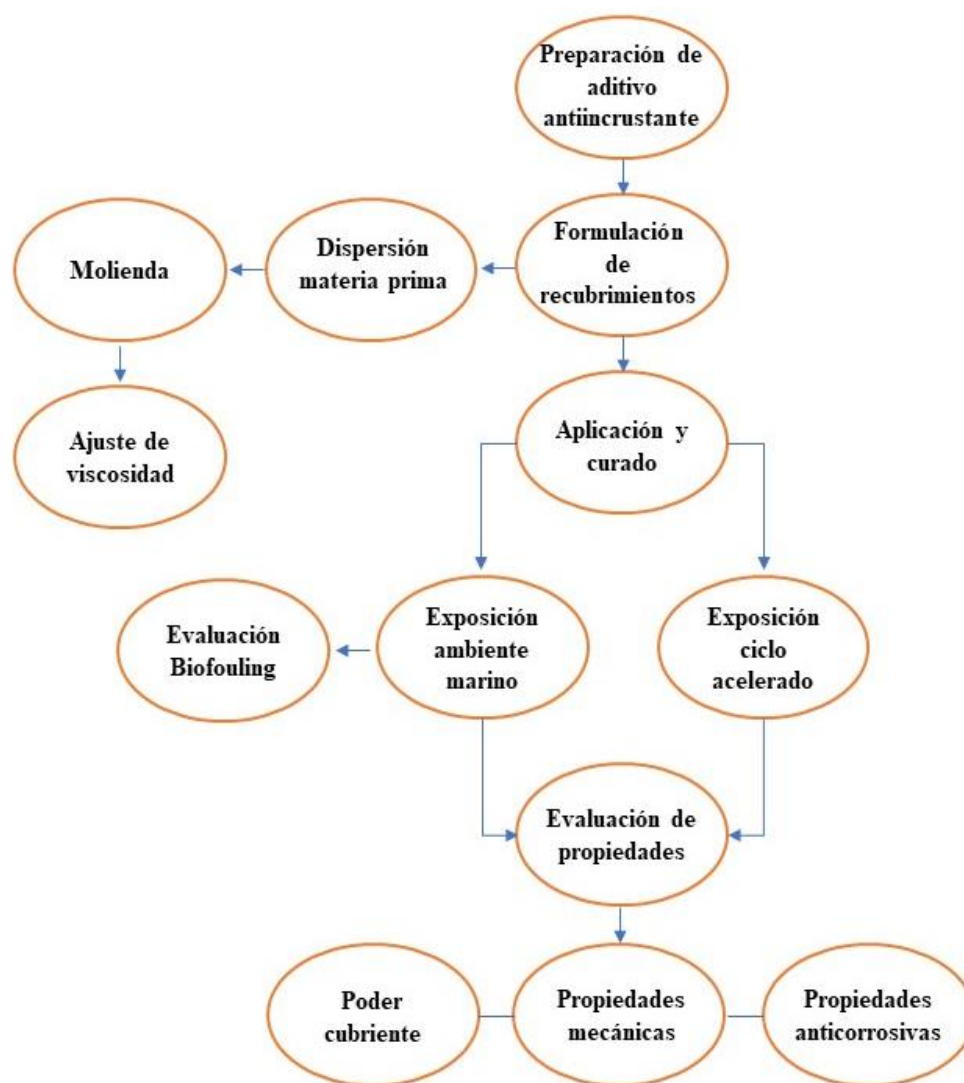


Figura 19. Diagrama de flujo diseño experimental. *Fuente:* Elaboración propia.

5.2.2. Preparación del aditivo.

La preparación del aditivo antifouling se realizó en tres etapas, inicialmente, se procedió a la activación de las diatomeas naturales, posteriormente los iones Cu^{2+} y las nanopartículas de CuO fueron soportados en las diatomeas naturales, finalmente los aditivos fueron escalados hasta completar 1kg.

5.2.3. Lavado y activación superficial de diatomeas.

Para que la diatomea natural pueda ser soportada con iones y nanopartículas de cobre, es necesario generar sitios activos para soportar la carga iónica.

1. En un vaso precipitado se incorporaron 5g de diatomeas naturales y 20 mL de ácido clorhídrico (0.5M).
2. La solución se calentó hasta alcanzar los 80°C hasta ebullición, paso 2 h la solución se dejó decantar y enfriar.
3. Una vez enfriado se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro, con el fin de eliminar el exceso de ácido.
4. Finalmente, la solución se centrifugó a 9000 rpm por 15 min, y el sólido obtenido se secó en una estufa a 60°C por 24 h.

5.2.4. Saturación de diatomeas con iones Cobre.

Se incorporaron 2 g de diatomeas previamente secas con 15 mL de solución del ión Cu^{2+} , este último obtenido a partir de la disolución $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con concentración de 50000 ppm. Posteriormente se llevó a agitación a 200 rpm por 24 h. Luego a esto, se separó la diatomea de la solución por medio de centrifugación, las diatomeas saturadas fueron secadas a 60°C por 24 h, y finalmente se maceró hasta eliminar todos los grumos.

Para la reducción de sales de cobre a nanopartículas y estas a su vez ser soportadas sobre la diatomea, se optó por el siguiente procedimiento:

1. Se tomó 3 g de diatomea saturada con Cu^{2+} y se le adicionó 30 mL de agua para dispersarla.
2. A esta dispersión se le añadió 5 mL de Ácido Ascórbico 0.2 M, el cual se utilizó como reductor y estabilizador de las nanopartículas.
3. Esta mezcla heterogénea se expuso a una lámpara UV-Vis de 365 nm por un periodo de 6 h.
4. Se usó como control, una dispersión de diatomea saturada con Cu^{2+} sin la utilización del agente reductor y se hizo seguimiento a un cambio de color de beige a rojizo (**Figura 20**).



Figura 20. Reducción de los iones Cu^{2+} soportados en las diatomeas.

5.2.5. Formulación del recubrimiento.

Se desarrollaron veintitrés recubrimientos base solvente, considerando trece formulaciones con etapa de molienda y diez sin molienda, con la finalidad de determinar el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades del recubrimiento. De los cuales, tres formulaciones poseen concentraciones de diatomeas soportadas en cobre, con y sin adición de nanopartículas de CuO, para así determinar la eficacia de estos como agente antiincrustante, con concentraciones que varían entre 1%, 2.5% y 5% respectivamente, estas concentraciones fueron determinadas teniendo en cuenta un estudio anterior realizado por el grupo GINA, donde se determinó que concentraciones cercanas a 2.5% se obtenían los mejores comportamientos mecánicos. Finalmente se formularon tres recubrimientos con el aditivo antiincrustante más la adición de tanino extraídos de pino radiata condensados con concentraciones fijas de 2.5%, esta concentración fue determinada por estudios anteriores realizadas por el grupo Gina y DITNOVA, en donde se concluyó que con esta concentración en recubrimientos epóxicos base solvente se obtienen las mejores propiedades mecánicas y anticorrosivas. La nomenclatura para identificar las probetas se muestra en la **Tabla 4**.

Tabla 4.

Nomenclatura de formulaciones.

Formulaciones con molienda	Formulaciones sin molienda.
FB: Blanco.	FB+D s.m: Blanco+Diatomea natural sin molienda.
FB+D c.m: Blanco+diatomea natural con molienda.	FB+1%DCu s.m: Blanco + 1% diatomea Cu ²⁺ sin molienda.
FB+ 1%DCu c.m: Blanco+1% diatomeas Cu ²⁺ con molienda.	FB+2.5%DCu s.m: Blanco + 2.5% diatomea Cu ²⁺ sin molienda.
FB+2.5%DCu c.m: Blanco+2.5% diatomeas Cu ²⁺ con molienda.	FB+5%DCu s.m: Blanco + 5% diatomea Cu ²⁺ sin molienda.
FB+5%DCu c.m: Blanco+5% diatomeas Cu ²⁺ con molienda.	FB+1%NPsDCu s.m: Blanco + 1% diatomea Cu ²⁺ /NPs sin molienda.
FB+1%NPsDCu c.m: Blanco+1% diatomeas Cu ²⁺ /NPs con molienda.	FB+2.5%NPsDCu s.m: Blanco + 2.5% diatomea Cu ²⁺ /NPs sin molienda.

FB+2.5%NPsDCu c.m: Blanco+2.5% diatomeas Cu ²⁺ /NPs con molienda.	FB+5%NPsDCu s.m: Blanco + 5% diatomea Cu ²⁺ /NPs sin molienda.
FB+5%NPsDCu c.m: Blanco+5% diatomeas Cu ²⁺ /NPs con molienda.	FB+1%DCu+T s.m: Blanco+1% diatomeas Cu ²⁺ + taninos sin molienda.
FB+T: Blanco+ Tanino.	FB+2.5%DCu+T s.m: Blanco+2.5% diatomeas Cu ²⁺ + taninos sin molienda.
FB+1%DCu+T c.m: Blanco+1% diatomeas Cu ²⁺ + taninos con molienda.	FB+5%DCu+T s.m: Blanco+5% diatomeas Cu ²⁺ + taninos sin molienda.
FB+2.5%DCu+T c.m: Blanco+2.5% diatomeas Cu ²⁺ + taninos con molienda.	
FB+5%DCu+T c.m: Blanco+5% diatomeas Cu ²⁺ + taninos con molienda.	
FB+2.5%NPsDCu+T c.m: Blanco+2.5% diatomeas Cu ²⁺ /NPs + taninos con molienda.	

Nota. Leyenda, c.m: Con molienda, s.m: Sin molienda, T: Tanino.

Para establecer las concentraciones de la formulación, es necesario determinar las propiedades físicas de cada componente, como son el índice de absorción de aceite (IAA), densidad de los aditivos y de la resina (**Tabla 5**). Con el fin de obtener una óptima relación carga-pigmento, para asegurar buena correlación de las propiedades cubrientes, color y brillo del recubrimiento.

Tabla 5.

Propiedades físicas materia prima.

Materia prima.	IAA.	Densidad (g/ml).
<i>Resina epoxica.</i>	--	1.12
<i>Monoral 3300.</i>	--	0.88
<i>Xileno.</i>	--	0.868
<i>Acetato de etilo.</i>	--	0.901
<i>Hirenol PL-400.</i>	--	1.04
<i>Antigel.</i>	--	0.94
<i>Caolín calcinado.</i>	40	8.72
<i>Dióxido de titanio hidrolabado.</i>	19	4.23
<i>Mica.</i>	23.21	4.2
<i>Diatomeas soportadas en Cu²⁺.</i>	93	2.9
<i>Diatomeas soportadas en Cu²⁺/NPs.</i>	89	2.9
<i>Tanino.</i>	120.5	1.33

Nota. El índice de absorción de aceite fue determinado experimentalmente por medio de la norma ASTM D281-12. *Fuente:* Elaboración propia.

5.2.6. Recubrimientos formulados.

A partir de la formulación blanco (ver **Tabla 6**) se desarrollaron todos los recubrimientos experimentales, con el objetivo de evaluar el efecto del aditivo y sus diferentes concentraciones de carga en las propiedades del recubrimiento epóxico. Las concentraciones en peso de cada recubrimiento se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 6.

Proporción materia prima formulación blanco.

	<i>Resina epóxica</i>	<i>Monoral 3300</i>	<i>Xileno</i>	<i>Acetato de etilo</i>	<i>Hirenol PL-400</i>	<i>Antigel</i>	<i>Caolín</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Mica</i>
FB	13.7%	1.13%	17.73%	1.08%	1.13%	6.72%	18.57%	15.95%	23.96%

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 7.

Proporción materias primas de las distintas formulaciones.

	FB+D	1%DCu	2.5%DCu	5%DCu	1%NP sDCu	2.5%NP sDCu
<i>Resina epóxica.</i>	14.84%	14.88%	14.73%	15.47%	13.65%	15.36%
<i>Monoral 3300.</i>	1.00%	1.18%	1.10%	1.05%	1.08%	1.15%
<i>Xileno.</i>	13.28%	11.44%	10.14%	11.21%	15.56%	10.80%
<i>Acetato de etilo.</i>	9.60%	2.35%	7.15%	5.82%	5.33%	2.85%
<i>Hirenol PL-400</i>	1.00%	1.18%	1.10%	1.08%	1.09%	1.15%
<i>Antigel.</i>	5.97%	7.00%	6.51%	6.21%	6.43%	6.79%
<i>Caolín.</i>	16.46%	19.31%	17.96%	17.14%	17.72%	18.75%
<i>TiO₂.</i>	14.13%	16.58%	15.43%	14.72%	15.23%	16.13%
<i>Mica.</i>	21.22%	24.89%	23.15%	22.09%	22.84%	24.17%
<i>DCu²⁺.</i>	2.5%	1%	2.5%	5%	--	--

<i>DCu²⁺/NPs.</i>	--	--	--	--	1%	2.5%
<i>Tanino.</i>	--	--	--	--	--	--
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	5%NPsDCu	1%DCu+T	2.5%DCu+T	5%DCu+T	2.5%NPsDCu+T	
<i>Resina epoxica.</i>	15.62%	15.45%	16.81%	17.07%	15.86%	
<i>Monoral 3300.</i>	1.06%	1.03%	1.03%	0.96%	1.01%	
<i>Xileno.</i>	10.8%	12.31%	9.62%	12.36%	9.76%	
<i>Acetato de etilo.</i>	5.38%	7.66%	7.34%	6.04%	9.59%	
<i>Hiremol PL-400</i>	1.06%	1.03%	1.03%	0.96%	1.01%	
<i>Antigel.</i>	6.28%	6.09%	6.10%	5.72%	5.96%	
<i>Caolín.</i>	17.33%	16.79%	16.83%	15.79%	16.45%	
<i>TiO₂.</i>	14.87%	14.42%	14.45%	13.56%	14.15%	
<i>Mica.</i>	22.33%	21.65%	21.69%	20.35%	21.22%	
<i>DCu²⁺.</i>	--	1%	2.5%	5%	--	
<i>DCu²⁺/NPs.</i>	5%	--	--	--	2.5%	
<i>Tanino.</i>	--	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	
Total	100%	100%	100%	100%	100%	

Nota. DCu²⁺: FB+D fue formulada con diatomeas naturales, Iones Cu²⁺ soportados en diatomeas, DCu²⁺/NPs: Iones Cu²⁺/NPs soportados en diatomeas. *Fuente:* Elaboración propia.

5.2.6.1. Preparación de los recubrimientos.

El primer paso para la preparación de los recubrimientos consiste en el pesaje de cada componente, seguido de la formulación de la premezcla por medio de una dispersora cowell, añadiendo poco a poco cada una de las materias primas, con la finalidad de mezclar y homogeneizar cada una de ellas hasta lograr una dispersión completa, con revoluciones que van desde los 400-1300 rpm, dependiendo de la materia prima.

El proceso termina con la etapa de molienda para los recubrimientos que así lo requieran.

5.2.6.1. Formulación de la premezcla.

Inicialmente se agregó la resina epóxica junto al monoral 3300 (poliamida sintética que mejora las propiedades tixotrópicas del material) en un recipiente con agitación constante a 400 rpm, por aproximadamente 15 min hasta lograr la homogeneidad de los productos, luego se adiciona el hinerol PL-400 (mejora las propiedades químicas y térmicas), y antigel (Aditivo multifuncional que actúa como dispersante), manteniendo la velocidad de agitación por 5 min (**Figura 21. b**). Posterior a esto se comienza con la incorporación de las cargas (**Figura 21. c**) las que aportan reología, materia sólida y poder cubriente al recubrimiento. Luego de agregar el caolín lentamente a la mezcla es necesario aumentar la velocidad de dispersión hasta 700-800 rpm por alrededor de 10 min, seguido a esto se comienza con la adición del TiO_2 con agitación constante de 900 rpm por 5 min, el que entrega fluidez a la mezcla. Después de alcanzar la homogenización se agrega la Mica lentamente y se adiciona una parte del disolvente (aproximadamente el 20%), aumentando la velocidad de dispersión a 1040 rpm, durante 10 min.

Por el alto índice de absorción de aceite del tanino y la diatomea, al momento de añadirlos es necesario agregar paralelamente una fracción de solvente, para evitar un aumento repentino de la viscosidad de la mezcla y un aumento de la velocidad de dispersión, lo que podría resultar en un sobreesfuerzo del equipo. Finalmente se añade el solvente restante dispersando con una velocidad de 1000 rpm, hasta alcanzar la homogeneidad de la premezcla.

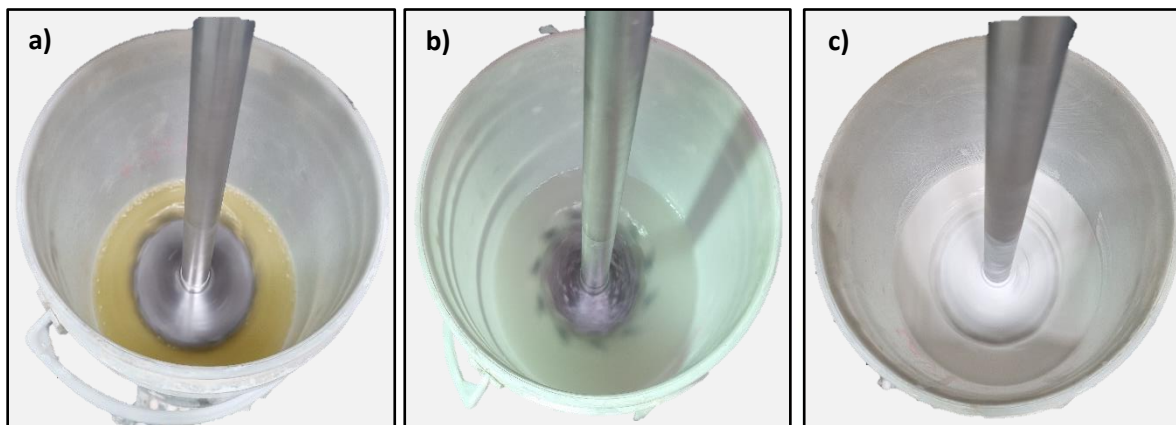


Figura 21. a) Dispersión resina epóxica más monoral, b) Adición de hirenol y antigel, c) Adición de las cargas. *Fuente:* Elaboración propia.

5.2.6.1. Formulación con molienda.

A la formulación obtenida de premezcla se le adicionó perlas de zirconio en aproximadamente 380 g en peso, con velocidad de dispersión de 1400-1600 rpm durante 90 min, hasta alcanzar a un diámetro de partículas de 5 Hegman, con el fin de obtener un recubrimiento con un grado de finura específico, que nos garantizé un buen acabado sin partículas gruesas en el recubrimiento.

Para realizar el proceso de molienda, es necesario garantizar que la premezcla se mantenga a temperatura ambiente, para así evitar que el solvente se volatilice. Para esto, fue necesario sumergir el recipiente con la premezcla sobre otro envase de mayor volumen, con cubos de hielo y agua fría (**Figura 22**).



Figura 22. Proceso de molienda escala laboratorio. *Fuente:* Elaboración propia.

5.2.7. Aplicación y curado de los recubrimientos.

Por medio del diseño experimental se determinó el universo de muestras necesarias para el cumplimiento de los objetivos del proyecto de investigación. Para esto se analizó el número muestras por recubrimiento necesarios, además de los ensayos electroquímicos y mecánicos a realizar para cada tipo de pintura (**Tabla 9**).

Cada probeta de acero SAE 1020 (composición ver **Tabla 8**), de espesor 0.8 mm, fue cortada según las medidas necesarias para cada ensayo según las normas correspondientes, siendo probetas de 10x10 cm² las requeridas para el ensayo de embutición, y probetas de 15x6 cm² para los ensayos de adherencia e impedancia electroquímica.

Tabla 8.

Composición acero SAE 1020.

%C	%Mn	%Si	%P	%S
0.185	0.424	0.0102	0.0168	0.0109

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 9.*Universo de probetas necesarias considerando todas las formulaciones.*

Formulación	0h	240h	Inmersión	Total probetas
<i>FB</i>	4	3	4	11
<i>FB+D c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+1%DCu s.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+2.5%DCu c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+5%DCu c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+1%NPsDCu c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+2.5%NPsDCu c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+5%NPsDCu c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+T</i>	4	3	4	22
<i>FB+1%DCu+T c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+2.5%DCu+T c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+5%DCu+T c.m y s.m</i>	8	6	8	22
<i>FB+2.5%NPsDCu+T</i>	4	3	4	11
Total probetas				264

Nota. Leyenda, c.m: Con molienda, s.m: Sin molienda, T: Tanino, DCu²⁺: Iones Cu²⁺ soportados en diatomeas, DCu²⁺/NPs: Iones Cu²⁺/NPs soportados en diatomeas. *Fuente:*

Elaboración propia.

