

**Recubrimiento base níquel con propiedades hidrofóbicas y su efecto en la prevención de la corrosión causada por microorganismos en aceros al carbono.**

Elizabeth Yulieth Ruiz Lopez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Metalúrgica

**Director**

Sergio Ismael Blanco Vásquez

PhD en ingeniería

**Codirector**

Jennifer Andrea Ruiz Duran

Microbióloga y bioanalista

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímica

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2024

### **Dedicatoria**

En el umbral de culminar esta etapa significativa, este libro de tesis es el testimonio tangible de un viaje académico lleno de desafíos, aprendizajes y logros, y quiero dedicarlo con todo mi cariño y agradecimiento.

Mi mamá Beatriz López y mi papá Cesar Ruiz, fuente inagotable de amor, creatividad, pasión y sabiduría; a mi hermano, compañero de vida, travesías y cómplice de risas. A mi nona Rosenda, cuyos valores y afecto han dejado una huella indeleble en mi corazón y su presencia ha sido un regalo invaluable.

A mis tíos José Luis y Damaris, por apoyarme y ser mi guía en diversos momentos de mi vida. A mi tía Luz Marina, por su ayuda en la culminación de mis estudios.

A Wilmer, mi amigo desde el inicio de la universidad y compañero de vida, gracias por ser mi apoyo y por compartir este viaje conmigo. A su familia, en especial a Don Javier y Doña Milena que se ha convertido en mi segunda familia, gracias por acogerme con amor.

A cada persona que ha sido parte de esta travesía, gracias por su contribución única. Cada página de este trabajo lleva consigo el reflejo de sus enseñanzas, amor y apoyo. Este logro es tanto suyo como mío, y espero que estas palabras sirvan como expresión de mi profunda gratitud.

### **Agradecimientos**

Hago un especial agradecimiento al profesor Sergio Blanco, por su inestimable contribución a lo largo de este proyecto, su guía desde el inicio hasta la culminación ha sido fundamental, y no puedo dejar de reconocer la acogida que me brindó como tesista. Sus enseñanzas y la pasión que transmite por la electroquímica han dejado una marca indeleble en mi formación académica. A Jennifer Ruiz por aceptar el papel de codirectora en este proyecto. Su apoyo constante, tanto en el avance como en el desarrollo y la culminación, ha sido invaluable. Gracias a ella, he tenido la oportunidad de conocer la microbiología, ampliando así mis horizontes académicos. No quiero pasar por alto el agradecimiento al profesor Carlos Rondón, me motivó a embarcarme en la investigación y fue el impulso que necesitaba para dar los primeros pasos en este apasionante viaje.

Al semillero de Investigación en Recubrimiento Multifuncionales y al Grupo de Investigación en Bioquímica y Microbiología – GIBIM, por sus conocimientos, enseñanzas y buenos valores.

A Tecnoparque Nodo Bucaramanga del SENA y el compañero Yeison Lozano, por la realización de toma de Microscopia Electrónica de Barrido.

Finalmente, pero no menos importante a la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, por su acogida durante estos 5 años de formación académica y profesional.

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	10
2. Objetivos .....	12
2.1 Objetivo General .....	12
2.2 Objetivos Específicos.....	12
3. Fundamentación teórica y antecedentes.....	13
4. Metodología .....	16
4.1 Síntesis del recubrimiento.....	16
4.1.1 Preparación de muestras y electrolitos.....	16
4.1.2 Montaje de la celda, pruebas preliminares y deposición de níquel.....	17
4.1.3 Oxidación química, modificación superficial y medición ángulo de contacto .....	20
4.2 Caracterización morfológica.....	20
4.3 Evaluación electroquímica.....	21
4.4 Evaluación de la corrosión inducida por microorganismos .....	21
5. Resultados y discusión .....	23
5.1 Pruebas preliminares t deposición de níquel.....	23
5.1.1 Voltamperometría cíclica.....	23
5.1.2 Deposición galvanostática .....	25
5.2 Oxidación química, modificación superficial y ángulo de contacto.....	28
5.2.1 Efecto oxidación química y modificación Superficial.....	28
5.2.2 Efecto del envejecimiento en el recubrimiento modificado químicamente.....	30
5.3 Caracterización morfológica.....	31

5.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	33
5.3.2 Voltamperometrías de barrido lineal (LSV) .....	38
5.4 Evaluación de la corrosión inducida por microorganismos .....	40
5.4.1 Aspectos microbiológicos.....	40
5.4.2 Cuantificación pérdida de masa y número más probable (NPM) .....	42
5. Conclusiones .....	44
6. Recomendaciones .....	45
Referencias Bibliográficas .....	46

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1 <i>Concentración del electrolito para electrodeposición de níquel</i> .....	17
Tabla 2 <i>Condiciones de oxidación química y modificación superficial</i> . ....	20
Tabla 3 <i>Composición medio SRB ATCC 1249</i> .....	22
Tabla 4 <i>Variación ángulo de contacto en cada etapa de modificación superficial</i> .....	30