5.2.7.1. Preparación superficial del acero.

Para una correcta aplicación del recubrimiento sobre la probeta de acero, fue necesario realizar un tratamiento superficial sobre cada una de ellas previo a la aplicación del recubrimiento. Con el propósito de garantizar una buena adherencia de la pintura sobre el sustrato.

Fue necesario ejecutar por medio de un chorro abrasivo de granalla a presión siguiendo los parámetros de la norma de limpieza SSPC-SP-10, con el propósito de eliminar los residuos de las probetas, tal como, aceite, grasas, cascarillas de laminación y herrumbre. Posterior al granallado de las probetas, se elimina el exceso de granalla y se aplica solvente para limpiar cualquier residuo que pueda haber quedado adherida a la probeta.

5.2.7.2. Aplicación del recubrimiento.

Como la resina epóxica es un producto bi-componente, es necesario la adición del componente B (KMH-154XB70) como endurecedor de las cadenas poliméricas del recubrimiento con proporciones 1:1. Por ello, fue necesario el pesaje del componente B en la misma proporción que se añadió resina epóxica a la premezcla.

Luego de preparar los recubrimientos, estos fueron aplicados por medio de atomización sobre el sustrato metálico, mediante una pistola a presión modelo Voylet S-990G (**Figura 23**) conectada a un compresor INDURA Modelo Huracán 1520. La aplicación se realizó hasta alcanzar espesores de 150-200 micras, medido con peine hexagonal para asegurar que todas las probetas tuvieran espesores similares.

Todas las probetas se dejaron curar por 1 semana en condiciones ambientales normales.



Figura 23. Aplicación de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos. *Fuente:* elaboración propia.

5.2.8. Etapa de evaluación.

5.2.8.2. Ciclo de prohesión.

Las probetas se sometieron a ciclo de prohesión, siendo expuestas a ensayos en cámara de intemperismo y cámara de niebla salina, según los parámetros de la norma ASTM D-5894.

Antes de la exposición de las probetas se protegieron con cinta aislante e impermeable de vinilo (modelo 3M) en su parte trasera y bordes, con la finalidad de dejar al descubierto solo la zona pintada.

El ciclado consistía en la exposición de las probetas a radiación UV y ciclos de condensación por rociado de agua, por medio de cámara de intemperismo (ver **Figura 24**), por un período de 120 h. Luego de esto, las probetas fueron expuestas por 120 h más a pruebas de corrosión acelerada mediante cámara de niebla salina (ver **Figura 25**).

Posterior al ciclado, se realizó inspección visual de las probetas por medio de las normas ASTM D610-8, “Practica estándar para evaluar grado de oxidación en superficies de

acero pintadas” y la norma ASTM D714-02, “Método de prueba estándar para evaluar grado de formación de ampollas en las pinturas”.

Finalmente se evaluaron las propiedades mecánicas y electroquímicas de los recubrimientos después de la exposición al ciclo de prohesión.



Figura 24. Colocación de probetas en cámara de intemperismo. *Fuente:* elaboración propia.



Figura 25. Probetas en ciclo de cámara de niebla salina. *Fuente:* elaboración propia.

5.2.8.1. Exposición ambiente marino.

Para sumergir las probetas y comprobar sus propiedades antiincrustantes, se construyó un bastidor de PVC para encajar los paneles recubiertos y garantizar que estos no se extravíen en el fondo marino (**Figura 26**). El bastidor se elaboró bajo los parámetros de la norma ASTM D 3673-78a “Método de prueba estándar para medir paneles antiincrustantes en inmersión poco profunda”.

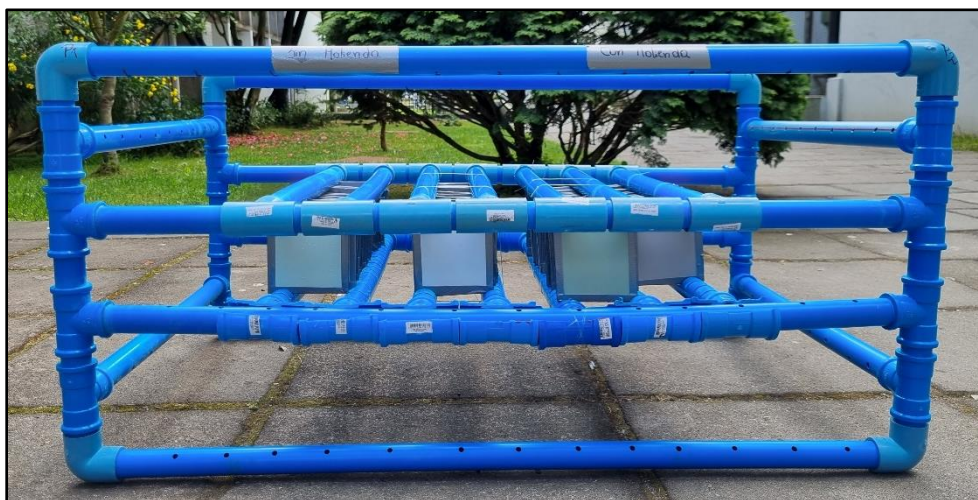


Figura 26. Bastidores con recubrimientos a evaluar. *Fuente:* elaboración propia.

El bastidor fue sumergido en una estación de monitoreo ubicada en la bahía de la ciudad de Talcahuano (ver **figura 27**), zona portuaria y sede de la segunda zona naval de Chile, ubicada en la provincia de Concepción, región del Biobío. Se consideró la evaluación del fouling de las probetas después de 1 mes, 3 meses y 6 meses de sumergido, de acuerdo con la norma ASTM D 6990-05, “Práctica estándar para evaluar resistencia a la bioincrustación y el rendimiento físico de los sistemas de revestimiento marino”.



Figura 27. Estación de monitoreo para evaluación de recubrimientos antifouling.

Fuente: elaboración propia.



6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización del aditivo.

6.1.1. Análisis SEM Aditivo antiincrustante.

En la **Figura 28** se muestra una micrografía de las tierras de diatomea natural. Se observa la morfología de la diatomea en su mayoría de forma cilíndrica lisa, las frústulas aparecen como tubos cortos con distribución de tamaño uniforme de entre 6-15 μm , con filas de poros finos alineados paralelos al eje del tubo con estructura pennatea.

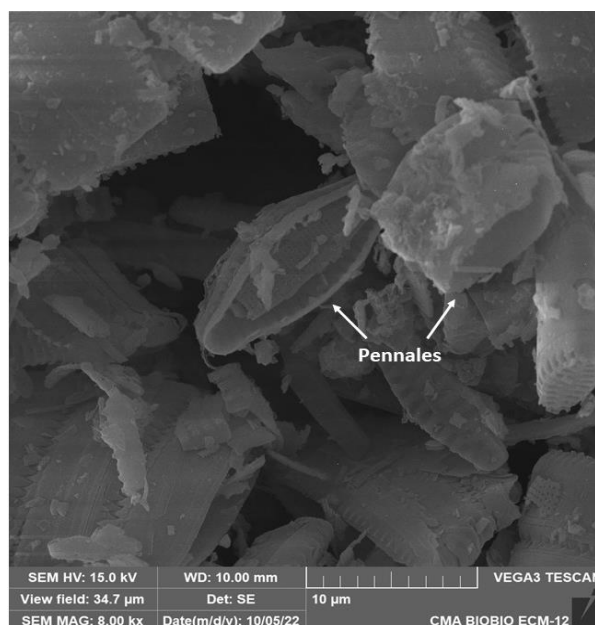


Figura 28. Micrografía SEM Tierra de Diatomeas natural.

En la **Figura 29. a)** se muestra una micrografía del aditivo antiincrustante y la escala de medición en micrómetros. Se puede apreciar que las frústulas de las diatomeas mantienen su forma cilíndrica con estructura pennatea, con la presencia de una capa superficial. Adicionalmente se efectuó un análisis EDS para comprobar la efectiva saturación con cobre de las diatomeas.

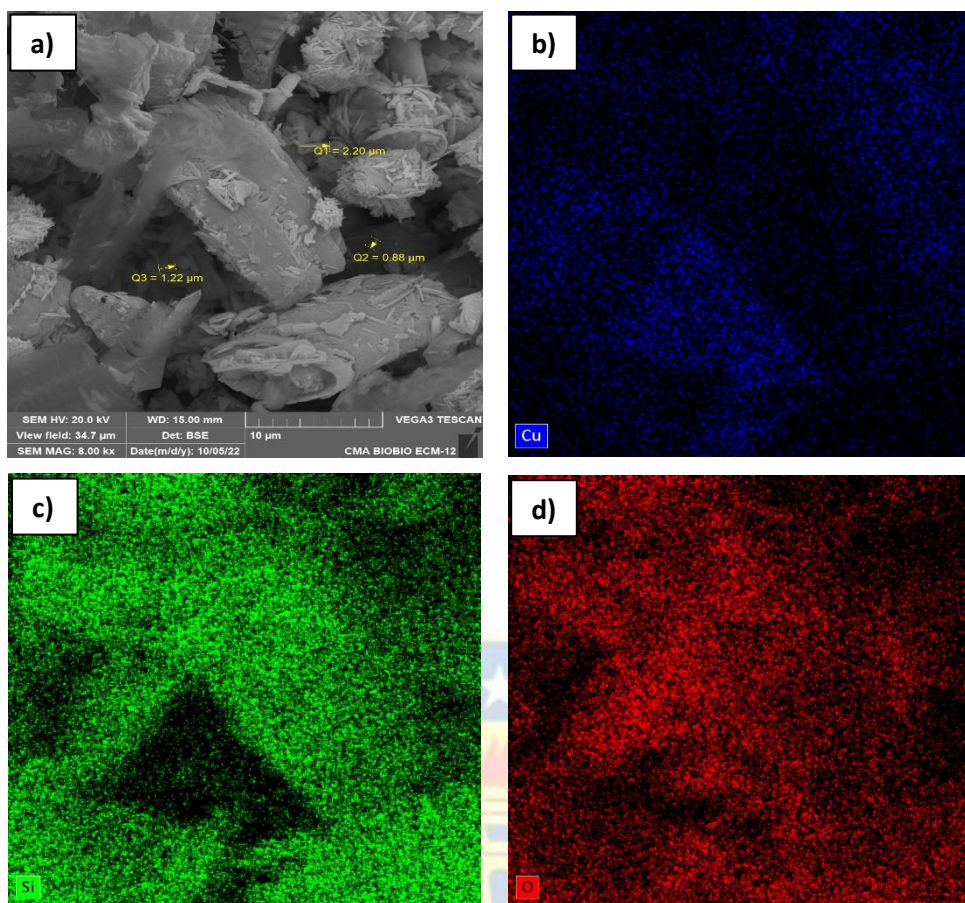


Figura 29. a) Micrografía SEM Tierra de Diatomeas soportada en cobre, b) Mapping distribución Cobre, c) Mapping distribución Silicio, d) Mapping distribución Oxígeno.

El análisis EDS, nos indica la presencia de tres elementos en mayor proporción como son el Si y O los cuales son parte principal de la composición de la diatomea, asimismo se evidencia la presencia de cobre como uno de los elementos detectados del aditivo. De igual forma se realizó un mapping superficial sobre la muestra, la **Figura 29. b)** verifica la distribución homogénea del ion cobre sobre la superficie de las diatomeas, donde se aprecia una mayor concentración de este ion en las zonas donde se encuentran las porosidades de la frústula, por lo que se puede inferir que existe una saturación de este elemento sobre ellas, el cual se distribuye a través de las porosidades de la diatomea.

La micrografía del aditivo D/NPsDCuO de la **Figura 30. a)**, muestra la disposición de conglomerados de nanopartículas de CuO. Estos cristales presentan morfología laminar, con partículas alargadas de aproximadamente $2.5\ \mu\text{m}$, forma característica de nanopartículas obtenidas a partir de sulfato de cobre[93].

La presencia de las nanopartículas sobre la superficie de la diatomea se pudo comprobar por medio del análisis EDS (ver **Figura 30. b)** donde se evidencia el contenido de cobre sobre ellas.

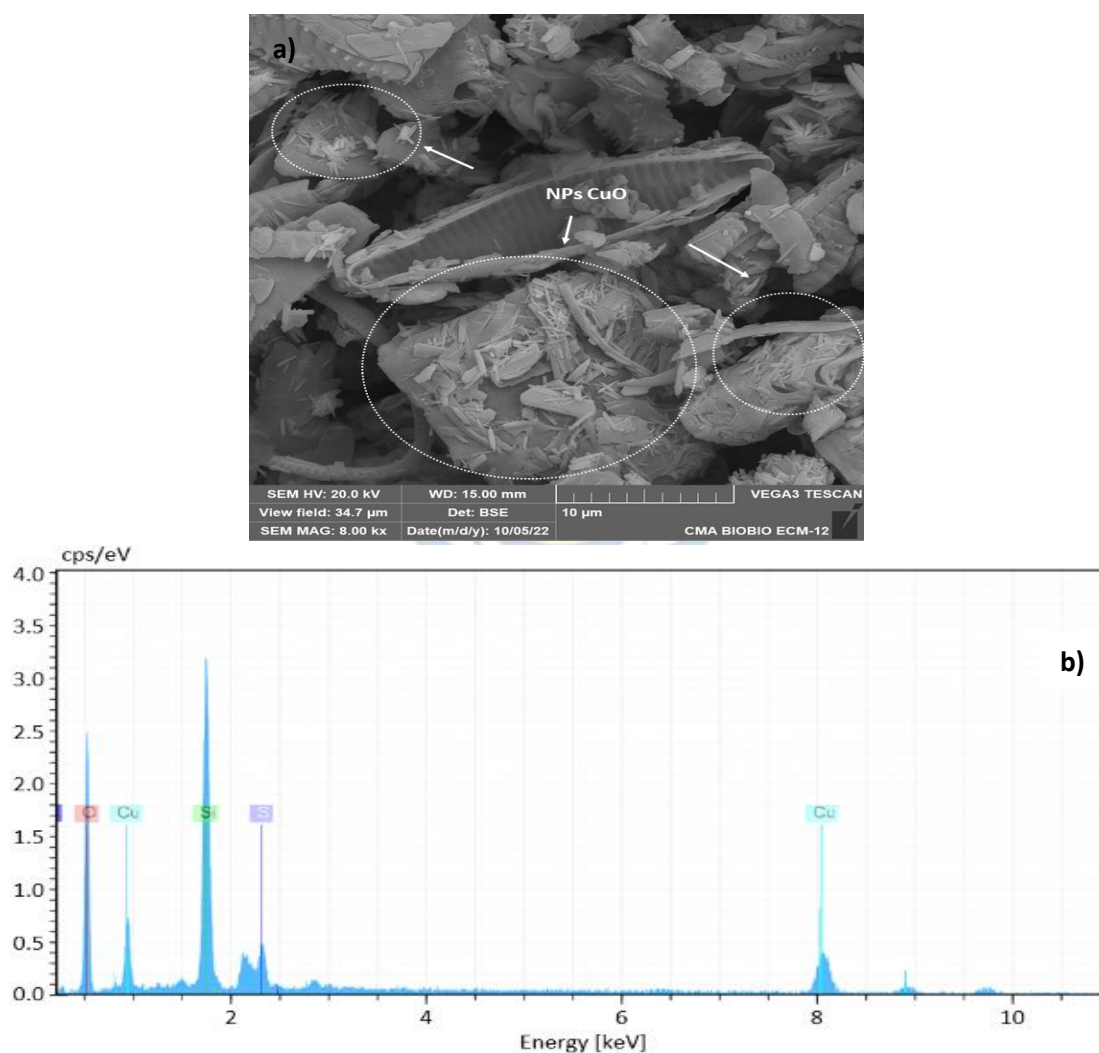


Figura 30. a) Micrografía SEM D/NpsDCuO, **b)** Análisis EDS D/NpsDCuO.

6.1.2. Espectroscopía UV-visible.

Por medio de un equipo Uv-Vis modelo UV Lambda 750 se caracterizó el aditivo con nanopartículas.

En la **Figura 31**, se muestra el espectro UV-vis de las diátomeas soportadas en nanopartículas de cobre. El espectro confirma la presencia de estas últimas, pues en la figura se observa un plasmón superficial con un valor máximo entre 570-580 nm. En la literatura se ha reportado que las nanopartículas de Cobre tienen una banda de absorción asignada a la resonancia de un plasmón superficial centrada entre 570-600 nm [94, 95], pero debido a la rápida oxidación del cobre en condiciones ambientales, es probable que las nanopartículas presenten una monocapa de óxido de cobre identificada en una banda de absorción centrada en 800 nm [96].

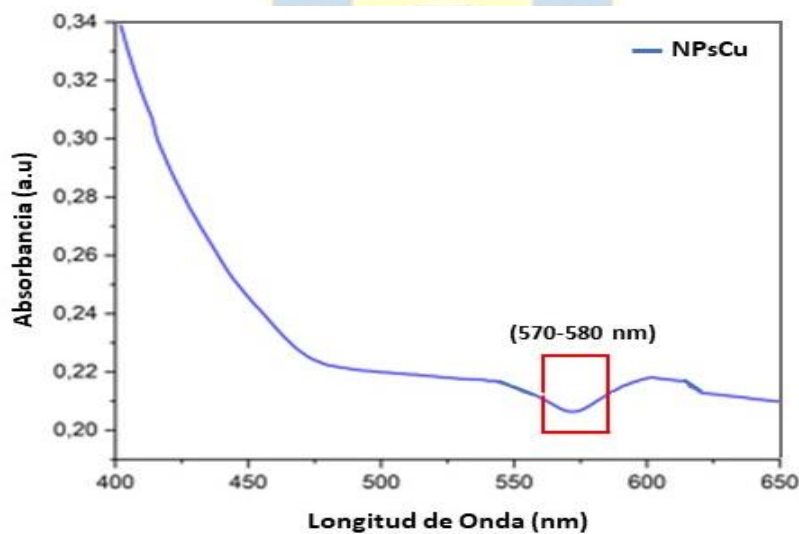


Figura 31. Espectro UV-vis D/NPsDCuO. *Fuente:* Elaboración propia.

6.1.3. Difracción de Rayos X.

El análisis de difracción de la **Figura 32**, muestra los difractogramas del ensayo DRX para tierra de diatomeas natural (D.natural), diatomeas soportadas en cobre (D+Cu²⁺) y diatomeas con nanopartículas de cobre (D/NpsDCuO.)

El patrón de DRX de las D.natural (**Figura 32. a**), muestra picos de difracción en el rango $2\theta=20-45^\circ$, el cual consiste predominantemente en cuarzo cristalino (SiO₂, PDF.98-010-0345) a $21.715^\circ(010)$, $27.593^\circ(011)$ y $41.898^\circ(111)$, Silicatos de aluminio (PDF. 98-015-2983) a $26.259^\circ(210)$, y Silicatos de calcio (PDF. 98-000-4442) a 35.326° , esto nos indica que las frústulas de las diatomeas están formadas principalmente por sílice amorfa con gangas de minerales de aluminio y calcio respectivamente [97].

Los patrones de DRX de las muestras D+Cu²⁺ (Figura 31 b) y D/NpsDCuO (**Figura 32. c**), mostraron un patrón similar al de la tierra de D. natural, además de la difracción de partículas metálicas de cobre y CuO. La muestra D+Cu²⁺ muestra un pico característico de cobre metálico (PDF. 98-005-3247) en 50.479° correspondiente al plano (002), además de señales en 38.293° , 46.259° y 52.536° , estos peak son característicos del CuO en los planos cristalinos (111), (11-2) y (020) respectivamente [98]. En el difractograma de la muestra D/NpsDCuO se observa mayor presencia de Cu, puesto que aparecen picos de otros especímenes como la cuprita (Cu₂O PDF. 98-062-8619) en $29.942^\circ(011)$, $36.889^\circ(111)$ y $42.856^\circ(002)$, y óxido de cobre (CuO₂ PDF. 98-009-6699) en 33.005° , 28.227° , 44.662° y 60.067° , correspondientes a los planos cristalinos (02-1), (020), (02-2) y (02-3) respectivamente.

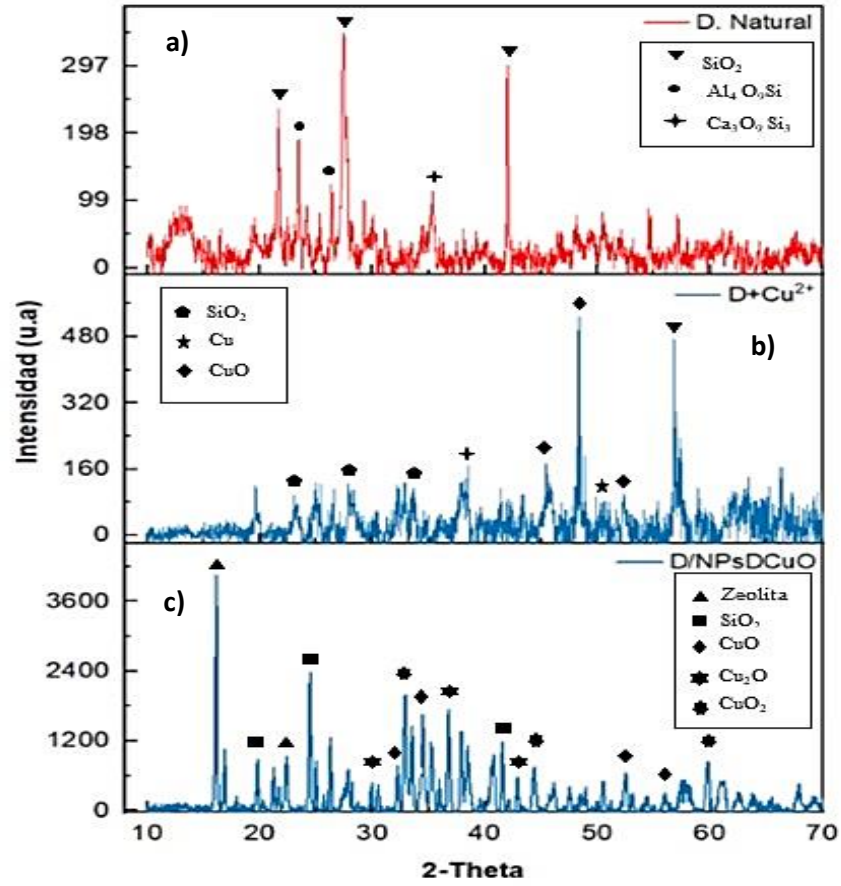


Figura 32. a) Difractograma Tierra de D. natural, b) Difractograma D+Cu²⁺ c) Difractograma D/NPsDCuO. *Fuente:* elaboración propia.

6.2. Propiedades de película.

Los resultados de las propiedades de película se estudiaron mediante el tamaño de partículas y por medio de la determinación del poder cubriente de cada recubrimiento.

El valor de tamaño de partícula óptimo es de 5 Hegman. Las formulaciones sometidas a perlas de molienda obtuvieron valores de tamaño de partículas superiores a 5 Hegman (**Figura 33. a**), mientras que los recubrimientos que no fueron sometidos a molienda obtuvieron valores por debajo de los 5 hegman (**Figura 33. b**), esto para evaluar el comportamiento antifouling del aditivo sin romper las diatomeas soportadas en cobre.

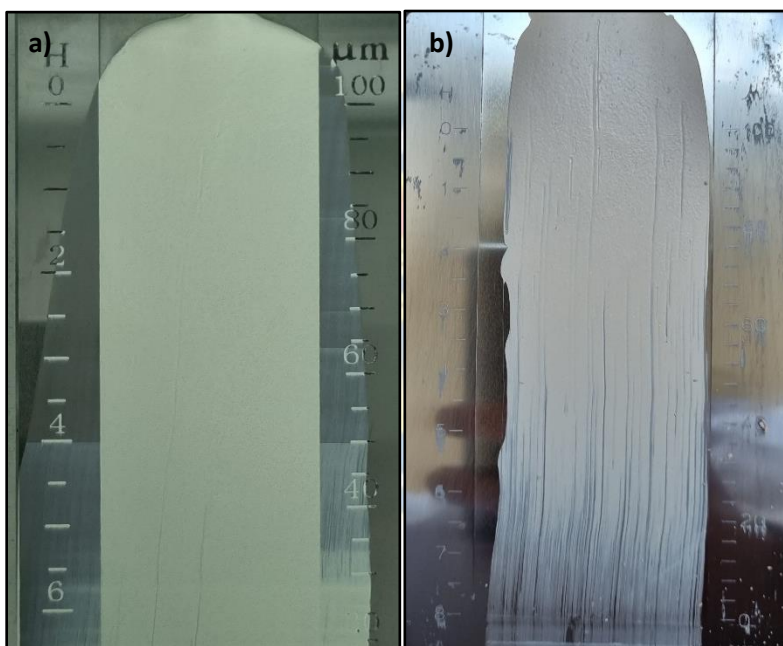


Figura 33. a) Tamaño de partículas formulación 1%DCu+t c.m, **b)** Tamaño de partículas formulación 1%DCu+T s.m. *Fuente:* elaboración propia.

Posteriormente se realizó inspección visual del poder cubriente de las formulaciones por medio de la reducción de opacidad presentada en lenetas de contraste. Todas las formulaciones con etapa de molienda mostraron un óptimo poder cubriente, proporcionando una película continua sin aglomeraciones (ver **Figura 34. a**), las formulaciones integradas con nanopartículas de CuO obtuvieron un desempeño mejorado, no obstante, estos

recubrimientos presentaron una reducción en el brillo, esto puede ser producto del aumento del porcentaje de cargas en sus respectivas formulaciones.

En el caso de los recubrimientos sin etapa de molienda, se observa una película continua con buen poder cubriente con la presencia de aglomeraciones producto de las partículas de diatomeas (ver **figura 34. b**).

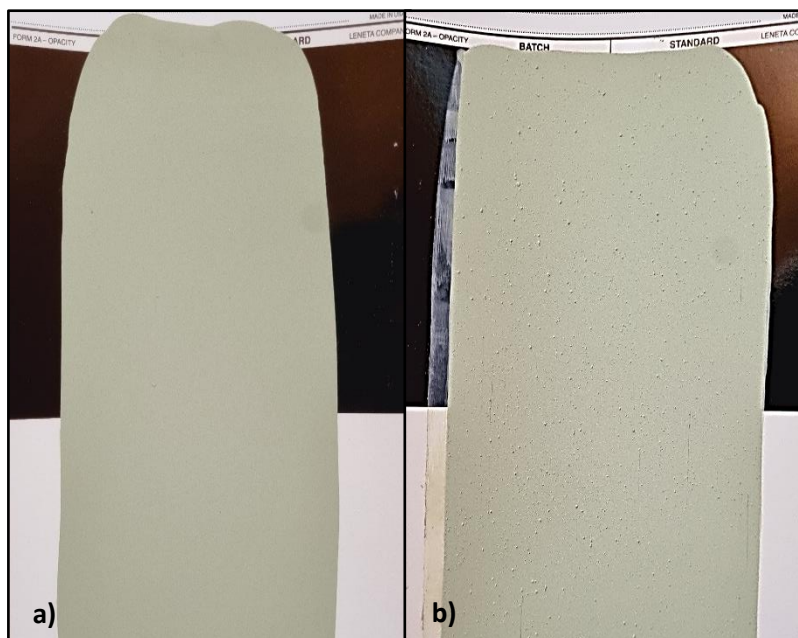


Figura 34. a) 5% NPsDCuO c.m en leneta de contraste, b) 5% NPsDCuO s.m en leneta de contraste. *Fuente:* elaboración propia.

6.2.1. Viscosidad.

Las viscosidades se muestran en la **Tabla 10**. Los recubrimientos fueron acondicionados dentro del rango de 100-125 KU, pues este es el rango óptimo de viscosidad para aplicación con pistola de presión para recubrimientos base solvente según la literatura [99].

Tabla 10.*Valores de viscosidad de cada formulación.*

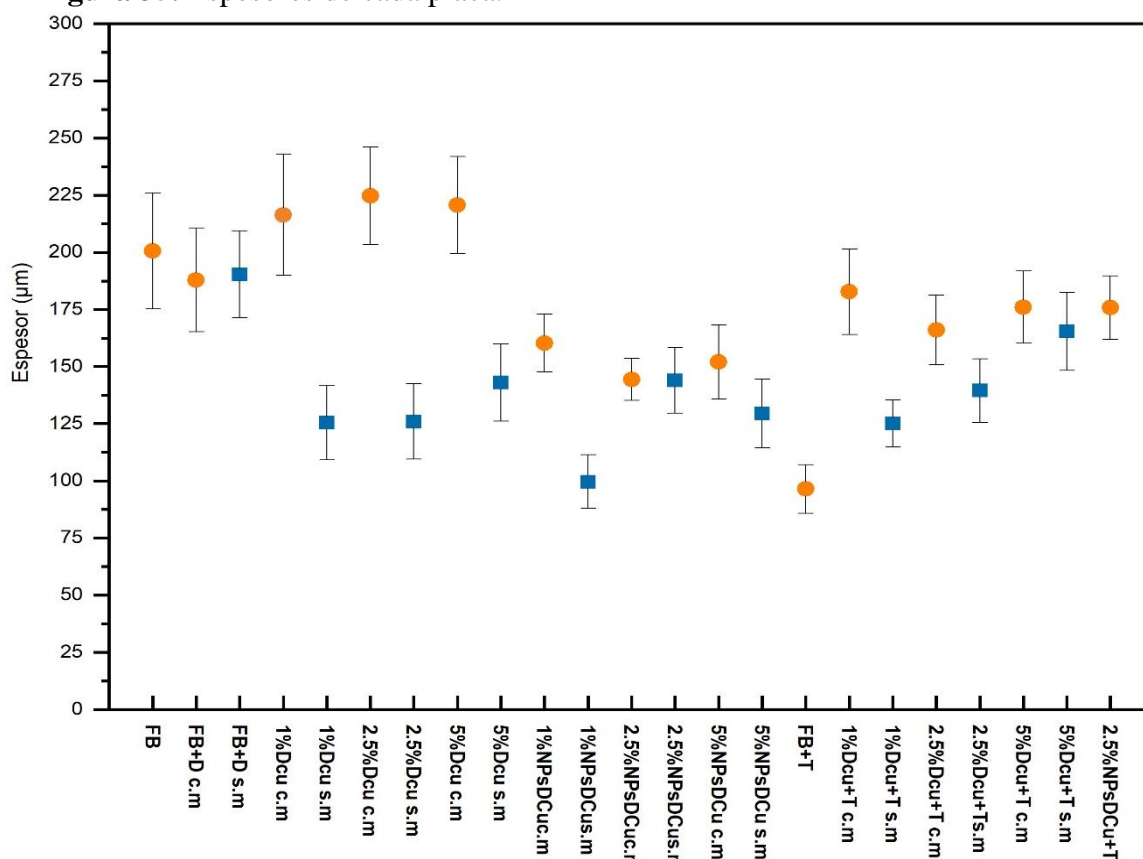
Viscosidad					
<i>Con Molienda</i>	KU	cp	<i>Sin molienda</i>	KU	Cp
Blanco	99.5	1571	FB+D	112.2	2333
FB+D	114.9	2505	FB+1%DCu	121.8	3017
FB+1%DCu	112.0	2333	FB+2.5%DCu	122	3027
FB+2.5%DCu	112.7	2368	FB+5%DCu	114.6	2495
FB+5%DCu	118.4	2746	FB+1%NPsDCu	120.1	2860
FB+1%NPsDCu	109.0	2141	FB+2.5%NPsDCu	120.0	2854
FB+2.5%NPsDCu	118.6	2732	FB+5%NPsDCu	120.2	2864
FB+5%NPsDCu	115	2515	FB+T+1%DCu	114.9	2505
FB+T	115.4	2535	FB+T+2.5%DCu	120.6	2899
FB+T+1%DCu	125.4	3346	FB+T+5%DCu	120.2	2864
FB+T+2.5%DCu	109.6	2181			
FB+T+5%DCu	118.4	2746			
FB+T+2.5%NPsDCu	118.6	2741			

Nota. Valores obtenidos después del reacondicionamiento. *Fuente:* Elaboración propia.

6.2.2. Espesor seco.

En la **Figura 35**, se observa el valor de espesor promedio de película seca para cada uno de los recubrimientos. El cual, presenta una reducción del espesor de película respecto a los 150-200 μm de espesor húmedo anteriormente medidos con peine hexagonal, esto producto a la evaporación del disolvente volátil de los recubrimientos.

Figura 35. Espesores de cada placa.



Nota. La figura muestra los espesores promedio de cada placa con su respectiva formulación.

Fuente: Elaboración propia.

6.3. Evaluación de ensayos acelerados y de exposición en terreno.

6.3.1. Después de Ciclo acelerado de Prohesión.

Terminado los ciclos acelerados de prohesión de 240 h, se evaluó con inspección visual cada probeta determinando el grado de oxidación según la norma ASTM D610-08 y el grado de formación de ampollas según la norma ASTM D714-02. Estos métodos de prueba emplean estándares de referencia fotográfica para la evaluación del grado de oxidación y formación de ampollas en pinturas sobre superficies metálicas, dependiendo del tamaño y de la distribución de estas sobre la superficie del material.

De acuerdo con el registro fotográfico terminado el ciclo de prohesión de 240 h (Anexo A.1) los resultados obtenidos fueron tabulados en las **Tablas 11, 12, 13 y 14**.

La degradación en los recubrimientos con molienda (ver **Tabla 11** y **Tabla 12**) presentan una apariencia buena en general, siendo las formulaciones con adición de nanopartículas las que obtuvieron los mejores resultados con pérdida de brillo, pero sin mostrar daños aparentes en la superficie del recubrimiento (**Figura 36**), siendo la formulación *5%NPsDCu c.m* y *2.5%NPsDCu+T c.m* las que tuvieron los mejores resultados, pues como se observa en la **Tabla 11** ambos recubrimientos poseen porcentaje de óxido menor al 0.01%, además de ausencia de ampollas en la totalidad de la superficie del recubrimiento (ver **Tabla 12**).



Figura 36. Formulaciones después de ciclo de prohesión, **a)** 1%NPsDCu c.m. **b)** 2.5%NPsDCu c.m. **c)** 5%NPsDCu c.m **d)** 2.5%NPsDCu+T c.m. *Fuente:* Elaboración propia.

Tabla 11.*Resultados grado de oxidación para formulaciones con molienda.*

<i>Formulación</i>	Grado de óxido	Porcentaje de superficie oxidada
<i>Blanco c.m</i>	10	Menor o igual a 0.01 por ciento.
<i>FB+D c.m</i>	9-P	Más del 0.01 por ciento y hasta el 0.03 por ciento.
<i>FB+1%DCu c.m</i>	9-S	Más del 0.01 por ciento y hasta el 0.03 por ciento.
<i>FB+2.5%DCu c.m</i>	9-S	Más del 0.01 por ciento y hasta el 0.03 por ciento.
<i>FB+5%DCu c.m</i>	9-S	Más del 0.01 por ciento y hasta el 0.03 por ciento.
<i>FB+1%NPsDCu c.m</i>	10	Menor o igual a 0.01 por ciento.
<i>FB+2.5%NPsDCu c.m</i>	10	Menor o igual a 0.01 por ciento.
<i>FB+5%NPsDCu c.m</i>	10	Menor o igual a 0.01 por ciento.
<i>FB+T</i>	4-S	Más de 3.0 por ciento y hasta 16.0 por ciento.
<i>FB+1%DCu+T c.m</i>	9-S	Más del 0.01 por ciento y hasta el 0.03 por ciento.
<i>FB+2.5%DCu+T c.m</i>	8-S	Más de 0.03 por ciento y hasta 0.1 por ciento.
<i>FB+5%DCu +T c.m</i>	5-G	Más del 1.0 por ciento y hasta el 3.0 por ciento.
<i>FB+2.5%NPsDCu+T c.m</i>	10	Menor a igual a 0.01 por ciento.

Nota. Tipos de distribución de óxido, S: Oxidación puntual; G: Oxidación general; P: Oxidación puntual (Mota individuales). *Fuente:* Elaboración propia.

Tabla 12.*Resultados grado de ampollamiento para formulaciones con molienda.*

<i>Formulación</i>	Grado de ampollamiento	Distribución
<i>Blanco c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.
<i>FB+D c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.
<i>FB+1%DCu c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.
<i>FB+2.5%DCu c.m</i>	9-F	Pocos.

<i>FB+5%DCu c.m</i>	9-F	Pocos.
<i>FB+1%NPsDCu c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.
<i>FB+2.5%NPsDCu c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.
<i>FB+5%NPsDCu c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.
<i>FB+T</i>	6-MD	Densidad media.
<i>FB+1%DCu+T c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.
<i>FB+2.5%DCu+T c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.
<i>FB+5%DCu +T c.m</i>	9-F	Pocos.
<i>FB+2.5%NPsDCu+T c.m</i>	10	Ausencia de ampollas.

Nota. Clasificación distribución blistering, D: Denso; MD: Medio denso; F: Pocos. *Fuente:*

Elaboración propia.

La degradación en los recubrimientos sin molienda (ver **Tabla 13** y **Tabla 14**) es mayor en comparación a las formulaciones con proceso de molienda, algunas probetas tales como, las formulaciones *FB+2.5%Dcu s.m*, *FB+5%DCu+T s.m* mostraban claros daños en la película con alto grado de oxidación y formación de ampollas, posiblemente por fenómenos difusivos en la interfase metal-recubrimiento debido a la penetración del agente agresivo, perdiendo el grado del efecto barrera [100].

El mejor resultado lo obtuvo la formulación *FB+D s.m*, con grado de oxidación puntual con bajo porcentaje superficial (ver **Tabla 13**), y con grado de ampollamiento reducido como se representa en la **Tabla 14**. No obstante, estos resultados son mucho menores a los obtenidos en los sistemas con proceso de molienda, probablemente por la mala dispersión de las cargas, las que interfieren en la interacción matriz-partículas, reduciendo la compactación del recubrimiento, y por tanto sus propiedades de barrera.

Tabla 13.*Resultados grado de oxidación para formulaciones sin molienda.*

<i>Formulación</i>	Grado de óxido	Porcentaje de superficie oxidada
<i>FB+D s.m</i>	9-S	Más del 0.01 por ciento y hasta el 0.03 por ciento.
<i>FB+1%DCu s.m</i>	7-P	Más del 0.1 por ciento y hasta 0.3 por ciento.
<i>FB+2.5%DCu s.m</i>	1-P	Superior al 33.0 por ciento y hasta 50.0 por ciento.
<i>FB+5%DCu s.m</i>	7-P	Más del 0.1 por ciento y hasta el 0.3 por ciento.
<i>FB+1%NPsDCu s.m</i>	8-G	Más de 0.03 por ciento y hasta 0.1 por ciento.
<i>FB+2.5%NPsDCu s.m</i>	6-G	Más del 0.3 por ciento y hasta el 1.0 por ciento.
<i>FB+5%NPsDCu s.m</i>	8-G	Más de 0.03 por ciento y hasta 0.1 por ciento.
<i>FB+1%DCu+T s.m</i>	5-S	Más 1.0 por ciento y hasta el 3.0 por ciento
<i>FB+2.5%DCu+T s.m</i>	2-S	Superior al 16.0 por ciento y hasta 33.0 por ciento.
<i>FB+5%DCu +T s.m</i>	2-S	Superior al 16.0 por ciento y hasta 33.0 por ciento.

Nota. Tipos de distribución de óxido, S: Oxidación puntual; G: Oxidación general; P: Oxidación puntual (Mota individuales). *Fuente:* Elaboración propia.

Tabla 14.*Resultados grado de ampollamiento para formulaciones sin molienda.*

<i>Formulación</i>	Grado de ampollamiento	Distribución
<i>FB+D s.m</i>	6-F	Pocos.
<i>FB+1%DCu s.m</i>	6-F	Pocos.
<i>FB+2.5%DCu s.m</i>	4-MD	Medio denso.
<i>FB+5%DCu s.m</i>	6-F	Pocos.
<i>FB+1%NPsDCu s.m</i>	8-F	Pocos.
<i>FB+2.5%NPsDCu s.m</i>	6-F	Pocos.