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
Figura 1 <i>Formación paso a paso de biopelículas ilustradas por imágenes AFM-MIC</i> .....	15
Figura 2 <i>Montaje de celda electroquímica para pruebas preliminares.</i> .....	18
Figura 3 <i>Montaje de celda para deposición por control galvanostático.</i> .....	19
Figura 4 <i>Biorreactor para pruebas microbiológicas en bacterias sulfato-reductoras.</i> .....	23
Figura 5 <i>Curvas voltamperometrías cíclicas</i> .....	24
Figura 6 <i>Curva de Cronopotenciometría</i> .....	26
Figura 7 <i>Variación ángulo de contacto del recubrimiento modificado en el tiempo.</i> .....	30
Figura 8 <i>Micrografía electrónica de barrido.</i> .....	32
Figura 9 <i>Curvas Nyquist EIS</i> .....	33
Figura 10 <i>Curvas Bode EIS</i> .....	35
Figura 11 <i>Circuitos equivalentes de sistema de recubrimientos.</i> .....	37
Figura 12 <i>Curvas de polarización en solución 3,5%NaCl.</i> .....	38
Figura 13 <i>Comparación de valores obtenidos en voltamperometrías de barrido lineal.</i> .....	39
Figura 14 <i>Agregados de FeS sobre la superficie.</i> .....	40
Figura 15 <i>Superficie de los cupones modificados según el tiempo de exposición en el medio.</i> ...	41
Figura 16 <i>Pérdida de peso del hierro en medio inoculado con D. Vulgaris.</i> .....	42
Figura 17 <i>Cuantificación NPM de bacterias en la biopelícula de la superficie.</i> .....	43

## Resumen

**Título:** Recubrimiento base níquel con propiedades hidrofóbicas y su efecto en la prevención de la corrosión causada por microorganismos en aceros al carbono.\*

**Autor:** Elizabeth Yulieth Ruiz Lopez\*\*

**Palabras Clave:** Recubrimientos, electrodeposición galvanostática, modificación química, corrosión microbiológica.

**Descripción:** Para controlar el proceso de corrosión en materiales, se desarrollan recubrimientos enfocados en evitar el contacto directo del material con el medio corrosivo. Sin embargo, la morfología estándar de estos recubrimientos es insuficiente para abordar de manera efectiva la biocorrosión dado que los microorganismos tienden a formar biopelículas sobre los recubrimientos y degradar los materiales. El objetivo de la investigación se centra en la evaluación de la inhibición de la Corrosión Inducida por Microorganismos, sobre un acero al carbono con recubrimiento modificado que denota propiedades hidrofóbicas.

Como metodología se realizaron recubrimientos a partir de una electrodeposición de níquel sobre acero, seguido de una oxidación y modificación superficial que aumentan la rugosidad y promueven la repelencia hídrica. Posteriormente, se realizó la caracterización fisicoquímica a través de microscopía electrónica de barrido y medición de ángulo de contacto para evaluar hidrofobicidad. Se evaluó su eficacia y estabilidad de protección del recubrimiento modificado con respecto al acero desnudo mediante ensayos electroquímicos. Y su capacidad de protección frente a la corrosión microbiológica se determinó por la cuantificación de pérdida de masa de los cupones sumergidos en un medio de cultivo con la bacteria *Desulfovibrio Vulgaris*.

La modificación superficial del recubrimiento logró un aumento deseado en la rugosidad que contribuye a la creación de una superficie hidrofóbica, esto debido a que proporciona una mayor área superficial y microcavidades que favorece la formación de una capa de aire atrapada en la interfaz. A su vez, esta repelencia al agua evita la acumulación de humedad y, por lo tanto, reduce el potencial de formación de sitios de corrosión, además, crea una barrera física para la adhesión de microorganismos y depósitos reduciendo la actividad biocorrosiva. Los ensayos electroquímicos mostraron la eficacia del recubrimiento, reduciendo la velocidad de corrosión de 24,467 mpy para el acero desnudo a 1,797 mpy para el recubrimiento modificado, así como en la prueba microbiológica indica una protección a la adhesión de microorganismos en la superficie hidrofóbica.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingeniería Fisicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Pregrado. Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez. PhD en Ingeniería. Codirector: Jennifer Andrea Ruiz Duran. Microbióloga y bioanalista.

### Abstract

**Title:** Nickel based coating with hydrophobic properties and its effect on the prevention of corrosion caused by micro-organisms on carbon steels.\*

**Author:** Elizabeth Yulieth Ruiz Lopez\*\*

**Key Words:** Coatings, electroplating, galvanostatic electrodeposition, chemical modification, microbiological corrosión.

**Description:** To control the corrosion process in materials, coatings are developed that focus on avoiding direct contact of the material with the corrosive medium. However, the standard morphology of these coatings is insufficient to effectively address biocorrosion since microorganisms tend to form biofilms on the coatings and degrade the materials. The objective of the research focuses on the evaluation of the inhibition of microorganism-induced corrosion on a carbon steel with a modified coating denoting hydrophobic properties.

As a methodology, coatings were made from an electrodeposition of nickel on steel, followed by oxidation and surface modification to increase roughness and promote water repellency. Subsequently, physicochemical characterisation was performed by scanning electron microscopy and contact angle measurement to evaluate hydrophobicity. The efficacy and protective stability of the modified coating with respect to bare steel was evaluated by electrochemical tests. And its ability to protect against microbiological corrosion was determined by quantifying the mass loss of the coupons immersed in a culture medium with the bacterium *Desulfovibrio Vulgaris*.