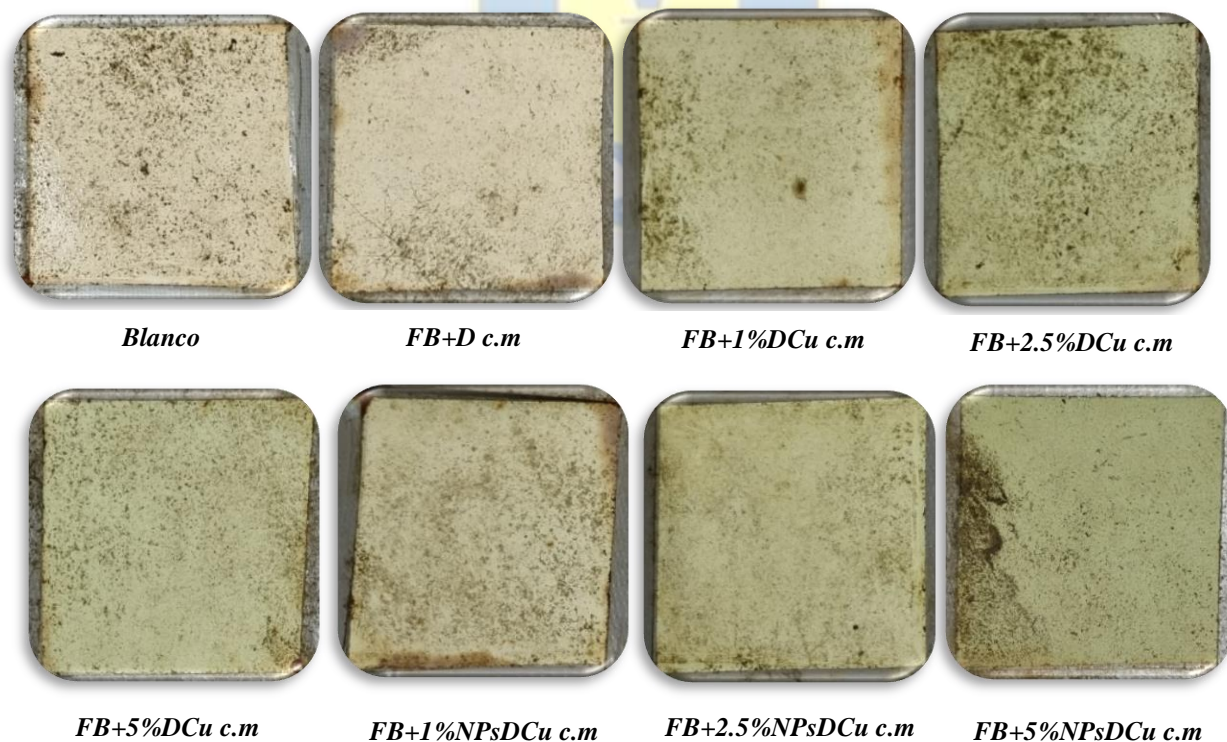
<i>FB+5%NPsDCu s.m</i>	8-F	Pocos.
<i>FB+1%DCu+T s.m</i>	6-F	Pocos.
<i>FB+2.5%DCu+T s.m</i>	6-MD	Medio denso.
<i>FB+5%DCu +T s.m</i>	6-MD	Medio denso.

Nota. Clasificación distribución blistering, D: Denso; MD: Medio denso; F: Pocos. *Fuente:* Elaboración propia.

6.3.2. Después de ensayos de campo.

En la **Figura 37**, se aprecian las probetas luego de 47 días de inmersión en la bahía de Talcahuano. La evaluación de la resistencia a la bioincrustación y el rendimiento físico de las probetas sumergidas se determinó según los parámetros de la norma ASTM D6990-20 y ASTM-D3623-78a.

Figura 37. Probetas después de exposición en terreno.





FB+T c.m



FB+1%DCu+T c.m



FB+2.5%DCu+T c.m



FB+5%DCu+T c.m



*FB+2.5%NP sDCu+T
c.m*



FB+D s.m



FB+1%DCu s.m



FB+2-5%DCu s.m



FB+5%DCu s.m



FB+1%NP sDCu s.m



FB+2.5%NP sDCu s.m



FB+5%NP sDCu s.m



FB+1%DCu+T s.m



FB+2.5%DCu+T s.m



FB+5%DCu+T s.m

La norma nos otorga una calificación para evaluar la resistencia a la incrustación del sistema, siendo 100 la calificación óptima. Como se observa en la **Figura 37**, las probetas no evidenciaron la presencia de incrustaciones incipientes, solo es posible observar una fina capa de limo biológico, por lo que la norma nos indica que se le otorga la calificación máxima de 100. Sin embargo, no es posible afirmar que la resistencia al ensuciamiento de los recubrimientos es máxima, pues es posible que el tiempo de inmersión no fue el suficiente para evidenciar la presencia de macroincrustaciones, cabe recordar que inicialmente la biopelícula es formada por colonias de bacterias que actúan como zonas activas para el asentamiento de macroalgas, percebes, moluscos etc, el que puede ocurrir después de meses de inmersión.

La tasa de ensuciamiento para los sistemas con molienda posee porcentaje reducidos, con valores inferiores al 35% de ensuciamiento superficial. De los resultados de la **Tabla 15**, es fácil notar que la adición del aditivo saturado con iones Cu^{2+} reduce la tasa de ensuciamiento con respecto a la formulación blanco. Así mismo, la adición de nanopartículas de cobre mejora aún más el efecto antifouling en las formulaciones, posiblemente por el aumento de la concentración y mayor distribución de iones cobre Cu^{2+} sobre la película del recubrimiento, evitando de mejor manera el asentamiento de la bioincrustación incipiente.

La formulación *FB+5%Dcu+T c.m*, fue la que alcanzó el mejor resultado con una distribución de ensuciamiento del 5%, posiblemente por el aumento de la concentración de iones Cu^{2+} y producto de la adición de tanino como inhibidor de corrosión, teniendo en cuenta que la biocorrosión está directamente ligada al biofouling, tal como se describió en el apartado 4.3.

Las probetas con molienda exhibían un buen desempeño en su condición físicas y en la tasa de ensuciamiento (ver **Tabla 15**), con porcentaje de blistering, agrietamiento y

productos de corrosión reducidos sobre la superficie de las probetas, siendo la formulación *FB+5%NPsDCu c.m* la que obtuvo los mejores resultados. Es por esto, que se puede inferir que posiblemente las formulaciones con molienda presenten mejores propiedades anticorrosivas y de barrera, siendo las formulaciones con adición de nanopartículas al igual que en el caso del ciclo de Prohesión las que presentaron los mejores resultados.

Tabla 15.

Resultados índices de ensuciamiento y condición física para formulaciones con molienda.

<i>Formulación</i>	Ensuciamiento			Condición física		
	<i>Tipo</i>	<i>Porcentaje</i>	FR	<i>Tipo</i>	<i>Porcentaje</i>	AF
<i>Blanco c.m</i>	Limo.	25%	100	Agrietamiento.	15%	85
<i>FB+D c.m</i>	Limo.	15%	100	Corrosión. Blistering.	5% 5%	90
<i>FB+1%DCu c.m</i>	Limo.	15%	100	Agrietamiento.	5%	95
<i>FB+2.5%DCu c.m</i>	Limo.	20%	100	Agrietamiento.	5%	95
<i>FB+5%DCu c.m</i>	Limo.	15%	100	Agrietamiento.	5%	95
<i>FB+1%NPsDCu c.m</i>	Limo.	10%	100	Indeterminado.	--	100
<i>FB+2.5%NPsDCu c.m</i>	Limo.	10%	100	Indeterminado.	--	100
<i>FB+5%NPsDCu c.m</i>	Limo.	15%	100	Indeterminado.	--	100
<i>FB+T</i>	Limo.	35%	100	Blistering. Agrietamiento.	40% 10%	50
<i>FB+1%DCu+T c.m</i>	Limo.	10%	100	Blistering. Agrietamiento.	20% 5%	75
<i>FB+2.5%DCu+T c.m</i>	Limo.	15%	100	Blistering. Agrietamiento.	20% 5%	75
<i>FB+5%DCu +T c.m</i>	Limo.	5%	100	Blistering. Agrietamiento.	25% 5%	70

<i>FB+2.5%NPsDCu+T c.m</i>	Limo.	15%	100	Indeterminado	--	100
----------------------------	-------	-----	-----	---------------	----	-----

Nota. Leyendas -FR (Índice de ensuciamiento), - AF (Índice condición física formulación antifouling. *Fuente:* Elaboración propia.

Las probetas sin molienda exhibían un mayor deterioro en su condición física con mayor porcentaje de blistering, agrietamiento y productos de corrosión sobre la superficie de las probetas (**Tabla 16**), en comparación a los sistemas con proceso de molienda, tal como ocurrió con las probetas expuestas a ciclo acelerado de Prohesión, siendo la formulación *FB+D s.m* la que obtuvo los peores resultados.

Al igual que para los sistemas con molienda, la adición del aditivo antifouling redujo el porcentaje de ensuciamiento superficial de las probetas en comparación a la formulación blanco (ver **Tabla 16**), siendo la formulación *FB+5%DCu+T s.m* la que obtuvo el mejor resultado.

Tabla 16.

Resultados índices de ensuciamiento y condición física para formulaciones sin molienda.

<i>Formulación</i>	Ensuciamiento			Condición física		
	<i>Tipo</i>	<i>Porcentaje</i>	FR	<i>Tipo</i>	<i>Porcentaje</i>	AF
<i>FB+D s.m</i>	Limo.	10%	100	Corrosión. Blistering.	5% 50%	45
<i>FB+1%DCu s.m</i>	Limo.	15%	100	Corrosión. Agrietamiento. Blistering.	5% 5% 3%	87
<i>FB+2.5%DCu s.m</i>	Limo.	10%	100	Corrosión. Agrietamiento. Blistering	8% 5% 8%	79
<i>FB+5%DCu s.m</i>	Limo.	15%	100	Blistering.	20%	80

<i>FB+1%NPsDCu s.m</i>	Limo.	10%	100	Blistering.	15%	85
<i>FB+2.5%NPsDCu s.m</i>	Limo.	20%	100	Blistering.	10%	90
<i>FB+5%NPsDCu s.m</i>	Limo.	10%	100	Corrosión. Blistering.	5% 5%	90
<i>FB+1%DCu+T s.m</i>	Limo.	20%	100	Blistering. Agrietamiento.	20% 5%	75
<i>FB+2.5%DCu+T s.m</i>	Limo.	10%	100	Blistering. Agrietamiento.	40% 5%	55
<i>FB+5%DCu +T s.m</i>	Limo.	5%	100	Blistering. Agrietamiento.	40% 5%	55

Nota. Leyendas -FR (Índice de ensuciamiento), - AF (Índice condición física formulación antifouling.) *Fuente:* Elaboración propia.

6.4. Propiedades mecánicas.

6.4.1. Adherencia.

La evaluación de adherencia de cada formulación fue realizada por medio de un ensayo de tracción a una tasa de 1.0 MPa/s utilizando el PosiTest AT, con dollys de aluminio con un diámetro de 20 mm (**Figura 38**), de acuerdo con la norma ASTM D4541, para esto, se realizó el ensayo por triplicado para cada una de las formulaciones a tiempo 0hr, después de sumergir y 240 hr expuestas al ciclo de intemperismo. Los resultados promedios obtenidos en cada ensayo se encuentran tabulados en la **Tabla 17**, adicionalmente en la **Figura 39** se presentan los datos para una mejor comprensión.

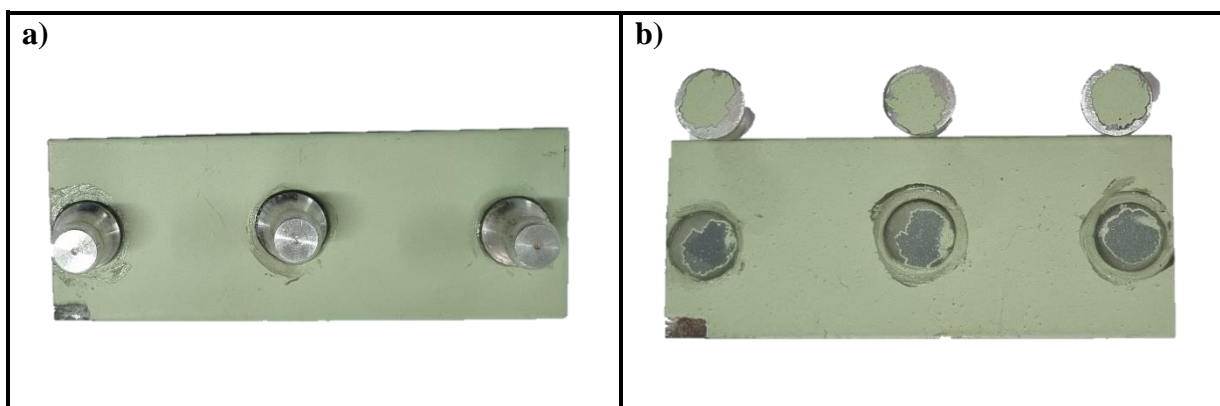


Figura 38. a) Dolls sobre placa a evaluar, antes del ensayo de adherencia, b) Superficie de sustrato y dolls luego del ensayo de adherencia. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 17.

Resultados ensayos de adherencia en MPa.

<i>Con molinda</i>	0h	Sumergido	240h	<i>Sin molienda</i>	0h	Sumergido	240h
Blanco	3.53	2.57	1.79	FB+D	3.57	1	2.17
FB+D	3.35	3.07	2.13	1%DCu	2.46	1.15	3.18
1%DCu	3.09	0.72	3.06	2.5%DCu	2.38	1.17	2.73
2.5%DCu	4.07	1.52	2.48	5%DCu	2.82	0.96	2.48
5%DCu	4.15	1.67	3.0	1%NPsDCu	1.94	1.38	4.02
1%NPsDCu	5.49	2.44	3.2	2.5%NPsDCu	2.56	0.99	2.77
2.5%NPsDCu	5.79	1.29	2.68	5%NPsDCu	1.53	2.49	2.99
5%NPsDCu	3.96	2.69	1.7	1%DCu+T	2.25	1.17	2.95
FB+T	5	0.76	1.95	2.5%DCu+T	3	0.93	1.74
1%DCu+T	4.69	2.79	2.045	5%DCu+T	2.43	1.47	1.95
2.5%DCu+T	1.97	2.073	3.18				

5%DCu+T	2.11	0.68	1.28
2.5%NPsDCu+T	2.78	1.38	2.35

Nota. La tabla muestra valores promedios en MPa para cada sustrato. *Fuente:* Elaboración propia.

De la **Tabla 17** es fácil notar que, en la mayoría de los casos a 0 h los valores de carga de ruptura son mayores en las formulaciones con etapa de molienda, esto puede atribuirse a la película no continúa generada en las formulaciones sin molienda producto de aglomeraciones de diatomeas y taninos, los cuales inducen tensiones de compresión y tracción al sustrato.

De la **figura 39** podemos notar que la adición de nanopartículas de Cobre en la formulación a 0 h aumentó la resistencia a la adhesión del recubrimiento, alcanzando valores de 5.49 MPa en la formulación de *1%NPsDCu c.m* y 5.79 MPa en el caso de *2.5%NPsDCu c.m*, no obstante, la fuerza de adhesión disminuyó bruscamente a 3.96 MPa para el caso de 5% en peso de nanopartículas. Esto se repite en el caso sin molienda donde hubo una disminución de 2.56 a 1.53 MPa cuando la cantidad de adición es de 5% en peso. Esto coincide con la literatura en donde nos indica que puede existir una correlación en las interacciones químicas entre los grupos nanopolares y los sustratos [101], obteniendo valores de adherencia mejorados cercanos al 2.5% en peso de nanopartículas.

Adicionalmente, se puede evidenciar en la **Figura 39** que existe un decrecimiento del valor de carga de ruptura después sumergir las formulaciones y luego de la exposición al ciclo de Prohesión, esto puede indicarnos una degradación de los recubrimientos posiblemente por la aglomeración de las nanopartículas y la presencia de óxidos. Los peores rendimientos los obtuvieron las formulaciones de *5%DCu+T* con 1.28 MPa y *1%DCu c.m* con 0.72 MPa, después del ciclo de prohesión y de sumergido respectivamente.

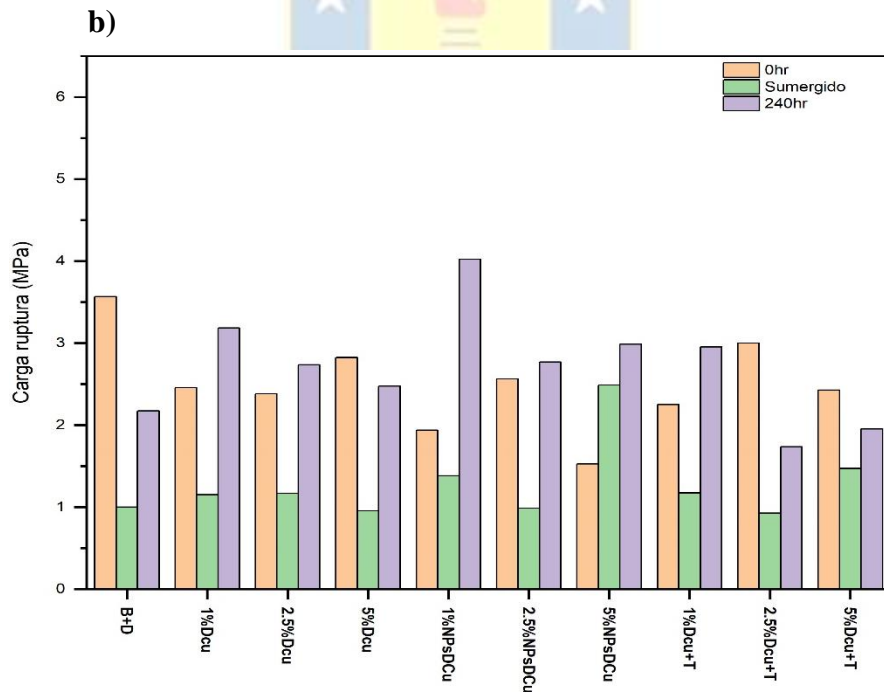
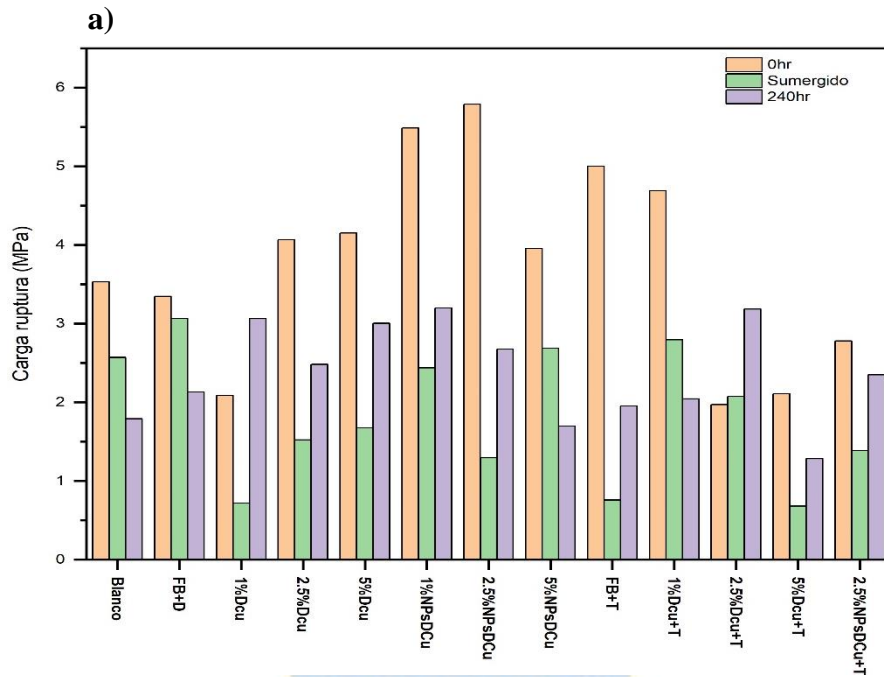


Figura 39. a) Resultados ensayo de adherencia con molienda. **b)** Resultados ensayo de adherencia sin molienda. *Fuente:* elaboración propia.

6.4.2. Ensayo de embutición.

El ensayo de embutición se realiza por medio de una máquina de embutición manual BYK-Gardner con registro digital de deformación a una resolución de 0.01 mm, tal como lo establece la norma ISO-1520.

En la **Tabla 18** se registran los resultados promedios de deformación para cada una de las formulaciones a 0h, luego de 240 h (ciclo prohesión) y después de sumergido. Cada uno de los ensayos se efectuaron por duplicado hasta la rotura de la capa de recubrimiento (**Figura 40**).

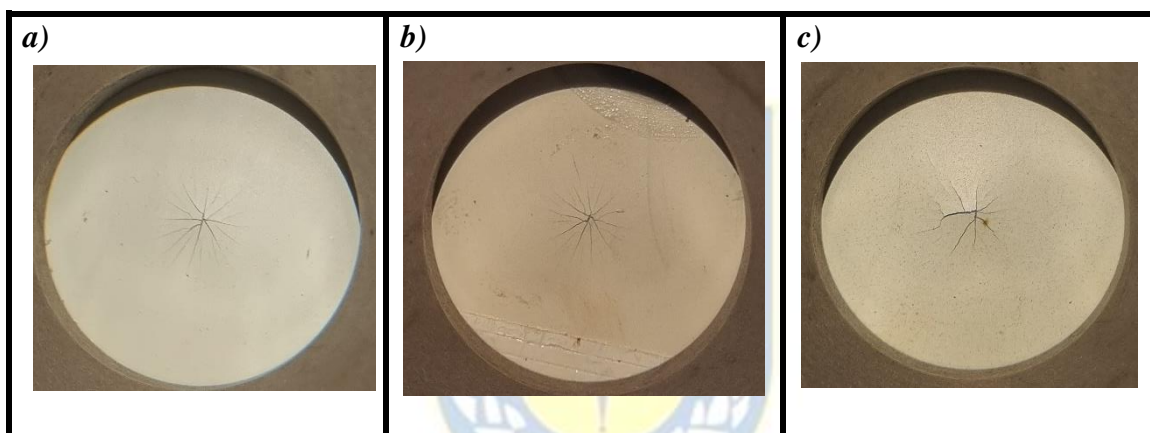


Figura 40. a) Ensayo de embutición 1%DCu 0h. b) Ensayo de embutición 1%DCu 240h. c) Ensayo de embutición 1%DCu sumergido. *Fuente:* Elaboración propia.