The surface modification of the coating achieved a desired increase in roughness that contributes to the creation of a hydrophobic surface by providing a larger surface area and microcavities that favours the formation of a trapped air layer at the interface. In turn, this water repellency prevents the accumulation of moisture and therefore reduces the potential for corrosion sites to form, and also creates a physical barrier to the adhesion of micro-organisms and deposits reducing biocorrosive activity. Electrochemical tests showed the effectiveness of the coating, reducing the corrosion rate from 24,467 mpy for the bare steel to 1,797 mpy for the modified coating, as well as in the microbiological test indicating a protection to the adhesion of microorganisms on the hydrophobic surface.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physical and Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Undergraduate. Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez. PhD in Engineering. Co-director: Jennifer Andrea Ruiz Duran. Microbiologist and bioanalyst.

## Introducción

La corrosión es un problema que afecta a una amplia variedad de materiales en diversas industrias, esta tiene un impacto negativo en la seguridad y la fiabilidad de las estructuras y equipos, lo que puede tener graves consecuencias económicas, ya que los costos asociados con la reparación y el reemplazo de componentes corroídos pueden ser significativos. Estudios realizados por AMPP, han demostrado que el costo de la corrosión supera el 3,4 % del producto interno bruto (PIB) mundial. Eso es más de 2,5 billones de dólares a nivel global (AMPP Recognizes World Corrosion Awareness Day, impacto of Corrosion Control, n.d.).

Una solución común para proteger los materiales de la corrosión es mediante la aplicación de recubrimientos para evitar que el material entre en contacto directo con el aire, agua u otros productos químicos, lo que reduce significativamente el riesgo de corrosión. Entre los recubrimientos metálicos, los recubrimientos de níquel son de los más utilizados debido a su capacidad anticorrosiva, además de mejorar las propiedades tribológicas de la superficie. Sin embargo, la biocorrosión es un problema más difícil de abordar y en el cual los recubrimientos de níquel en su morfología tradicional no inhiben satisfactoriamente la proliferación bacteriana en la superficie de los materiales.

La biocorrosión o corrosión inducida por microorganismos (MIC, por sus siglas en inglés), es un tipo de corrosión causado por la actividad de microorganismos, como bacterias, hongos y algas, que pueden colonizar las superficies metálicas creando una biopelícula y producir productos químicos corrosivos. Los biocidas son a menudo utilizados para tratar la biocorrosión, pero tiene limitaciones debido a su toxicidad, que puede afectar a otros organismos como plantas, animales y seres humanos y causar problemas ambientales si se liberan al entorno en grandes cantidades.

Por lo tanto, para mitigar este problema, se investiga la modificación de materiales convencionales, tanto en su composición y/o morfología que denoten propiedades mejores para combatir el desarrollo de biopelículas. En este sentido, una tecnología emergente en estudio son los recubrimientos hidrofóbicos, que son recubrimientos que repelen el agua y otros líquidos. Estos recubrimientos modifican las condiciones del sustrato para ayudar a prevenir la acumulación de agua en las superficies metálicas y, por lo tanto, inhibir la adhesión de colonias bacterianas. Además, los recubrimientos hidrofóbicos también pueden tener propiedades autolimpiantes, lo que significa que la suciedad y otros contaminantes se lavan con la lluvia, dejando la superficie metálica libre de cualquier depósito orgánico.

Basado en las consideraciones anteriormente expuestas, el presente trabajo tiene como propósito evaluar la efectividad de un recubrimiento hidrofóbico como barrera efectiva contra la colonización microbiana en la superficie de un acero al carbono AISI SAE 1045 y su consecuente influencia en la prevención de la corrosión inducida por microorganismos.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo General

Evaluar la capacidad de un revestimiento base níquel con propiedades hidrofóbicas en la prevención de la corrosión causada por microorganismos en acero al carbono.

### 2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar un recubrimiento con técnicas electroquímicas y luego transformar su estructura mediante procedimientos químicos.

Identificar los cambios morfológicos en la superficie de los recubrimientos mediante microscopia electrónica de barrido.

Determinar la estabilidad del recubrimiento electroquímicamente.

Evaluar el efecto inhibitor de la adhesión de microorganismos en la superficie en presencia de la bacteria *Desulfovibrio Vulgaris*.

### 3. Fundamentación teórica y antecedentes

Bajo condiciones atmosféricas, la mayoría de los metales y aleaciones exhiben una vulnerabilidad intrínseca a la corrosión. Este proceso corrosivo puede tener un impacto significativo en la integridad de equipos industriales, disminuir la durabilidad de la infraestructura y afectar la calidad del entorno ambiental (Jafar Mazumder, 2020).

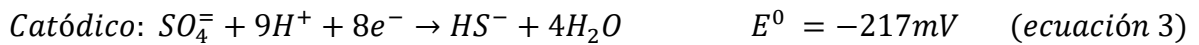
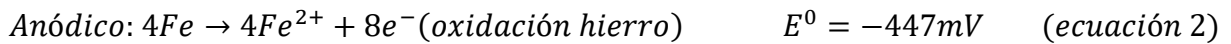
La corrosión industrial puede clasificarse en función del entorno en corrosión interna y externa. La corrosión externa se debe a condiciones ambientales adversas como alta humedad y altas temperaturas, donde los recubrimientos y la protección catódica son las mejores estrategias de mitigación. Por otro lado, la corrosión interna ocurre en sistemas de almacenamiento o transporte de sustancias gaseosas o líquidas, con factores como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y microorganismos como causantes. En este último, la aceleración de la corrosión de materiales debido a la actividad microbiana se conoce como corrosión inducida microbiológicamente. Los materiales afectados por este tipo de procesos también son diversos, existen reportes de corrosión microbiológica en la gran mayoría de metales y aleaciones utilizadas en ingeniería, y se sugiere que el 50% de los costos causados por procesos corrosivos tienen incidencia de bio-corrosión (Ohanian, M, 2014). Para combatirla, se utilizan tratamientos de eliminación y biocidas, siendo los inhibidores de corrosión la técnica estándar para mitigar la corrosión interna, aplicados en concentraciones específicas (Finšgar & Jackson, 2014). La aplicación de biocidas se debe realizar de manera frecuente, liberando sustancias tóxicas al entorno, generando un impacto ambiental significativo.

Se reconoce que una diversidad de microorganismos está vinculada al MIC, y se ha establecido que las bacterias reductoras de sulfato (BSR) desempeñan un papel destacado en este fenómeno, estas son habitualmente encontradas en sistemas de tuberías subterráneas, plataformas petrolíferas y otras infraestructuras marinas que interactúan con agua de mar (Dou et al., 2021;

Tiburcio et al., 2021). La BSR, tienen la capacidad de utilizar sulfatos como aceptores finales de electrones en una reacción de respiración anaerobia, reduciendo el sulfato sin incorporarlo a su biomasa, en un proceso denominado reducción desasimilatoria de sulfato (ecuación 1). Como producto de esta reacción, se genera sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), un compuesto corrosivo, que trae efectos contaminantes en el aire y lleva al deterioro de productos como el petróleo.



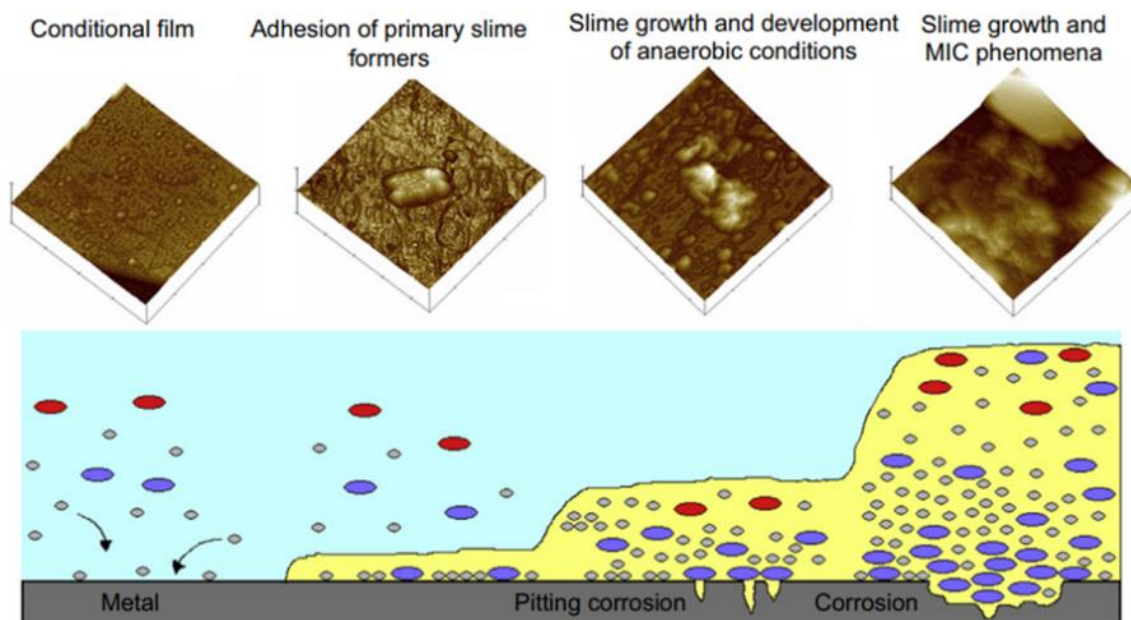
No obstante, en el acero al carbono a un pH neutro, ocurre la transferencia extracelular de electrones (EET) desde el hierro elemental ( $Fe^0$ ) (ecuación 2), hacia la reducción de sulfato (ecuación 3), lo que contribuye a la generación de energía (Jia et al., 2019; Wang et al., 2020). Las dos semirreacciones electroquímicas en el proceso EET-MIC del acero al carbono por parte de las BSR que se combinan a continuación son termodinámicamente beneficiosas.



La comprensión tradicional de la MIC implica la formación de biopelículas que proporcionan un nicho para que los microorganismos corrosivos crezcan y proliferen. Estos viven en los fluidos en forma planctónica, que desde el punto de vista de corrosión son menos peligrosos que aquellos que forman biopelículas o se encuentran en forma sésil. En estado sésil, los microorganismos se encuentran adheridos a la superficie recubiertos por una matriz de exopolisacaridos, lo que promueve la acumulación de células y productos metabólicos que impacta la degradación del metal. Un esquema del desarrollo de la biopelícula, ilustrado por imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) tomadas en diferentes intervalos de tiempo, se muestra en la Figura 1.