Como se puede observar en la **Tabla 18** a tiempo 0hr la adición de diatomeas soportadas con Cu^{2+} y taninos a la formulación tanto con molienda, como sin molienda admite una mayor deformación antes de presentar agrietamiento, siendo la formulación %5DCu+T s.m la que tuvo el mejor comportamiento, sin embargo, ninguna de las formulaciones presenta un valor óptimo de deformación antes de la fractura, esto puede atribuirse a la baja resistencia al impacto y tenacidad de la resina epóxica [102], además del porcentaje de cargas de cada formulación.

Así mismo, se puede notar que el aumento del porcentaje de nanopartículas en la formulación disminuye la elasticidad del recubrimiento. La aglomeración de nanopartículas puede actuar como puntos activos para la propagación de microfisuras y otros defectos internos que conducirán a la generación de grietas y microfisuras [103].

Posterior a la exposición al ciclo acelerado y exposición de campo, las probetas redujeron su valor de deformación antes de la fractura (ver **Tabla 18**), siendo las formulaciones *1%DCu+T s.m* y *1% DCu s.m* respectivamente, las que obtuvieron los peores resultados. Posiblemente producto de la presencia de puntos de corrosión y ampollamiento, los cuales interfieren en la adherencia sustrato-recubrimiento, además de reducir la deformación plástica del sustrato, reduciendo el anclaje efectivo y provocando fallas prematuras en las secciones.

Tabla 18.

Resultados ensayos de embutición.

	Deformación (mm)				Deformación (mm)		
	0h	240h	Sumergido		0h	240h	Sumergido
<i>Con molinda</i>				<i>Sin molienda</i>			
Blanco	2.8	2.21	1.915	FB+D	2.91	2.01	1.77
FB+D	2.98	1.84	2.015	1%DCu	3.15	1.93	1.48
1%DCu	2.82	1.92	1.65	2.5%DCu	3.35	2.06	1.9
2.5%DCu	2.86	2.03	1.9	5%DCu	2.91	1.93	1.75
5%DCu	2.91	1.85	1.94	1%NPsDCu	3.01	2.2	1.88
1%NPsDCu	2.72	1.94	2.01	2.5%NPsDCu	3.17	2.1	1.73
2.5%NPsDCu	2.70	2.02	1.75	5%NPsDCu	3.09	2.02	2.07
5%NPsDCu	2.67	2.01	1.96	1%DCu+T	3.7	1.82	1.98

FB+T	2.82	2.05	2	2.5%DCu+T	3.93	2.08	2.055
1%DCu+T	2.91	2.07	1.94	5%DCu+T	4	2.3	1.82
2.5%DCu+T	2.85	1.82	1.7				
5%DCu+T	2.93	1.99	1.69				
2.5%NP5DCu+T	3.04	1.97	1.9				

Fuente: Elaboración propia.

6.5. Propiedades electroquímicas.

6.5.1. Ensayo EIS.

Se realizaron ensayos de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) por duplicado a cada una de las 23 formulaciones, con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico de los recubrimientos para la protección de estructuras metálicas. Esta técnica es ampliamente utilizada, pues por medio de los fenómenos eléctricos (resistencia, capacitancia, inductancia, etc.) y de transferencia de masa que ocurren en el recubrimiento es posible crear un circuito equivalente, el que sirve de modelo para apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica en función de la frecuencia, y así poder analizar el comportamiento corrosivo del recubrimiento [88]. Este ensayo permitió la obtención de los diagramas de Bode, Bode ángulo y Nyquist a tiempo 0 h, 240 h y luego de inmersión, para cada probeta.

En la literatura es posible encontrar gran variedad de circuitos equivalentes (CE) que se pueden ajustar a las características del sistema. Los circuitos equivalentes que mejor describen el comportamiento de los sistemas a 0 h, luego de la exposición de las probetas a agua de mar y después del ciclo de prohesión fueron:

- Circuito de Randles [104], este circuito equivalente es el sugerido para recubrimientos orgánicos nuevos o sin grado de deterioro expuestos a ensayos de EIS a temperatura ambiente. En la **Figura 41** se puede observar el circuito equivalente y sus componentes. R_s corresponde a una resistencia interfacial entre el electrodo de trabajo y de referencia, CPE un elemento de fase constante, R_p que evalúa la resistencia del poro y un elemento difusivo representado por un elemento de Warburg. El uso de elementos CPE en recubrimientos orgánicos permite que el circuito equivalente sea más aproximado, puesto que representan procesos de transferencia de carga y difusión de masa que dependen del área real expuesta al medio, que difiere del área nominal producto de la rugosidad del recubrimiento [105].

La ausencia de dos constantes de tiempo se puede interpretar como la nula interacción entre el electrolito y el sustrato, lo que representa un eficiente recubrimiento protector [106]. Sin embargo, la exposición continua a agua, iones y oxígeno puede generar la formación de sitios de corrosión electroquímica en la interfase.

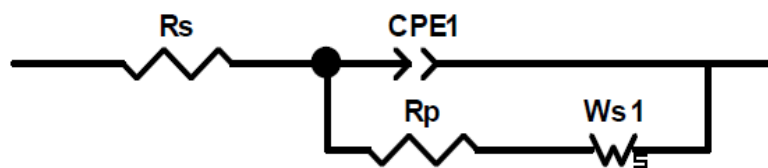


Figura 41. Circuito de Randles. *Fuente:* Elaboración propia.

- Circuito de Haruyama sin elemento de warburg [104], este circuito equivalente es usado para un metal que se corroe y que está recubierto con una película polimérica no conductora que presenta discontinuidades [107]. En la **Figura 42** se representa el

diagrama del CE y sus componentes. R_s representa la resistencia del electrolito, C_p la capacitancia del recubrimiento, R_p la resistencia del poro asociada a la película de recubrimiento, C_{dl} capacitancia de doble capa y R_c resistencia de transferencia de carga, ambas asociadas al contacto metal-electrolito. Para compensar los efectos de la heterogeneidad de la capa y la no idealidad de las capacitancias se hizo uso de los elementos de fase constante (CPE).

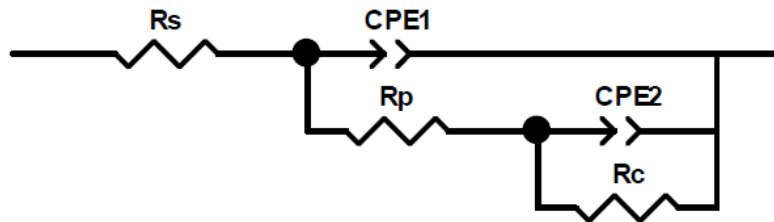


Figura 42. Circuito de Haruyama sin elemento de warburg. *Fuente:* Elaboración propia.

El diagrama de Bode permite obtener los módulos de impedancia, el valor de dicho modulo a 0.1 Hz de frecuencia nos permite conocer si la capa posee o no una acción anticorrosiva, Lee y colaboradores definieron rangos en donde nos indica los valores para una buena, intermedia y pobre resistencia a la corrosión (**Figura 43**) [108]

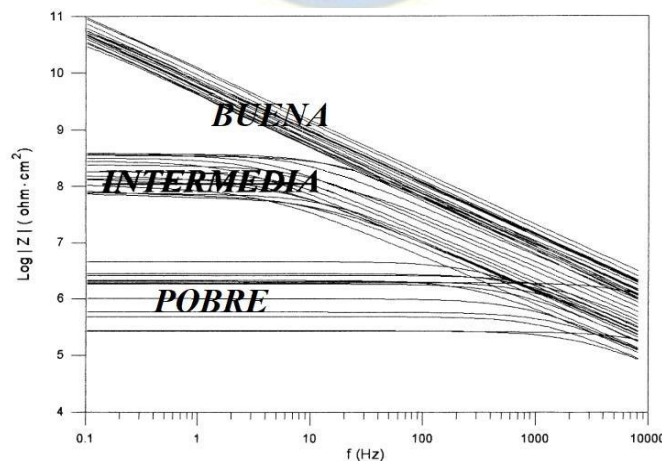


Figura 43. Diagrama de Bode que indica curvas con buena, intermedia y pobre resistencia a la corrosión. *Fuente:* C. Lee, F. Mansfeld, (1998).

Los resultados del módulo de impedancia a 0 h, 240 h y después de sumergido de cada formulación se encuentran tabulados en las Tablas 19 y 20, de la misma forma en las **Figuras 44 y 45** se resumen su representación gráfica.

De la **figura 44. a)** se puede establecer que todas las formulaciones a 0 h con molienda tienen un módulo de impedancia superior a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo que según la literatura los recubrimientos poseen una protección contra la corrosión para el acero [109]. Es fácil notar que la adición de nanopartículas a la formulación genera un aumento en las propiedades de barrera (ver **Tabla 19**), siendo la concentración *1%NPsDCu c.m* la que obtuvo mejores resultados alcanzando un módulo de impedancia de $1.383 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, posiblemente producto de la distribución de las nanopartículas sobre las porosidades del recubrimiento reduciendo significativamente la permeabilidad del medio corrosivo, mejorando su efecto barrera y protección contra corrosión del sustrato.

Como se observa en la **Figura 44**, los valores de impedancia disminuyeron notablemente luego de la exposición de las probetas al ensayo de Prohesión y después de sumergido en el mar, esto se puede corroborar con la inspección visual realizada en el apartado 6.3, donde es fácil visualizar la presencia de productos de corrosión y deterioro en la película, probablemente producto del ingreso del medio corrosivo a través del recubrimiento el que trata de reaccionar con el metal, siendo la formulación *FB+D c.m* la que obtuvo peores resultados, disminuyendo su módulo en aproximadamente cuatro ordenes de magnitud luego del ensayo de Prohesión, obteniendo un valor de $2.977 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para las probetas después de inmersión la formulación *B+T* fue la que obtuvo los peores resultados reduciendo su módulo de impedancia a un valor de $7.918 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Los mejores resultados lo obtuvieron la formulación *2.5%NPsDCu+T c.m* después del ciclo de prohesión con una reducción aproximada del 8% respecto a las 0 h, alcanzando

un valor de impedancia de $9.459 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Después de inmersión el mejor comportamiento lo obtuvo la formulación *5%NPsDCu c.m* la que obtuvo un módulo de impedancia de $1.596 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por lo que se puede inferir que ambas formulaciones manifiestan buena protección contra la corrosión, conservando las propiedades de barrera del sistema según la literatura.

Tabla 19.

Resultados del módulo de impedancia a 0.1 Hz de para formulaciones con molienda.

<i>Con molinda</i>	Impedancia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		
	0h	240h	Sumergido
<i>Blanco</i>	$6.303 \cdot 10^8$	$5.467 \cdot 10^7$	$2.947 \cdot 10^4$
<i>FB+D</i>	$1.036 \cdot 10^9$	$2.977 \cdot 10^4$	$1.055 \cdot 10^3$
<i>1%DCu</i>	$5.347 \cdot 10^8$	$4.735 \cdot 10^5$	$3.542 \cdot 10^4$
<i>2.5%DCu</i>	$1.832 \cdot 10^8$	$2.076 \cdot 10^5$	$2.102 \cdot 10^4$
<i>5%DCu</i>	$1.088 \cdot 10^7$	$4.728 \cdot 10^6$	$1.259 \cdot 10^5$
<i>1%NPsDCu</i>	$1.383 \cdot 10^9$	$1.788 \cdot 10^6$	$2.488 \cdot 10^4$
<i>2.5%NPsDCu</i>	$1.145 \cdot 10^9$	$3.228 \cdot 10^6$	$7.773 \cdot 10^3$
<i>5%NPsDCu</i>	$1.330 \cdot 10^9$	$6.921 \cdot 10^8$	$1.596 \cdot 10^7$
<i>FB+T</i>	$2.2816 \cdot 10^8$	$7.472 \cdot 10^5$	$7.918 \cdot 10^2$
<i>1%DCu+T</i>	$7.064 \cdot 10^8$	$3.681 \cdot 10^4$	$2.178 \cdot 10^6$
<i>2.5%DCu+T</i>	$8.771 \cdot 10^8$	$3.756 \cdot 10^6$	$1.341 \cdot 10^5$
<i>5%DCu+T</i>	$5.443 \cdot 10^8$	$1.968 \cdot 10^6$	$1.873 \cdot 10^4$
<i>2.5%NPsDCu+T</i>	$1.029 \cdot 10^9$	$9.459 \cdot 10^8$	$4.216 \cdot 10^4$

Nota. La tabla muestra valores promedios para cada sustrato. *Fuente:* Elaboración propia.

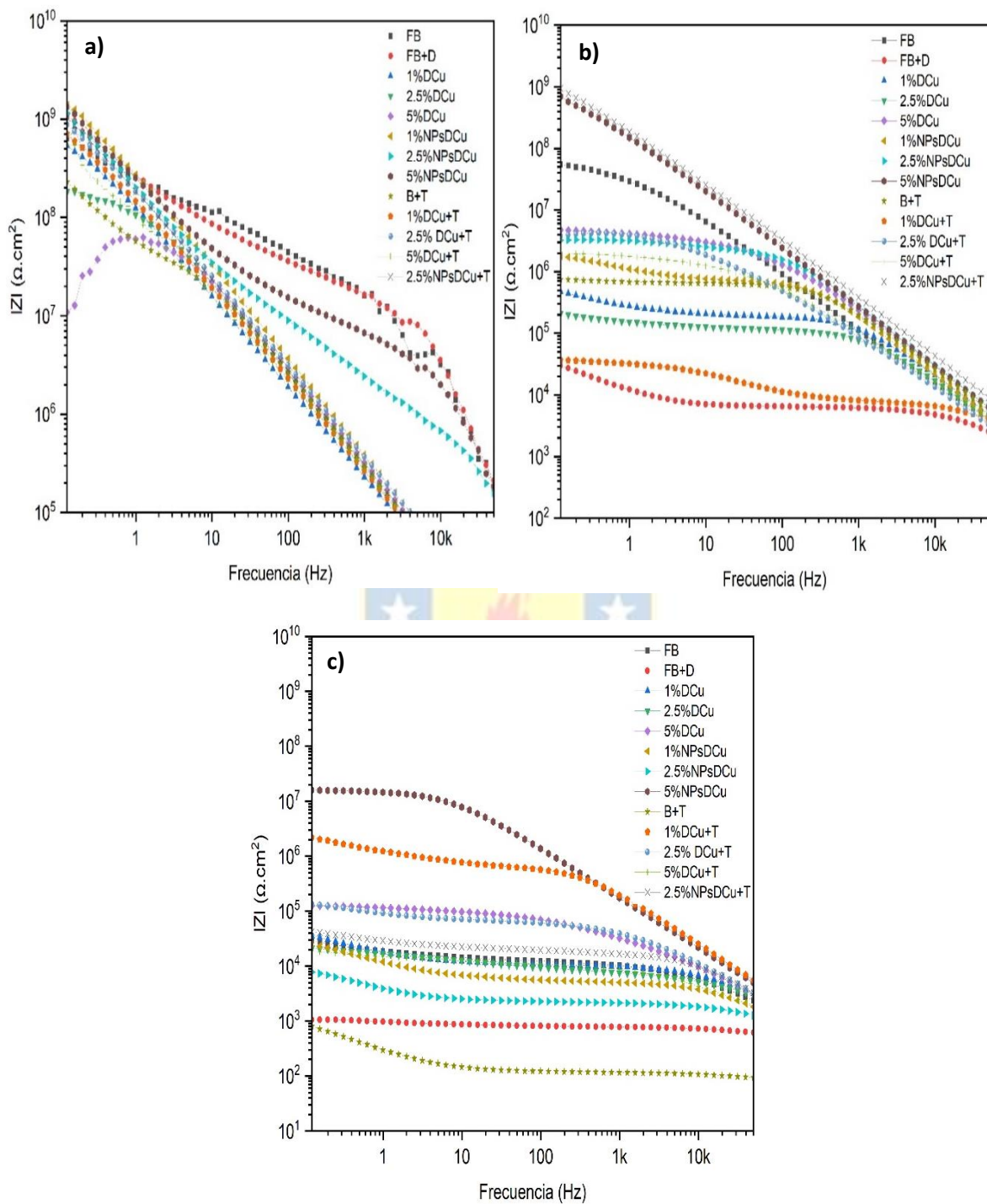


Figura 44. Diagrama de Bode obtenido en formulaciones con molienda, **a)** Tiempo 0 h, **b)** Tiempo 240 h, **c)** Después de sumergido. *Fuente:* Elaboración propia.

Las probetas sin molienda a 0 h en general obtuvieron valores de impedancia menores en comparación a los sistemas con molienda, con valores inferiores a $1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (**Figura 45**), obteniendo propiedades de barrera del tipo mala según el estudio realizado por Lee, exceptuando las formulaciones con adición de tanino y diatomeas soportadas en cobre, en donde se alcanzó módulos de impedancia del orden $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (ver **Tabla 20**), en donde si existe acción anticorrosiva. La reducción de las propiedades de barrera puede atribuirse al mal acabado superficial y la inadecuada dispersión del material particulado del sistema sin molienda, esto hace que el material sea menos compacto y eficiente en la saturación de las porosidades de la resina epóxica, aumentando la probabilidad de permeabilidad a través del recubrimiento.

Al igual que para el sistema con molienda, los valores de impedancia disminuyeron notablemente luego de la exposición de las probetas al ensayo de prohesión y después de sumergido en el mar, probablemente producto de la exposición de las probetas a rayos Uv , agente abrasivos y corrosivos, los que dañaron superficialmente al recubrimiento, reduciendo sus propiedades de barrera, permitiendo la permeabilidad del medio agresivo.

Los mejores resultados lo obtuvieron la formulación *5% DCu+T s.m* después del ciclo de prohesión la que alcanzó un valor de módulo de impedancia de $2.369 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para las probetas expuestas a inmersión en el mar, el mejor comportamiento lo obtuvo la formulación *5% NPsDCu s.m* la que obtuvo un módulo de impedancia de $2.006 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tabla 20.

Resultados de módulo de impedancia a 0.1 Hz para formulaciones sin molienda.

<i>Sin molienda</i>	Impedancia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		
	0 h	240 h	Sumergido
<i>FB+D</i>	$4.557 \cdot 10^8$	$3.464 \cdot 10^5$	$2.47 \cdot 10^2$
<i>1%DCu</i>	$1.531 \cdot 10^5$	$1.162 \cdot 10^4$	$9.258 \cdot 10^2$
<i>2.5%DCu</i>	$2.987 \cdot 10^4$	$1.315 \cdot 10^4$	$7.857 \cdot 10^2$
<i>5%DCu</i>	$1.175 \cdot 10^5$	$1.378 \cdot 10^4$	$1.395 \cdot 10^4$
<i>1%NPsDCu</i>	$2.906 \cdot 10^6$	$1.574 \cdot 10^4$	$5.076 \cdot 10^2$
<i>2.5%NPsDCu</i>	$3.478 \cdot 10^5$	$3.033 \cdot 10^5$	$9.189 \cdot 10^2$
<i>5%NPsDCu</i>	$9.413 \cdot 10^5$	$1.491 \cdot 10^5$	$2.006 \cdot 10^4$
<i>1%DCu+T</i>	$1.282 \cdot 10^9$	$3.713 \cdot 10^4$	$1.191 \cdot 10^3$
<i>2.5%DCu+T</i>	$1.012 \cdot 10^9$	$1.104 \cdot 10^5$	$2.171 \cdot 10^3$
<i>5%DCu+T</i>	$3.165 \cdot 10^6$	$2.369 \cdot 10^8$	$1.919 \cdot 10^3$

Nota. La tabla muestra valores promedios para cada sustrato. *Fuente:* Elaboración propia.