**Figura 1**

*Formación paso a paso de biopelículas ilustradas por imágenes AFM-MIC*



*Nota.* Tomado de Woodhead Publishing Series in Energy (Shaban & Trif, 2017).

Es por esto, que en los últimos años una de las tecnologías alternativas más estudiadas para diferentes aplicaciones industriales como la Oil & Gas, textil y automotriz, radica en el desarrollo y modificación de las superficies en los materiales, de tal forma que exhiban un comportamiento superhidrofóbico al entrar en contacto con fluidos (Ijaola et al., 2020; Manoharan & Bhattacharya, 2019). Esta se ha realizado por medio de diferentes técnicas como grabado químico, sol-gel, anodización, electrodeposición, entre otras. A partir de esto, se ha logrado entender y estudiar las aplicaciones que pueden tener un futuro prometedor en la industria.

Considerando específicamente las aplicaciones en el área de estudio de este proyecto se pueden nombrar los trabajos realizados por autores como (Beatriz et al., 2008) quien ha realizado un estudio experimental de corrosión en metales de uso industrial por desulfobibrio desulfuricans;

y Vigdorovich et al., 2021, el cual estudia el efecto protector de recubrimientos superhidrofóbicos sobre acero al carbono en diferentes ambientes. Por último, autores como Ferrari et al., 2019; Meena et al., 2020; Varshney et al., 2021; Vazirinasab et al., 2018; D. Zhang et al., 2015; Z. H. Zhang et al., 2018; quienes han investigado la relación entre la propiedad superhidrofóbica de recubrimientos u otros materiales, que actúen controlando la corrosión de los metales y la protección ante ambientes marinos. Todo esto se puede asociar con superficies que previenen la formación de las biopelículas sobre el material a proteger.

#### **4. Metodología**

El procedimiento experimental se dividió en cuatro etapas importantes: i) síntesis del recubrimiento; ii) Caracterización morfológica, iii) evaluación electroquímica y iv) Evaluación de la corrosión inducida por microorganismos.

##### **4.1 Síntesis del recubrimiento**

###### ***4.1.1 Preparación de muestras y electrolitos***

El material para evaluar corresponde a cupones de acero AISI SAE 1045, sus dimensiones son de 1 cm de espesor y 1.2 cm de diámetro. Las muestras se desbastaron con papel de carburo de silicio con una granulometría No. 80, esto debido a que se busca un procedimiento efectivo, simple y aplicable en la industria. Posteriormente con el fin de mejorar el contacto eléctrico en el montaje de la celda se realiza una soldadura de estaño entre el cable de cobre calibre 12 y el acero. Finalmente se realiza una limpieza profunda de la superficie, sumergiendo el electrodo de trabajo en un vaso con etanol dentro de un baño de ultrasonido durante 5 minutos y de esta manera se garantiza que no haya cualquier suciedad que afecte la adherencia del recubrimiento.

Los recubrimientos de níquel son ampliamente utilizados por su propiedad anticorrosiva, para realizar la electrodeposición de níquel se utiliza solución Watts, por ser la referencia industrial para procesos similares. El baño de Watts formulado por el profesor Oliver Watts en su composición tiene sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) (Schlesinger, 2010) y la composición utilizada se presenta en la tabla 1. Normalmente a estos baños de deposición se le incorporan aditivos para obtener recubrimientos uniformes en su superficie, sin embargo, a la solución no se le adiciona ningún otro tipo de aditivo, ya que se busca una superficie rugosa.

**Tabla 1**

*Concentración del electrolito para electrodeposición de níquel*

Solución	pH	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Unidades
Watts	3	100	5	30	g/L

#### **4.1.2 Montaje de la celda, pruebas preliminares y deposición de níquel**

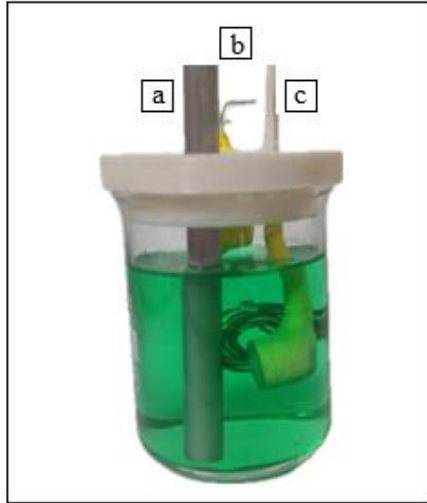
La celda electroquímica utilizada para realizar las pruebas preliminares se encuentra esquematizado en la figura 2. Este montaje consta de:

- a) Electrodo de Pseudoreferencia, corresponde a un electrodo de níquel, se eligió debido a su practicidad y costo para aplicaciones industrial; además, al encontrarse en estabilidad con los iones en níquel en solución las condiciones de los potenciales o corrientes obtenidos aseguran la electrodeposición de níquel.
- b) Electrodo auxiliar o de platino, quien garantiza cerrar el circuito eléctrico en una celda electroquímica y permitir que ocurran las reacciones electroquímicas en el electrodo de trabajo.
- c) Electrodo de trabajo, cupones del material de estudio explicado en el inciso 3.1.1

d) Potenciostato/ Galvanostato GAMRY 1010B, permite el control y lectura de los potenciales o corrientes de los procesos electroquímicos ocurridos en la celda.

### Figura 2

*Montaje de celda electroquímica para pruebas preliminares.*



*Nota.* La celda se encuentra conformada por electrodo de pseudoreferencia de níquel (a), electrodo auxiliar de platino (b), electrodo de trabajo de acero (c)

Las pruebas preliminares consistieron en el ensayo electroquímico de voltamperometría cíclica donde se permite el estudio de los procesos de oxidación y reducción de los iones metálicos dentro del sistema. Se realizó un barrido de potencial en un rango específico para estudiar las zonas de reducción, debido a que es el proceso que se va a realizar, allí se evaluaron diferentes valores de corrientes con el fin de escoger la adecuada para realizar la deposición de níquel. Se realizaron voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido (10-20-30-40-50 mV/s) para asegurar una ventana de trabajo conveniente y evitar reacciones que afecten la electrodeposición como evolución de hidrógeno, oxidación del electrodo de trabajo o no se garantice un recubrimiento homogéneo en la superficie.

El proceso de deposición, inicialmente se realizó con el montaje de la figura 2 para analizar los cambios físicos y electroquímicos dependiendo de las condiciones que se escogieron en las voltamperometrías y así finalmente escoger la más adecuada. Pensando en un posible escalamiento industrial, la electrodeposición del recubrimiento se realizó bajo control galvanostático. La electrodeposición de los recubrimientos se realizó manteniendo constante el tiempo (30 minutos), variando la corriente aplicada, y registrando la variación del potencial versus el tiempo. Una vez establecida la mejor condición, la deposición galvanostática de los recubrimientos de níquel, se realizó en una celda rectangular más simplificada con un volumen de 200 mL de solución Watts, tal como se encuentra esquematizado en la figura 3, se utiliza una fuente de alimentación eléctrica, la cual permite fijar las condiciones de electrodeposición y se encuentra conectada a un cable negro de polaridad negativa que corresponde al cátodo en este caso nuestro electrodo de trabajo y el cable rojo va conectado al ánodo que son cuatro barras de níquel ubicadas en las esquinas de la celda, para garantizar que el campo del depósito en la superficie se realice de manera homogénea.

### Figura 3

*Montaje de celda para deposición por control galvanostático.*



### 4.1.3 Oxidación química, modificación superficial y medición ángulo de contacto

Una vez definidos los parámetros de electrodeposición (corriente aplicada y tiempo), se realizó una oxidación química, a partir de la inmersión en una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0,5 M y agua tipo I a una temperatura constante de 50°C durante 45 minutos, con el fin de generar óxidos estables y se finaliza con una modificación superficial a partir de una solución de ácido esteárico 0,8 % wt en etanol. Las condiciones mostradas en la tabla 2, fueron seleccionadas tras consultar las mejores condiciones en proyectos de investigación realizados anteriormente en el Semillero de Investigación en Recubrimientos Multifuncionales (Hernandez, 2017; Arciniegas & Pierre, 2020).

**Tabla 2**

*Condiciones de oxidación química y modificación superficial.*

Parámetros	Oxidación		Modificación	
	Solución	Unidades	Solución	Unidades
Concentración	KOH 0,5	M	Ácido esteárico 0,8	% wt
Tiempo	45	Min	60	Min
Temperatura	50	°C	22	°C

### 4.2 Caracterización morfológica

Las muestras se analizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), de 3ra generación VEGA con fuente de electrones de filamento de tungsteno con Kilovoltaje de 5.0 kV integrado con análisis de composición elemental en vivo en única ventana del software de TESCAN, para determinar el cambio de morfología del recubrimiento en cada etapa de síntesis y homogeneidad de la película sobre la superficie del acero.

La humectabilidad de los recubrimientos se evaluó en cada etapa experimental utilizando un analizador de forma de gotas modelo DSA25 de la marca Krüss, con la finalidad de llevar un

control del proceso en la obtención de una superficie hidrofóbica. El estudio se llevó a cabo midiendo el ángulo de contacto óptico (OCA), a partir del método de la gota sésil con agua destilada a temperatura ambiente y manejando un volumen de gota de 2  $\mu$ L.

#### **4.3 Evaluación electroquímica**

Como el recubrimiento que se obtiene, de igual manera debe proteger los demás tipos de corrosión que se puedan presentar, se evaluó su eficacia y estabilidad de protección al acero desnudo, acero con recubrimiento de níquel, recubrimiento oxidado y cuando se modifique superficialmente mediante ensayos electroquímicos en una celda electroquímica de tres electrodos, donde se utilizó un electrodo de grafito como auxiliar, un electrodo de Ag/AgCl saturado como referencia y acero modificado como electrodo de trabajo en una solución 3.5 %wt de NaCl. La evaluación se realizó mediante la medición del potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicando frecuencias de 100 kHz a 0,01 Hz y voltamperometría de barrido lineal (LSV) para evaluar la mejora de la resistencia a la corrosión del revestimiento modificado. Todas estas pruebas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato modelo GAMRY 1010B y siguiendo los procedimientos establecidos en las normas ASTM G3.