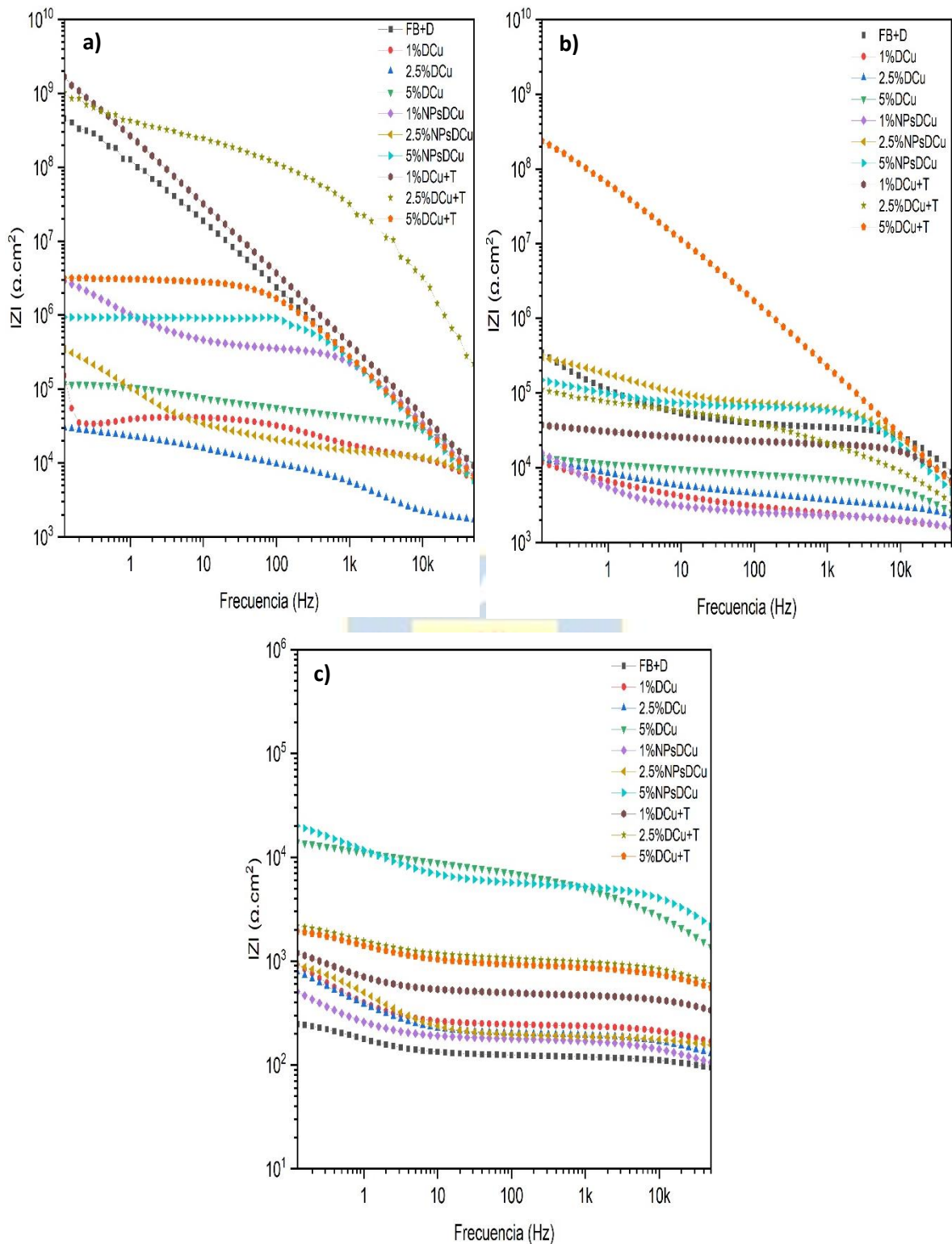


Figura 45. Diagrama de Bode obtenido en formulaciones sin molienda, **a)** Tiempo 0 h, **b)** Tiempo 240 h, **c)** Después de sumergido. *Fuente:* Elaboración propia.

6.5.1.2. Diagrama de Nyquist.

La interpretación de los diagramas Nyquist junto con el análisis cuantitativo de los circuitos equivalentes ajustados para cada sistema (Anexo A.2), nos permite deducir el nivel de degradación de los recubrimientos.

A 0 h los recubrimientos se ajustaron según el circuito de Randles, comportándose como un condensador perfecto, donde no se percibe corrosión del sustrato [109]. Sin embargo, con un mayor periodo de exposición se observa un comportamiento diferente, los espectros de impedancia de Nyquist después de inmersión y luego de 240 h en ciclo de Prohesión se ajustaron según el circuito de haruyama, se nota la presencia de dos constantes de tiempo en la mayoría de las formulaciones (ver **Figura 46 y 47**), uno ubicada en la zona de alta frecuencia la que representa reacciones en la película del recubrimiento, el segundo semicírculo en la zona de baja frecuencia que indica reacciones en la interfaz recubrimiento/metal [110]. Esto último se puede corroborar con los valores obtenidos en el CE, en donde existe un aumento en el valor de la capacitancia y una disminución en el valor del R_p , esto producto del aumento de la absorción o permeabilidad del electrolito en el recubrimiento [111], el cual interactúa con el metal dejando de comportarse como un condensador perfecto promoviendo procesos corrosivos en la interfase del metal, lo que explica el ampollamiento y productos de corrosión presentes en las probetas luego de los ciclos de inmersión y prohesión (**Figura 37 y 52**).

Las formulaciones $2.5\%NPsDCu+T c.m$ y $5\%NPsDCu c.m$ presentan los valores más altos de R_p , y bajos valores de capacitancia después de cada ciclo (ver anexo A.2), por lo que podemos inferir que fueron los recubrimientos con mejor desempeño como sistema de protección contra la corrosión [112].

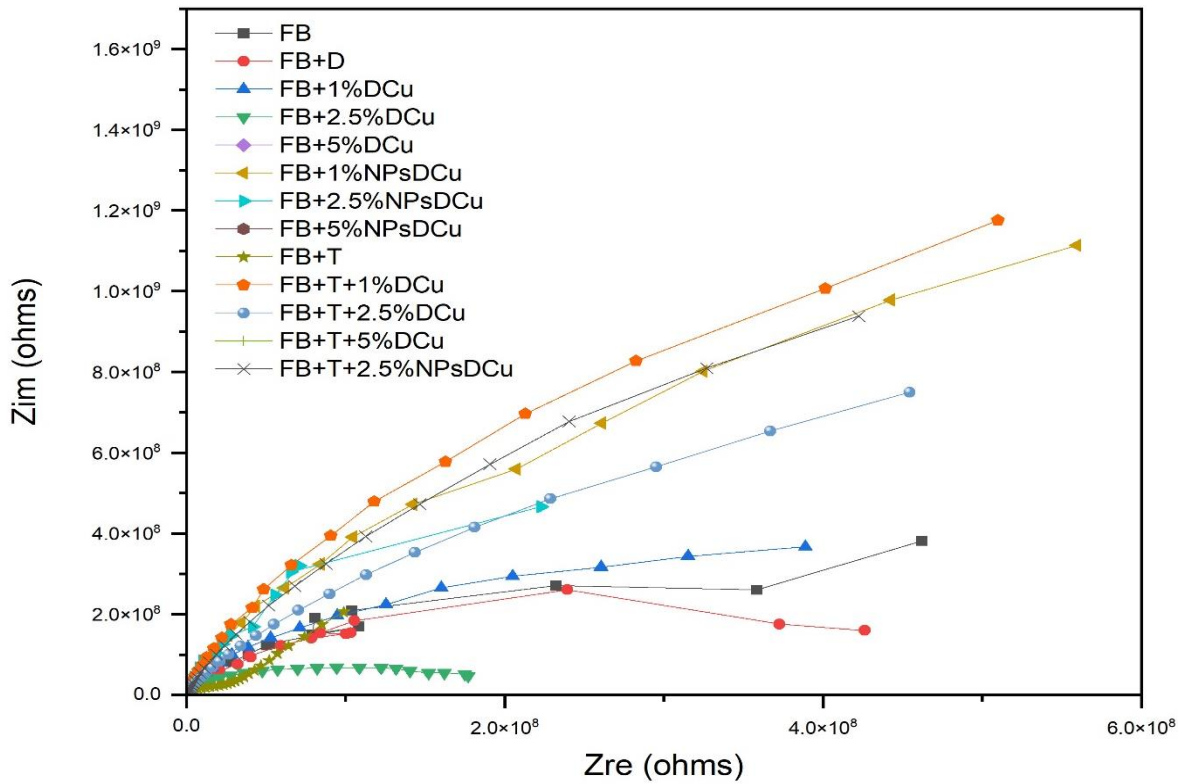


Figura 46. Diagrama de Nyquist formulaciones con molienda a 0 h.

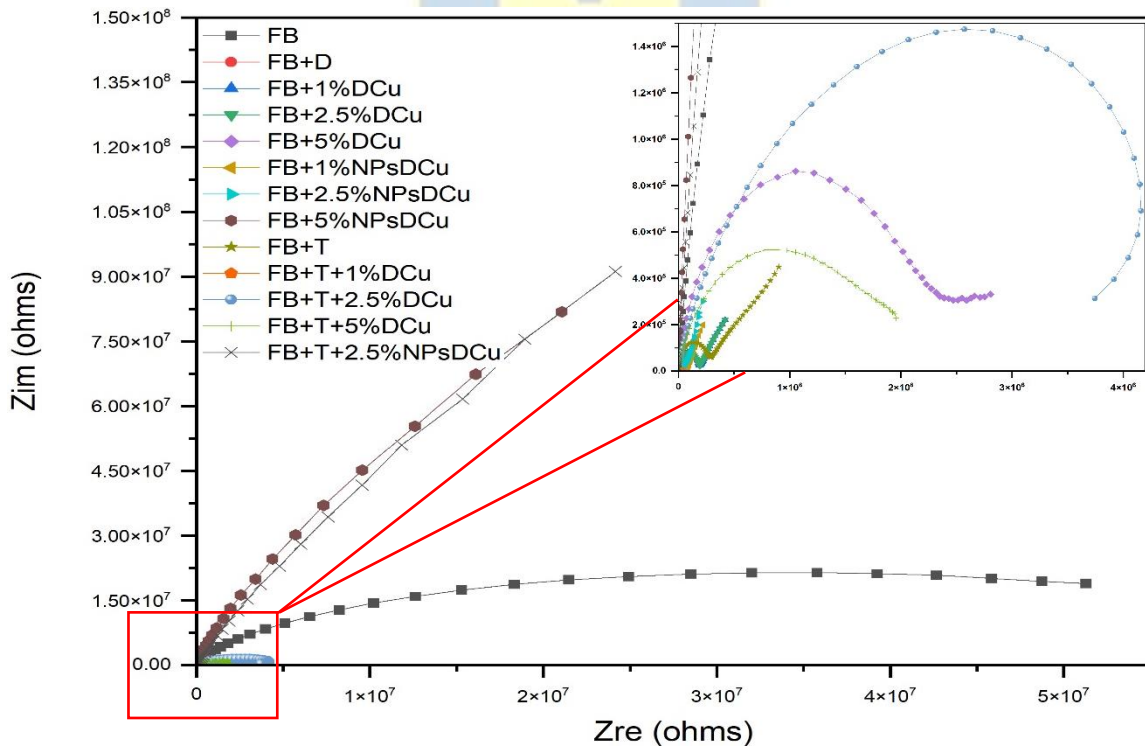


Figura 47. Diagrama de Nyquist formulaciones con molienda después de 240 h.

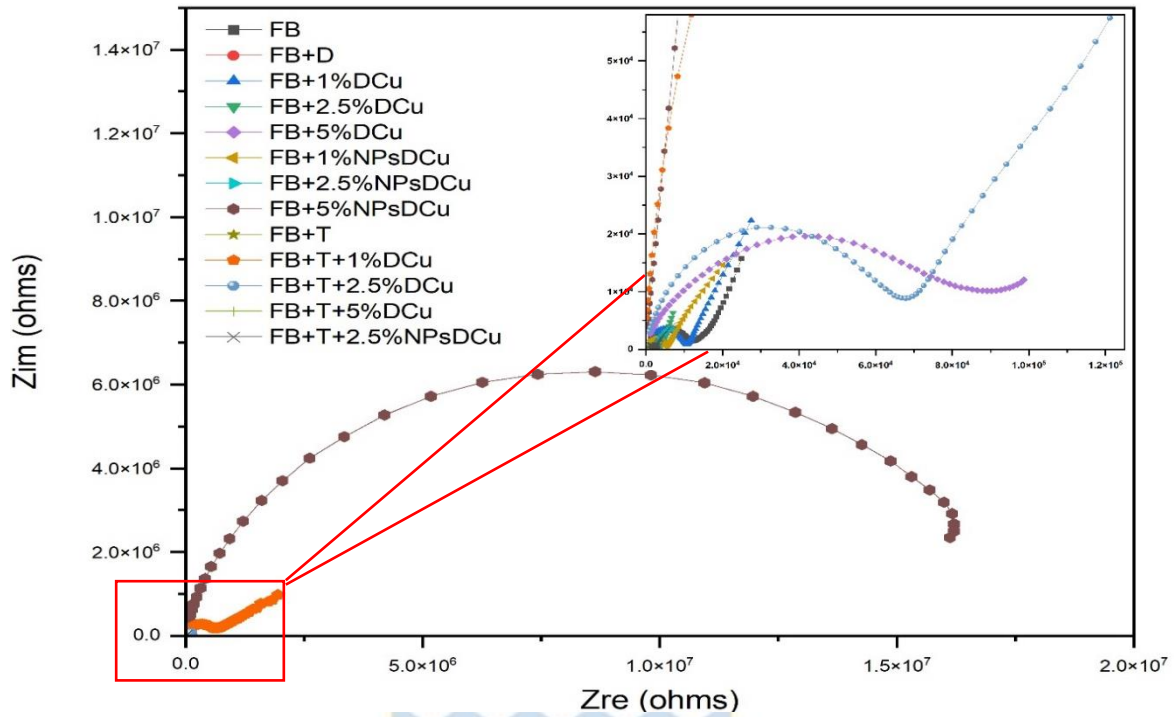


Figura 48. Diagrama de Nyquist formulaciones con molienda después de inmersión.

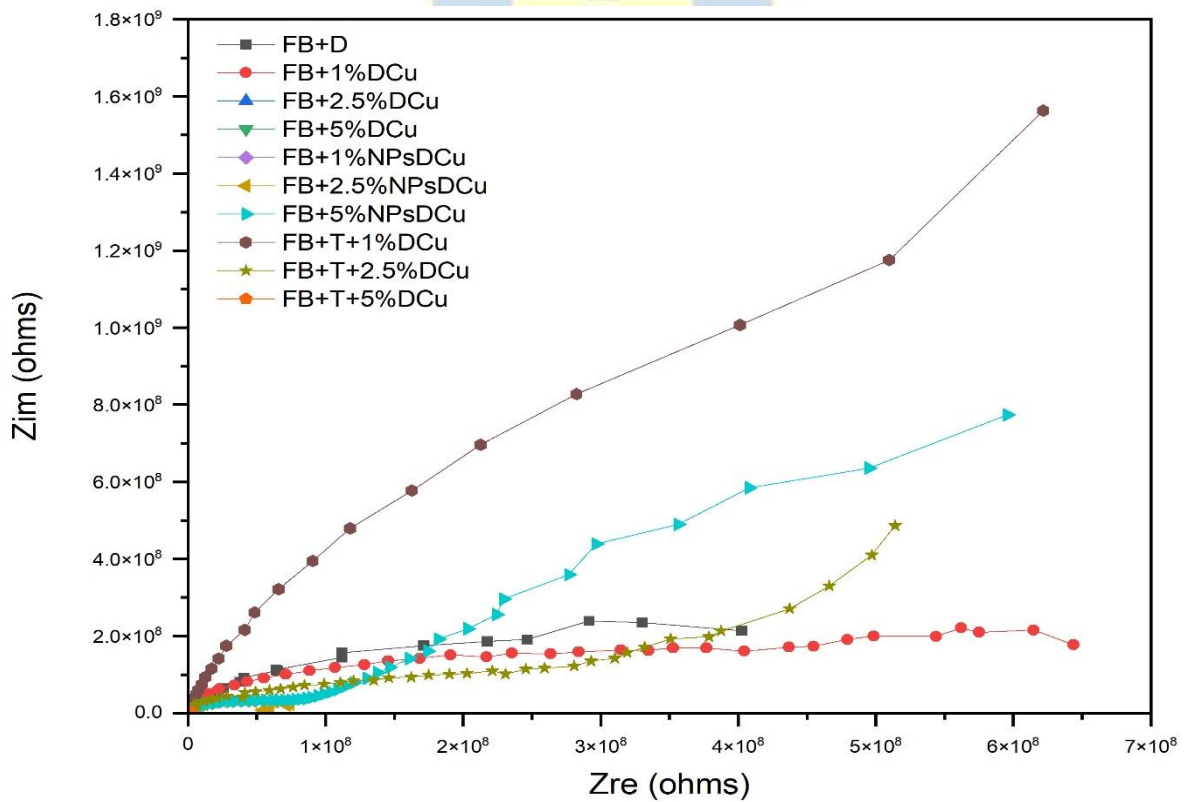


Figura 49. Diagrama de Nyquist formulaciones sin molienda a 0 h.

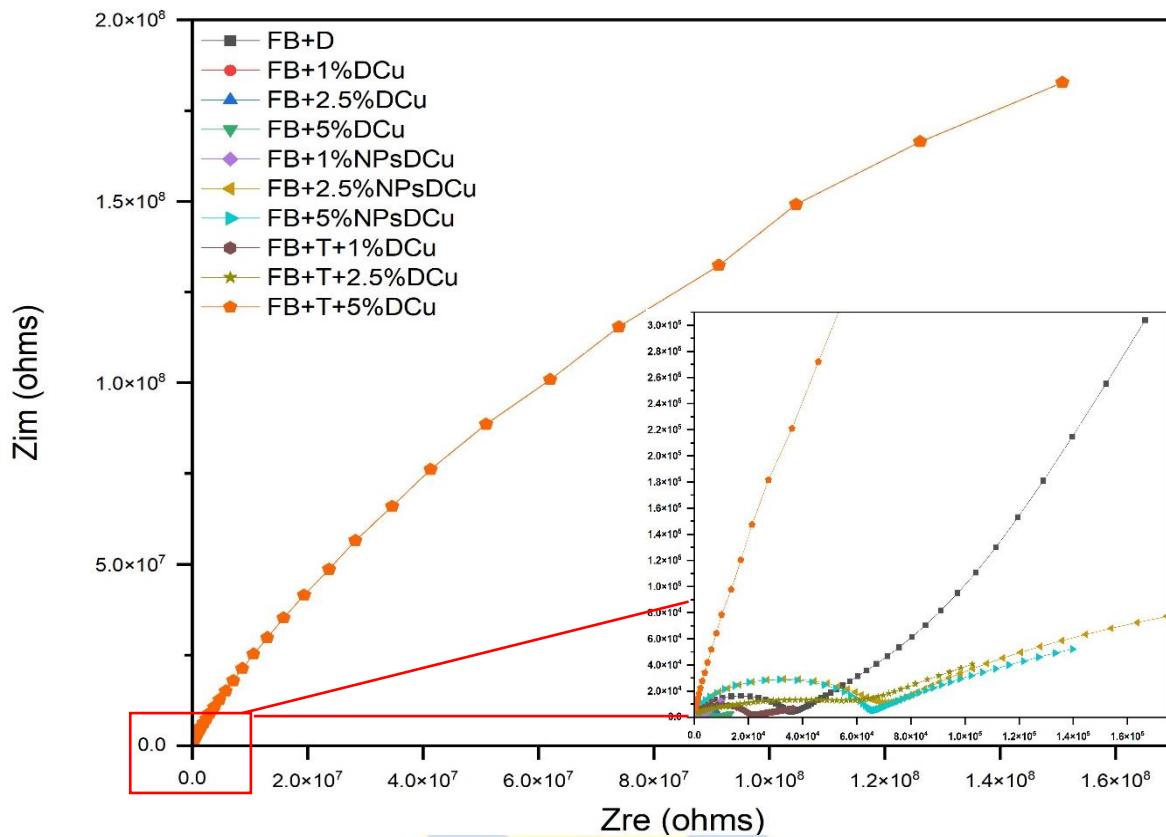


Figura 50. Diagrama de Nyquist formulaciones sin molienda a 240 h.