#### **4.4 Evaluación de la corrosión inducida por microorganismos**

Para evaluar la actividad microbiana y los resultados sobre la efectividad del recubrimiento para mitigar la corrosión inducida por microorganismos, se utilizaron las mismas dimensiones de los cupones utilizados para las mediciones electroquímicas. Antes de los experimentos las muestras se esterilizaron con glutaraldehído 2 % y tratamiento ultravioleta (uv-VIS) a temperatura ambiente durante 15 min. Se seleccionó como cepa SRB a la bacteria *Desulfovibrio Vulgaris* y se

usó como solución ATCC 1249 como medio de Baar modificado para SRB en el biorreactor. La composición del medio se muestra en la tabla 3.

**Tabla 3**

*Composición medio SRB ATCC 1249.*

<b>Componente I</b>		<b>Unidades</b>	
<b>Sulfato de Magnesio (<math>MgSO_4</math>)</b>	2	g	
<b>Citrato de Sodio</b>	5	g	
<b>Sulfato de Calcio (<math>CaSO_4 \cdot 2H_2O</math>)</b>	1	g	
<b>Cloruro de Amonio (<math>NH_4Cl</math>)</b>	1	g	
<b>Agua tipo I</b>	400	ml	
<b>Componente II</b>			
<b>Fosfato Dipotásico (<math>K_2HPO_4</math>)</b>	0.5	g	
<b>Agua tipo I</b>	200	ml	
<b>Componente III</b>			
<b>Lactato de Sodio</b>	3.5	g	
<b>Extracto de levadura</b>	1	g	
<b>Agua tipo I</b>	400	ml	

Cada componente se ajusta a pH 7.5 y se esteriliza en autoclave a 120°C. Los tres componentes se mezclan y se adicionan al reactor mientras está caliente y se gasea con nitrógeno de alta pureza durante 2 horas, para excluir la mayor cantidad de oxígeno posible. Una vez el reactor se encuentra en condiciones anaerobias 37 °C se inocularon 7 ml en 700 ml del medio abiótico para una concentración inicial de *D. vulgaris* de 1-5 x10<sup>5</sup> células/mL. El biorreactor mostrado en la figura 4 se mantuvo con temperatura y agitación intermitente para asegurar homogeneidad en todo el medio durante 22 días. La capacidad de protección frente al CIM se determinó por la cuantificación de pérdida de masa de los cupones sumergidos en función del

tiempo de inmersión (8, 14 y 22 días). Este procedimiento se realizó según la norma ASTM G1-03, la cual es la práctica estándar para preparación, limpieza y evaluación de la prueba de corrosión.

#### **Figura 4**

*Biorreactor para pruebas microbiológicas en bacterias sulfato-reductoras.*



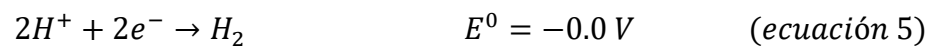
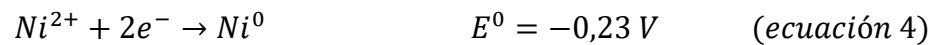
## **5. Resultados y discusión**

### **5.1 Pruebas preliminares t deposición de níquel**

#### **5.5.1 Voltamperometría cíclica**

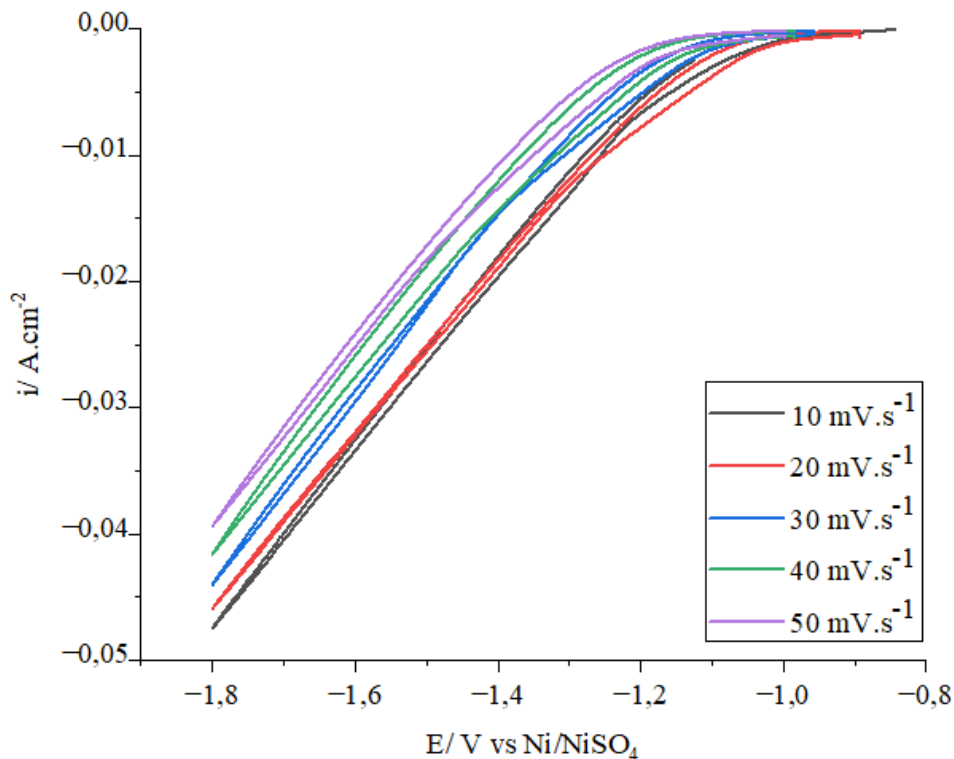
Con las muestras y electrolito especificado en la sección 3.1.1, se evaluó el comportamiento del electrodo de acero en el baño de Watts mediante voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (ver figura 5). Se definió la ventana de potencial entre  $-0,8V$  a  $-1.8V$  Vs Ni/NiSO<sub>4</sub>, de manera que se pudiera estudiar el proceso de reducción (región catódica), evitando los potenciales en los que podría oxidarse el electrodo o el recubrimiento. Las curvas obtenidas muestran un aumento exponencial de la densidad de corriente de reducción al barrer el