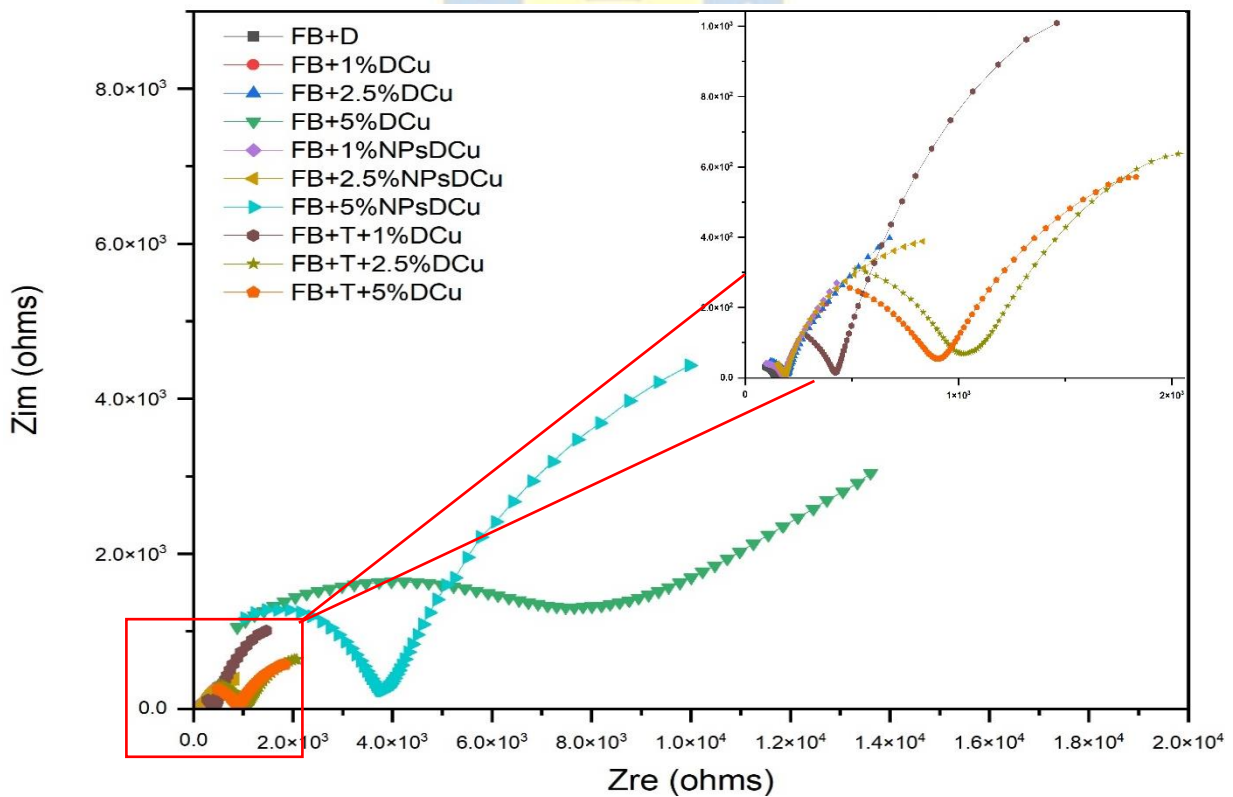


Figura 51. Diagrama de Nyquist formulaciones sin molienda después de inmersión.

7. CONCLUSIONES.

- Se logró el desarrollo de recubrimientos base solvente con la incorporación de iones Cu^{2+} /NpsCuO soportados en diatomeas como agente biocida.
- Los recubrimientos formulados presentaron buenas propiedades de película, sin embargo, las propiedades mecánicas no fueron las máximas, por ello se recomienda en futuros estudios la mejora de la relación PVC, reduciendo el contenido de cargas de la formulación.
- En general, a 0h todos los recubrimientos proporcionaron una buena protección contra la corrosión, sin embargo, luego del ciclo de intemperismo e inmersión en agua de mar hubo una reducción importante del módulo de impedancia, siendo las formulaciones *5% NpsDCuO c.m* y *2.5 NpsDCuO+T c.m*, las que obtuvieron los mejores resultados manteniendo una buena protección frente a la corrosión.
- El análisis antifouling de los recubrimientos con la incorporación del aditivo biocida mostraron buena resistencia al antiincrustamiento, siendo las formulaciones *5%NpsDCuO c.m* y *5%DCu+T c.m* las que obtuvieron los mejores resultados, además de mantener su condición física de mejor forma.
- Finalmente, el análisis de los ensayos realizados demostró que los recubrimientos *5%NPsDCu c.m* y *2.5%NPsDCu+T c.m* fueron las formulaciones que obtuvieron las propiedades más resaltantes, destacando sus propiedades de barrera y antiincrustantes en los tres sistemas; 0 h, después de ciclo acelerado y posterior a ensayos de campo.

8. REFERENCIAS.

- [1] S. Foteinis, J. Andresen, F. Campo, S. Caserini, and P. Renforth, “Life cycle assessment of ocean liming for carbon dioxide removal from the atmosphere,” *J Clean Prod*, vol. 370, p. 133309, Oct. 2022, doi: [10.1016/J.JCLEPRO.2022.133309](https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.133309).
- [2] D. Dermawan, Y. F. Wang, S. J. You, J. J. Jiang, and Y. K. Hsieh, “Impact of climatic and non-climatic stressors on ocean life and human health: A review,” *Science of The Total Environment*, vol. 821, p. 153387, May 2022, doi: [10.1016/J.SCITOTENV.2022.153387](https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.153387).
- [3] M. P. Schultz, J. A. Bendick, E. R. Holm, and W. M. Hertel, “Economic impact of biofouling on a naval surface ship”, vol. 27, no. 1, pp. 87–98, Jan. 2010, doi: [10.1080/08927014.2010.542809](https://doi.org/10.1080/08927014.2010.542809).
- [4] N. Bloecher and O. Floerl, “Efficacy testing of novel antifouling coatings for pen nets in aquaculture: How good are alternatives to traditional copper coatings?,” *Aquaculture*, vol. 519, Mar. 2020, doi: [10.1016/j.aquaculture.2020.734936](https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.734936).
- [5] L. Chen *et al.*, “Biomimetic surface coatings for marine antifouling: Natural antifoulants, synthetic polymers and surface microtopography,” *Science of The Total Environment*, vol. 766, p. 144469, Apr. 2021, doi: [10.1016/J.SCITOTENV.2020.144469](https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.144469).
- [6] A. Abbott, P. D. Abel, D. W. Arnold, and A. Milne, “Cost–benefit analysis of the use of TBT: the case for a treatment approach,” *Science of The Total Environment*, vol. 258, no. 1–2, pp. 5–19, Aug. 2000, doi: [10.1016/S0048-9697\(00\)00505-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00505-2).
- [7] M. A. Champ, “A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits,” *Science of The Total Environment*, vol. 258, no. 1–2, pp. 21–71, Aug. 2000, doi: [10.1016/S0048-9697\(00\)00506-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00506-4).
- [8] Q. Xie, J. Pan, C. Ma, and G. Zhang, “Dynamic surface antifouling: Mechanism and systems,” *Soft Matter*, vol. 15, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 1087–1107, 2019. doi: [10.1039/c8sm01853g](https://doi.org/10.1039/c8sm01853g).
- [9] J. Fu, H. Zhang, Z. Guo, D. qing Feng, V. Thiyagarajan, and H. Yao, “Combat biofouling with microscopic ridge-like surface morphology: a bioinspired study,” *J R Soc Interface*, vol. 15, no. 140, 2018, doi: [10.1098/RSIF.2017.0823](https://doi.org/10.1098/RSIF.2017.0823).
- [10] Y. Gu *et al.*, “Research Strategies to Develop Environmentally Friendly Marine Antifouling Coatings,” *Marine Drugs* 2020, Vol. 18, Page 371, vol. 18, no. 7, p. 371, Jul. 2020, doi: [10.3390/MD18070371](https://doi.org/10.3390/MD18070371).
- [11] H. Liu *et al.*, “Effective natural antifouling compounds from the plant Nerium oleander and testing,” *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 127, pp. 170–177, Feb. 2018, doi: [10.1016/j.ibiod.2017.11.022](https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.022).
- [12] Y. Wang *et al.*, “Polyurethane antifouling coatings with various antifouling strategies in the side chain,” *Prog Org Coat*, vol. 173, p. 107225, Dec. 2022, doi: [10.1016/J.PORGCOAT.2022.107225](https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2022.107225).
- [13] I. Manolakis and U. Azhar, “Recent Advances in Mussel-Inspired Synthetic Polymers as Marine Antifouling Coatings,” *Coatings* 2020, Vol. 10, Page 653, vol. 10, no. 7, p. 653, Jul. 2020, doi: [10.3390/COATINGS10070653](https://doi.org/10.3390/COATINGS10070653).
- [14] W. DeFlorio *et al.*, “Recent developments in antimicrobial and antifouling coatings to reduce or prevent contamination and cross-contamination of food contact surfaces by

- bacteria,” *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 20, no. 3, pp. 3093–3134, May 2021, doi: [10.1111/1541-4337.12750](https://doi.org/10.1111/1541-4337.12750).
- [15] K. A. Dafforn, J. A. Lewis, and E. L. Johnston, “Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation,” *Mar Pollut Bull*, vol. 62, no. 3, pp. 453–465, Mar. 2011, doi: [10.1016/J.MARPOLBUL.2011.01.012](https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2011.01.012).
- [16] X. Wang, Z. Liu, X. Jiang, and L. Yu, “Self-polishing antifouling coatings based on benzamide derivatives containing capsaicin,” *Mar Pollut Bull*, vol. 181, p. 113844, Aug. 2022, doi: [10.1016/J.MARPOLBUL.2022.113844](https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2022.113844).
- [17] M. Peng, E. Du, Z. Li, D. Li, and H. Li, “Transformation and toxicity assessment of two UV filters using UV/H₂O₂ process,” *Science of the Total Environment*, vol. 603–604, pp. 361–369, Dec. 2017, doi: [10.1016/j.scitotenv.2017.06.059](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.059).
- [18] A. R. Rath and S. Mitbavkar, “Diatom community dynamics in a tropical brackish coastal ecosystem from an ecological and biogeochemical perspective: A size-fractionated approach,” *Cont Shelf Res*, vol. 263, p. 105039, Jul. 2023, doi: [10.1016/J.CSR.2023.105039](https://doi.org/10.1016/J.CSR.2023.105039).
- [19] C. Yang *et al.*, “Morphological and physicochemical characteristics, biological functions, and biomedical applications of diatom frustule,” *Algal Res*, vol. 72, p. 103104, May 2023, doi: [10.1016/J.ALGAL.2023.103104](https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2023.103104).
- [20] M. A. Sherief, G. T. El-Bassyouni, A. A. Gamal, and M. A. Esawy, “Modification of diatom using silver nanoparticle to improve antimicrobial activity,” *Mater Today Proc*, vol. 43, pp. 3369–3374, Jan. 2021, doi: [10.1016/J.MATPR.2020.05.391](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.05.391).
- [21] W. G. Charaeklis, “ABSTRACr BIOFOULING: EFFECfS AND CONTROL.”
- [22] C. C. C. R. de Carvalho, “Marine biofilms: A successful microbial strategy with economic implications,” *Front Mar Sci*, vol. 5, no. APR, p. 334062, Apr. 2018, doi: [10.3389/FMARS.2018.00126/BIBTEX](https://doi.org/10.3389/FMARS.2018.00126/BIBTEX).
- [23] H. C. Flemming, “Biofouling in water systems - Cases, causes and countermeasures,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 59, no. 6, pp. 629–640, 2002. doi: [10.1007/s00253-002-1066-9](https://doi.org/10.1007/s00253-002-1066-9).
- [24] D. G. Davies, M. R. Parsek, J. P. Pearson, B. H. Iglewski, J. W. Costerton, and E. P. Greenberg, “The involvement of cell-to-cell signals in the development of a bacterial biofilm,” *Science (1979)*, vol. 280, no. 5361, pp. 295–298, Apr. 1998, doi: [10.1126/science.280.5361.295](https://doi.org/10.1126/science.280.5361.295).
- [25] I. Lasa, J. L. del Pozo, J. R. Penadés, and J. Leiva, “Biofilms bacterianos e infección,” *An Sist Sanit Navar*, vol. 28, no. 2, pp. 163–175, 2005. [Online]. Available: https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1137-66272005000300002&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- [26] J. Wingender, T. R. Neu, and H.-C. Flemming, “What are Bacterial Extracellular Polymeric Substances?,” in *Microbial Extracellular Polymeric Substances*, Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 1–19. doi: [10.1007/978-3-642-60147-7_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-60147-7_1).
- [27] “RESEARCH REVIEW Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes.” [Online]. Available: www.im.microbios.org
- [28] J. Wimpenny, W. Manz, and U. Szewzyk, “Heterogeneity in biofilms,” *FEMS Microbiol Rev*, vol. 24, no. 5, pp. 661–671, Dec. 2000, doi: [10.1111/J.1574-6976.2000.TB00565.X](https://doi.org/10.1111/J.1574-6976.2000.TB00565.X).
- [29] N. Mozes and P. G. Rouxhet, “MODIFICATION OF SURFACES FOR PROMOTING CELL IMMOBILIZATION,” 1992.

- [30] C. S. Laspidou and B. E. Rittmann, “A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass,” 2002.
- [31] Z. Li *et al.*, “Bioinspired marine antifouling coatings: Antifouling mechanisms, design strategies and application feasibility studies,” *Eur Polym J*, vol. 190, p. 111997, May 2023, doi: [10.1016/J.EURPOLYMJ.2023.111997](https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2023.111997).
- [32] A. Jain and N. B. Bhosle, “Biochemical composition of the marine conditioning film: implications for bacterial adhesion,” vol. 25, no. 1, pp. 13–19, Jan. 2010, doi: [10.1080/08927010802411969](https://doi.org/10.1080/08927010802411969).
- [33] Z. Yan, D. Zhou, Q. Zhang, Y. Zhu, and Z. Wu, “A critical review on fouling influence factors and antifouling coatings for heat exchangers of high-salt industrial wastewater,” *Desalination*, vol. 553, p. 116504, May 2023, doi: [10.1016/J.DESAL.2023.116504](https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2023.116504).
- [34] J. N. Merrill and John Merrill Foundation, *Day pilgrimage walks to Cambridgeshire’s cathedrals*.
- [35] Y. Li, Y. H. Gao, X. S. Li, J. Y. Yang, and G. H. Que, “Influence of surface free energy on the adhesion of marine benthic diatom *Nitzschia closterium* MMDL533,” *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 75, no. 2, pp. 550–556, Feb. 2010, doi: [10.1016/j.colsurfb.2009.09.026](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.09.026).
- [36] M. J. Chen, Z. Zhang, and T. R. Bott, “Effects of operating conditions on the adhesive strength of *Pseudomonas fluorescens* biofilms in tubes,” *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 43, no. 2, pp. 61–71, Jun. 2005, doi: [10.1016/j.colsurfb.2005.04.004](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.04.004).
- [37] A. Avila-Sierra, H. A. Huellemeier, Z. J. Zhang, D. R. Heldman, and P. J. Fryer, “Molecular Understanding of Fouling Induction and Removal: Effect of the Interface Temperature on Milk Deposits,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 30, pp. 35506–35517, Aug. 2021, doi: [10.1021/acsami.1c09553](https://doi.org/10.1021/acsami.1c09553).
- [38] B. O. Hasan, G. J. Nathan, P. J. Ashman, R. A. Craig, and R. M. Kelso, “The effects of temperature and hydrodynamics on the crystallization fouling under cross flow conditions,” *Appl Therm Eng*, vol. 36, no. 1, pp. 210–218, Apr. 2012, doi: [10.1016/j.applthermaleng.2011.12.027](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.12.027).
- [39] A. P. Watkinson and O. Martinez, “Scaling of Heat Exchanger Tubes by Calcium Carbonate,” 1975. [Online]. Available: <http://heattransfer.asmedigitalcollection.asme.org/>
- [40] T. Reg. Bott, “Biofilms,” in *Industrial Biofouling*, Elsevier, 2011, pp. 23–79. doi: [10.1016/B978-0-444-53224-4.10003-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53224-4.10003-8).
- [41] K. A. Natarajan, “Biofouling and Microbially Influenced Corrosion,” in *Biotechnology of Metals*, Elsevier, 2018, pp. 355–393. doi: [10.1016/b978-0-12-804022-5.00012-8](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804022-5.00012-8).
- [42] Escuela Politécnica Nacional “Corrosión y degradación de los metales.”
- [43] H. A. Videla, “Prevention and control of biocorrosion,” *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 49, no. 4, pp. 259–270, Jun. 2002, doi: [10.1016/S0964-8305\(02\)00053-7](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00053-7).
- [44] O. Medina, A. Ortiz, “Corrosión microbológica en aceros de bajo carbono.” *Ingeniería , investigación y tecnología*, vol 10 no.1, 2009. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432009000100002.

- [45] H. M. Saleh and A. I. Hassan, "Innovative sustainable technologies for biocorrosion inhibitors in oil and gas fields," *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Jan. 2023, doi: [10.1016/B978-0-323-85669-0.00032-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85669-0.00032-5).
- [46] C. C. Gaylarde and L. H. G. Morton, "Deteriogenic biofilms on buildings and their control: A review," *Biofouling*, vol. 14, no. 1. Harwood Academic Publishers GmbH, pp. 59–74, 1999. doi: [10.1080/08927019909378397](https://doi.org/10.1080/08927019909378397).
- [47] P. Parthipan, L. Cheng, P. Dhandapani, and A. Rajasekar, "Metagenomics diversity analysis of sulfate-reducing bacteria and their impact on biocorrosion and mitigation approach using an organometallic inhibitor," *Science of The Total Environment*, vol. 856, p. 159203, Jan. 2023, doi: [10.1016/J.SCITOTENV.2022.159203](https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.159203).
- [48] W. S. Lee, H. A. Aziz, and H. A. Tajarudin, "A recent development on iron-oxidising bacteria (IOB) applications in water and wastewater treatment," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 49, p. 103109, Oct. 2022, doi: [10.1016/J.JWPE.2022.103109](https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103109).
- [49] L.-M. Anchaluisa-Parra, M.-H. Armendáriz-Puente, and J.-M. Orozco-Ramos, "EFECTO DE MICROORGANISMOS EN LA CORROSIÓN DE ACERO SAE 1080," 2017.
- [50] J. W. Costerton, Z. Lewandowski, D. DeBeer, D. Caldwell, D. Korber, and G. James, "Biofilms, the customized microniche," *Journal of Bacteriology*, vol. 176, no. 8. American Society for Microbiology, pp. 2137–2142, 1994. doi: [10.1128/jb.176.8.2137-2142.1994](https://doi.org/10.1128/jb.176.8.2137-2142.1994).
- [51] D. P. NAVIA, H. S. VILLADA, and S. A. MOSQUERA, "LAS BIOPELÍCULAS EN LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS," *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, vol. 8, no. 2, pp. 118–128, 2010. [Online]. Available: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-35612010000200015&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- [52] M. González-Brambila and F. López-Isunza, "Comportamiento de un reactor de biopelícula para tratamiento de agua residual a diferentes velocidades de flujo membrane-attached biofilm reactor behavior under different flow rate conditions in the treatment of a synthetic wastewater," 2008.
- [53] T. R. Theodore R. Bott, *Industrial biofouling*. Elsevier, 2011.
- [54] J. R. Gatewood, "HEAT EXCHANGER CLEANING.," in *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Can Nucl Assoc, 1980, pp. 161–180. doi: [10.1016/b978-044482186-7/50017-8](https://doi.org/10.1016/b978-044482186-7/50017-8).
- [55] L. Jiménez, "Caracterización biológica del biofouling marino," 2009.
- [56] K. A. Dafforn, J. A. Lewis, and E. L. Johnston, "Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation," *Mar Pollut Bull*, vol. 62, no. 3, pp. 453–465, Mar. 2011, doi: [10.1016/J.MARPOLBUL.2011.01.012](https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2011.01.012).
- [57] D. M. Yebra, S. Kiil, and K. Dam-Johansen, "Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings," *Prog Org Coat*, vol. 50, no. 2, pp. 75–104, Jul. 2004, doi: [10.1016/J.PORGOAT.2003.06.001](https://doi.org/10.1016/J.PORGOAT.2003.06.001).
- [58] J. A. Lewis, "Marine biofouling and its prevention on underwater surfaces." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/27255773>
- [59] K. V. Thomas and S. Brooks, "The environmental fate and effects of antifouling paint biocides," vol. 26, no. 1, pp. 73–88, Jan. 2009, doi: [10.1080/08927010903216564](https://doi.org/10.1080/08927010903216564).

- [60] S. M. Evans, T. Leksono, and P. D. Mckinnell, "Tributyltin Pollution: A Diminishing Problem Following Legislation Limiting the Use of TBT-Based Anti-fouling Paints," 1995.
- [61] M. A. Champ, "A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits," *Science of The Total Environment*, vol. 258, no. 1–2, pp. 21–71, Aug. 2000, doi: [10.1016/S0048-9697\(00\)00506-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00506-4).
- [62] S. Nir and M. Reches, "Bio-inspired antifouling approaches: The quest towards non-toxic and non-biocidal materials," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 39. Elsevier Ltd, pp. 48–55, Jun. 01, 2016. doi: [10.1016/j.copbio.2015.12.012](https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.12.012).
- [63] S. Illuminati *et al.*, "In-situ trace metal (Cd, Pb, Cu) speciation along the Po River plume (Northern Adriatic Sea) using submersible systems," *Mar Chem*, vol. 212, pp. 47–63, May 2019, doi: [10.1016/j.marchem.2019.04.001](https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.04.001).
- [64] S. M. Jung *et al.*, "Acute toxicity of organic antifouling biocides to phytoplankton *Nitzschia pungens* and zooplankton *Artemia* larvae," *Mar Pollut Bull*, vol. 124, no. 2, pp. 811–818, Nov. 2017, doi: [10.1016/j.marpolbul.2016.11.047](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.047).
- [65] E. Szczepocka and J. Żelazna-Wieczorek, "Diatom biomonitoring - Scientific foundations, commonly discussed issues and frequently made errors," *Oceanol Hydrobiol Stud*, vol. 47, no. 3, pp. 313–325, Sep. 2018, doi: [10.1515/OHS-2018-0030](https://doi.org/10.1515/OHS-2018-0030).
- [66] D. G. Mann and P. Vanormelingen, "An inordinate fondness? the number, distributions, and origins of diatom species," *Journal of Eukaryotic Microbiology*, vol. 60, no. 4, pp. 414–420, Jul. 2013, doi: [10.1111/jeu.12047](https://doi.org/10.1111/jeu.12047).
- [67] K. Seth, A. Kumar, R. P. Rastogi, M. Meena, V. Vinayak, and Harish, "Bioprospecting of fucoxanthin from diatoms — Challenges and perspectives," *Algal Res*, vol. 60, p. 102475, Dec. 2021, doi: [10.1016/J.ALGAL.2021.102475](https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2021.102475).
- [68] A. M. Korsunsky *et al.*, "Siliceous diatom frustules – A smart nanotechnology platform," *Mater Today Proc*, vol. 33, pp. 2032–2040, Jan. 2020, doi: [10.1016/J.MATPR.2020.08.571](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.08.571).
- [69] M. Soleimani *et al.*, "Modifying the thickness, pore size, and composition of diatom frustule in *Pinnularia* sp. with Al³⁺ ions," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: [10.1038/s41598-020-76318-5](https://doi.org/10.1038/s41598-020-76318-5).
- [70] C. Zepeda, "Bacillariophyta diatoms," Ciudad de México, 2019.
- [71] J. Parkinson and R. Gordon, "Beyond micromachining: The potential of diatoms," *Trends in Biotechnology*, vol. 17, no. 5. Elsevier Ltd, pp. 190–196, 1999. doi: [10.1016/S0167-7799\(99\)01321-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(99)01321-9).
- [72] M. Terracciano *et al.*, "Surface bioengineering of diatomite based nanovectors for efficient intracellular uptake and drug delivery," *Nanoscale*, vol. 7, no. 47, pp. 20063–20074, Nov. 2015, doi: [10.1039/C5NR05173H](https://doi.org/10.1039/C5NR05173H).
- [73] N. R. Ford, Y. Xiong, K. A. Hecht, T. C. Squier, G. L. Rorrer, and G. Roesijadi, "Optimizing the Design of Diatom Biosilica-Targeted Fusion Proteins in Biosensor Construction for *Bacillus anthracis* Detection," *Biology 2020*, Vol. 9, Page 14, vol. 9, no. 1, p. 14, Jan. 2020, doi: [10.3390/BIOLOGY9010014](https://doi.org/10.3390/BIOLOGY9010014).
- [74] M. J. Khan *et al.*, "Diatom microalgae as smart nanocontainers for biosensing wastewater pollutants: recent trends and innovations," vol. 12, no. 2, pp. 9531–9549, 2021, doi: [10.1080/21655979.2021.1996748](https://doi.org/10.1080/21655979.2021.1996748).
- [75] C. R. Martin, "Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach." [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>

- [76] S. S. Samantaray, V. Sangeetha, S. Abinaya, and S. Ramaprabhu, "Diatom frustule-graphene based nanomaterial for room temperature hydrogen storage," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 764–773, Jan. 2020, doi: [10.1016/J.IJHYDENE.2019.10.155](https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.10.155).
- [77] A. M. Korsunsky *et al.*, "Siliceous diatom frustules – A smart nanotechnology platform," *Mater Today Proc*, vol. 33, pp. 2032–2040, Jan. 2020, doi: [10.1016/J.MATPR.2020.08.571](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.08.571).
- [78] M.-C. M. Bermudez, "Identificación, caracterización y agregación de valor de la diatomita," Medellín, Colombia, 2021.
- [79] M. Tanveer *et al.*, "Toxicology of diatomaceous earth, phyto oils and their admixed emulsions against adults of *Tribolium castaneum* (Herbst)," *Toxicol Rep*, vol. 9, pp. 1172–1179, Jan. 2022, doi: [10.1016/J.TOXREP.2022.05.011](https://doi.org/10.1016/J.TOXREP.2022.05.011).
- [80] Jordi Calvo Carbonell, *Pinturas y recubrimientos : introducción a su tecnología*. Díaz de Santos, 2009.
- [81] J. Vicente and A. Felipe, "PINTURAS, BARNICES y AFINES: Composición, formulación y caracterización."
- [82] V. J. D. Rascio *et al.*, "Propiedades y control de calidad de pinturas y recubrimientos programa latinoamericano de lucha contra la corrosión oea-organizacion de los estados americanos 2."
- [83] F. G. Torres, "REOLOGÍA DE POLÍMEROS: PARTE I. NOCIONES BÁSICAS Y MODELOS REOLÓGICOS," 2000.
- [84] Universidad Tecnológica nacional. "Tecnología de Pinturas y Recubrimientos", 2010.
- [85] L. K. Aggarwal, P. C. Thapliyal, and S. R. Karade, "Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints," *Prog Org Coat*, vol. 59, no. 1, pp. 76–80, Apr. 2007, doi: [10.1016/J.PORGCOAT.2007.01.010](https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2007.01.010).
- [86] V. C. Malshe and G. Waghoo, "Weathering study of epoxy paints," *Prog Org Coat*, vol. 51, no. 4, pp. 267–272, Dec. 2004, doi: [10.1016/J.PORGCOAT.2004.07.007](https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2004.07.007).
- [87] M. A. Escola, C. A. Moina, A. C. N. Gómez, and G. O. Ybarra, "The determination of the degree of cure in epoxy paints by infrared spectroscopy," *Polym Test*, vol. 24, no. 5, pp. 572–575, Aug. 2005, doi: [10.1016/J.POLYMERTESTING.2005.02.013](https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2005.02.013).
- [88] Tobon, C. "Evaluación de una película de silano como pretratamiento en un recubrimiento híbrido". 2018, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Puebla.
- [89] V. C. Malshe and G. Waghoo, "Weathering characteristics of epoxy-ester paints," *Prog Org Coat*, vol. 56, no. 2–3, pp. 131–134, Jul. 2006, doi: [10.1016/J.PORGCOAT.2006.02.010](https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2006.02.010).
- [90] A. H. Fartash, H. F. Lyavoli, E. Poursaeidi, and S. Schmauder, "Interfacial delamination of porous thermal barrier coatings based on SEM image processing in finite element model," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 125, p. 103915, Jun. 2023, doi: [10.1016/J.TAFMEC.2023.103915](https://doi.org/10.1016/J.TAFMEC.2023.103915).
- [91] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S. R. Youngren-Ortiz, M. B. Chougule, and R. K. Tekade, "Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development," *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, pp. 369–400, Jan. 2019, doi: [10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8).
- [92] S. P. Báez, J. R. Luis Trisancho, D. B. Yesid Peña, C. Q. Vázquez, and H. P. Alexander Anaya, "La espectroscopía de impedancia electroquímica (eis) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas."

- [93] L. E. Román *et al.*, “Nanopartículas de CuO e sua propriedade antimicrobiana frente a cepas intrahospitalares,” *Revista Colombiana de Química*, vol. 46, no. 3, pp. 28–36, Sep. 2017, doi: [10.15446/rev.colomb.quim.v46n3.62386](https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n3.62386).
- [94] P. M. Delgado and A. Florido Perez, “Obtención de nanopartículas de cobre a partir de extracto de raspo de uva”, 2018, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Catalunya.
- [95] M. Stavrou *et al.*, “Synthesis, characterization and nonlinear optical response of polyelectrolyte-stabilized copper hydroxide and copper oxide colloidal nanohybrids,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 119, p. 111329, Sep. 2021, doi: [10.1016/J.OPTMAT.2021.111329](https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2021.111329).
- [96] L. Argueta-Figueroa, D. Mesta-Pichardo, N. Torres-Gómez, O. Martínez-Alvarez, Á. D. Paulino-González, and Ma. C. Arenas-Aroccena, “Acrílico termopolimerizable enriquecido con nanopartículas de cobre: evaluación antibacteriana y citotóxica,” *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, vol. 11, no. 21, p. 45, Jun. 2018, doi: [10.22201/ceiich.24485691e.2018.21.62549](https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2018.21.62549).
- [97] M. A. Sherief, G. T. El-Bassyouni, A. A. Gamal, and M. A. Esawy, “Modification of diatom using silver nanoparticle to improve antimicrobial activity,” *Mater Today Proc*, vol. 43, pp. 3369–3374, Jan. 2021, doi: [10.1016/J.MATPR.2020.05.391](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.05.391).
- [98] G. I. Cubillos, J. A. García, C. A. Delgado, and L. Giraldo, “Estudio drx en materiales catalizadores cu-ni-sio 2 para hidrogenación de aceite de soya. desarrollo de estructura cristalina y actividad”, *Rev. Colom. Quim.* Vol 36(3) 2007, pp. 323-324.
- [99] A. Bahadori, “Application Methods of Paint and Preparation for Use,” in *Essentials of Coating, Painting, and Lining for the Oil, Gas and Petrochemical Industries*, Elsevier, 2015, pp. 157–225. doi: [10.1016/b978-0-12-801407-3.00003-1](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801407-3.00003-1).
- [100] López Rodrigo, “Evaluación de recubrimientos utilizando la técnica de EIS y ensayos en cámara de corrosión cíclica,” Universidad nacional autónoma de méxico, D.F méxico, 2013.
- [101] R. Wan, S. Chen, X. Tang, Z. Feng, J. Liu, and Y. Li, “Effect mechanism of the Fe₃O₄ nanoparticles on mechanical properties and anticorrosion performances of epoxy coatings,” *Prog Org Coat*, vol. 173, p. 107181, Dec. 2022, doi: [10.1016/J.PORGCOAT.2022.107181](https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2022.107181).
- [102] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, “Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating,” *Surf Coat Technol*, vol. 204, no. 3, pp. 237–245, Oct. 2009, doi: [10.1016/J.SURFCOAT.2009.06.048](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2009.06.048).
- [103] M. S. Goyat *et al.*, “Role of non-functionalized oxide nanoparticles on mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy nanocomposites,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 16. Elsevier Ltd, pp. 22316–22344, Aug. 15, 2021. doi: [10.1016/j.ceramint.2021.05.083](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.083).
- [104] F. Esteban Bedoya Lora and J. Andrés Calderón Gutiérrez, “Análisis de los parámetros determinados por espectroscopia de impedancia electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas analysis of parameters determined by electrochemical impedance spectroscopy for performance evaluation of paintings.” Centro de investigación y desarrollo de materiales (CEDIMAT), Universidad de Antioquia, Colombia.
- [105] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, “An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl

- aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour,” *Corros Sci*, vol. 45, no. 6, pp. 1257–1273, Jun. 2003, doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00214-7).
- [106] J. Olaya-Flórez and M. M. Torres-Luque, “Resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica,” *Ingeniería y Universidad*, vol. 16, no. 1, pp. 43–58, 2012, [Online]. Available: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-21262012000100003&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- [107] Tobon, C. “Evaluación de una película de silano como pretratamiento en un recubrimiento híbrido”. 2018, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Puebla.
- [108] C. C. Lee and F. Mansfeld, “Automatic classification of polymer coating quality using artificial neural networks,” *Corros Sci*, vol. 41, no. 3, pp. 439–461, Mar. 1998, doi: [10.1016/S0010-938X\(98\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00127-9).
- [109] P. K. Sarkar, R. B. Naik, T. K. Mahato, S. S. Pawar, R. S. Naik, and B. Kandasubramanian, “Anticorrosive self-stratified PDMS-epoxy coating for marine structures,” *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 100, no. 1, p. 100865, Jan. 2023, doi: [10.1016/J.JICS.2022.100865](https://doi.org/10.1016/J.JICS.2022.100865).
- [110] Z. Li *et al.*, “Effects of biochar nanoparticles on anticorrosive performance of zinc-rich epoxy coatings,” *Prog Org Coat*, vol. 158, p. 106351, Sep. 2021, doi: [10.1016/J.PORGCOAT.2021.106351](https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2021.106351).
- [111] R. David, V. S. Raja, S. K. Singh, and P. Gore, “Development of anti-corrosive paint with improved toughness using carboxyl terminated modified epoxy resin,” *Prog Org Coat*, vol. 120, pp. 58–70, Jul. 2018, doi: [10.1016/J.PORGCOAT.2018.03.013](https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2018.03.013).
- [112] W. Aperador Chaparro, A. Felipe Escobar Mosquera, J. Hernando Bautista Ruiz, and J. HeRnAndo BAutistA Ruiz, “Characterization Coatings Based Polyester Coatings on AA ALCLAD 2024-t3 Through Accelerated Corrosion Tests,” 2011.

9. ANEXOS.

A.1 Registro fotográfico probetas después de ciclo de prohesión.





FB+D s.m



1%DCu s.m



2.5%DCu s.m



5%DCu s.m



1%NP sDCu s.m



2.5%NP sDCu s.m



5%NP sDCu s.m



1%DCu+T s.m



2.5%DCu+T s.m



5%DCu+T s.m

A.2 Tabla valores sistema circuito equivalente.

Tabla 20.

Resultados C.E Randles formulaciones con moliendo a 0 h.

<i>Formulación c.m</i>	Rs	CPE1-T	CPE1-P	Rp	Ws1-R	Ws1-T	Ws1-P
Blanco	-334.6	8.013E-10	0.967	1.38E8	---	---	---
FB+D	-125.6	9.275E-10	0.970	3.79E7	2.385E8	0.061	0.846
FB+1%DCu	-387.4	9.594E-10	0.958	1.912E6	1.149E8	0.039	0.706
FB+2.5%DCu	-306.1	6.978E-10	0.976	8.504E6	1.187E8	0.052	0.369
FB+1%NPsDCu	-424.2	4.59E-10	0.985	6.146E6	5.639E8	0.069	0.521
FB+2.5%NPsDCu	-270.9	5.51E-10	0.984	6.734E6	5.271E8	0.065	0.512
FB+5%NPsDCu	-259.2	1.08E-9	0.954	1.705E6	2.357E6	0.003	0.395
FB+T	-326.2	6.543E-10	0.974	6.185E6	6.83E7	0.060	0.267
FB+1%DCu+T	-288.6	8.40E-10	0.959	4.321E6	2.079E8	0.052	0.589
FB+2.5%DCu+T	-564.3	5.83E-10	0.967	3.045E6	1.952E8	0.051	0.607
FB+5%DCu+T	-278.9	8.47E-10	0.953	3.202E6	1.646E8	0.127	0.618
FB+2.5%NPsDCu+T	-425.5	6.37E-10	0.973	8.22E6	2.438E8	0.054	0.610

Tabla 21.

Resultados C.E Randles formulaciones con moliendo 240 h.

<i>Formulación c.m</i>	Rs	CPE1-T	CPE1-P	Rp	Wo1-R	Wo1-T	Wo1-P
Blanco	-136.3	3.427E-9	0.897	2.925E7	---	---	---
FB+D	-744.1	2.506E-8	0.724	7195	4358	0.082	0.726
FB+5%DCu	-485.6	2.74E-9	0.883	1.923E6	-4.09E6	0.042	0.652
FB+5%NPsDCu	-267.6	8.027E-10	0.962	1.739E7	3.124E8	0.085	0.597
FB+5%DCu+T	-713.9	7.051E-9	0.822	9.59E5	-1.25E7	0.033	0.735
FB+2.5%NPsDCu+T	-514.6	5.97E-10	0.96	3.78E6	3.11E8	0.128	0.639

Tabla 22.*Resultados C.E Haruyama formulaciones con moliendo a 240 h.*

<i>Formulación c.m</i>	Rs	CPE1-T	CPE1-P	Rp	CPE2-T	CPE2-P	Rc
<i>FB+1%DCu</i>	-446.8	2.34E-9	0.896	1.857E5	2.77E-6	0.582	2.48E14
<i>FB+2.5%DCu</i>	-383	3.502E-9	0.878	1.085E5	1.05E-5	0.354	1E20
<i>FB+1%NPsDCu</i>	-212.3	3.602E-9	0.896	7.652E4	4.48E-6	0.619	1.19E20
<i>FB+2.5%NPsDCu</i>	-403.4	1.604E-9	0.921	1.918E4	3.48E-6	0.430	1E20
<i>FB+T</i>	-533.4	9.47E-10	0.942	2.615E7	9.39E-7	0.489	1E20
<i>FB+1%DCu+T</i>	-841.9	8.44E-9	0.771	8585	2.59E-6	0.66	2.8E4
<i>FB+2.5%DCu+T</i>	-136.5	3.34E-9	0.891	17440	3.50E-8	0.522	5.91E6

Tabla 23.*Resultados C.E Randles formulaciones con moliendo después de inmersión.*

<i>Formulación c.m</i>	Rs	CPE1-T	CPE1-P	Rp	Wo1-R	Wo1-T	Wo1-P
<i>Blanco</i>	-493.4	6.939E-8	0.667	12476	-13120	0.042	0.441
<i>FB+5%NPsDCu</i>	-134.4	2.944E-9	0.907	9.42E6	8.87E6	0.035	0.773
<i>FB+1%DCu+T</i>	-454.8	1.29E-9	0.934	5.62E5	-1.41E6	0.120	0.481
<i>FB+2.5%DCu+T</i>	-68.55	4.727E-7	0.62	1021	482	0.091	0.679
<i>FB+5%DCu+T</i>	-103.6	5.98E-7	0.594	1072	1223	0.126	0.927
<i>FB+2.5%NPsDCu+T</i>	-461.3	2.069E-7	0.599	2950	1.52E4	0.366	0.982

Tabla 24.*Resultados C.E Haruyama formulaciones con moliendo después de inmersión.*

<i>Formulación c.m</i>	Rs	CPE1-T	CPE1-P	Rp	CPE2-T	CPE2-P	Rc
<i>FB+D</i>	-129.6	2.003E-7	0.623	368.6	0.0061	0.403	1E20
<i>FB+1%DCu</i>	-601.3	2.246E-8	0.729	1.08E4	4.77E-5	0.496	1.7E17
<i>FB+2.5%DCu</i>	-439.8	9.013E-8	0.645	2659	1.67E-8	0.599	2.77E17
<i>FB+5%DCu</i>	-216.5	7.39E-9	0.834	8853	4.49E-7	0.477	8.18E4
<i>FB+1%NPsDCu</i>	-172	2.06E-8	0.785	5.28E3	5.38E-5	0.506	1E20
<i>FB+2.5%NPsDCu</i>	-439.8	9.013E-8	0.645	2.65E3	1.67E-8	0.599	3.02E17
<i>FB+T</i>	-45.88	1.704E-6	0.544	164.5	0.0011	0.711	7.40E19



TITULO
“DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES CON PROPIEDADES ANTIINCRUSTANTES BASADOS EN TIERRAS DE DIATOMEAS DOPADAS CON COBRE Y NANOPARTÍCULAS DE COBRE”.

Nombre Memorista: Nicolás Ignacio Garrido Garrido

Modalidad	Presencial	Profesor(es) Patrocinante(s) Dr. Manuel Meléndrez. Dr. David Rojas Jara.
Concepto		
Calificación		
Fecha	31/08/2023	

MSc. Jesús Ramírez Briceño	Ingeniero Supervisor
Universidad de Concepción	Institución
Comisión (Nombre y Firma)	
Dr. Felipe Sanhueza. Dr. Andres Jaramillo.	

RESUMEN

La bioincrustación marina es una de las principales dificultades que enfrenta la industria de transporte y producción marina, este ejerce impactos negativos en la economía, el medio ambiente y la seguridad.

En este contexto, se propone como solución a la problemática antes presentada, el desarrollo de recubrimientos antifouling base solvente, mediante la producción de un aditivo biocida natural elaborado a base de tierras de diatomeas soportadas con iones Cu^{2+} y nanopartículas de CuO . Este estudio propone, la caracterización del aditivo mediante técnicas de espectroscopia y microscopia electrónica, como lo son SEM, DRX y UV-vis. La formulación de los recubrimientos varía en la concentración del aditivo en 1%, 2.5% y 5% respectivamente. Así mismo, la caracterización de las propiedades mecánicas y anticorrosivas de los recubrimientos fue mediante ensayos de adherencia, embutición, ciclo de prohesión y espectroscopia de impedancia electroquímica, mientras que la evaluación antifouling de cada recubrimiento se determinó por medio de inmersión en ambiente marino. Estos ensayos permiten concluir que, los recubrimientos 5% *NpsDcuO c.m* y 2.5 *NpsDcuO+T c.m* fueron los que obtuvieron mejores propiedades, consiguiendo mejores resultados como antiincrustante y anticorrosivo en comparación al resto de formulaciones.