potencial en sentido negativo. Esta relación exponencial entre la corriente y el potencial se relaciona con los procesos controlados por la cinética de la reacción. En este caso, además de la reacción de reducción de los iones de níquel, debido al pH de la solución (pH=3) ocurre de manera simultánea la reducción del  $H^+$  para producir hidrógeno gaseoso. Estos procesos ocurren de acuerdo con las siguientes reacciones.



### Figura 5

*Curvas voltamperométrías cíclicas*

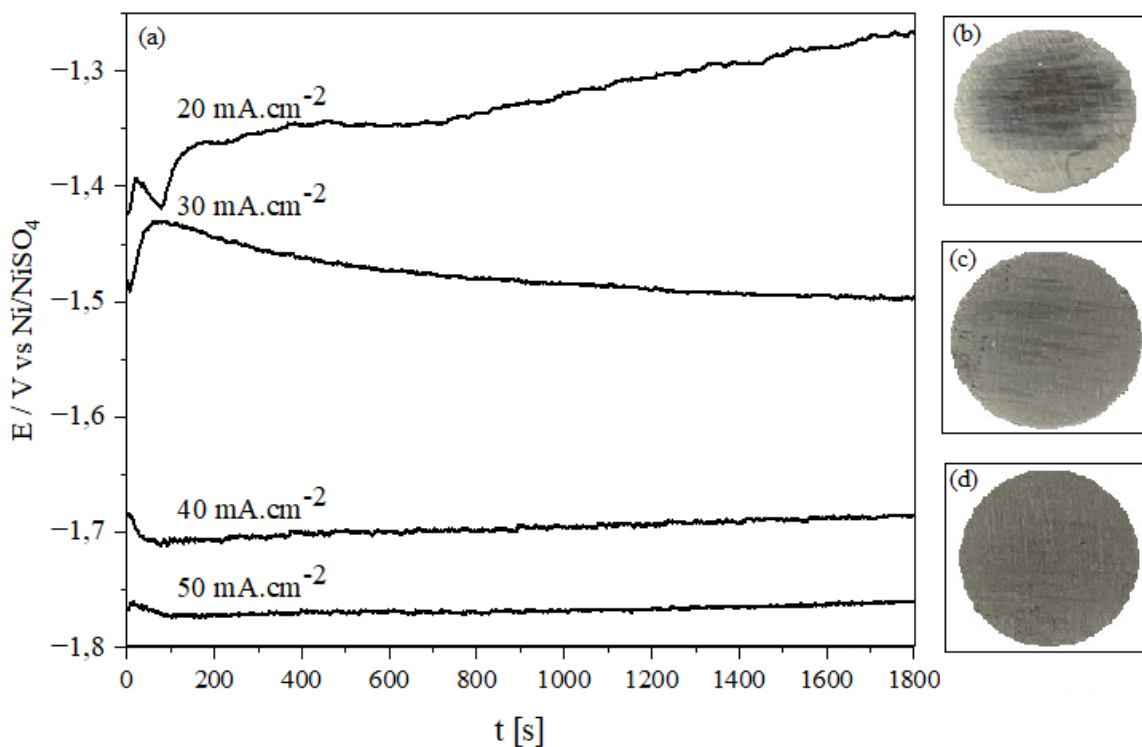


*Nota.* La prueba fue realizada a electrodos de acero AISI SAE 1045 en solución WATTS a distintas velocidades.

Adicionalmente, se tiene que el níquel es catalítico para la reacción de evolución de hidrógeno, por lo tanto, una vez se genere una monocapa de níquel sobre el electrodo de acero, la reacción de evolución de hidrógeno aumentará en proporción versus la reacción de reducción de  $\text{Ni}^{2+}$ . Esta condición genera un compromiso en la selección de las posibles corrientes a elegir para realizar la electrodeposición galvanostática, si la corriente es muy pequeña se limita la reacción de evolución de hidrógeno, pero se dificulta la formación de un depósito homogéneo, por otro lado, si se aplican corrientes muy altas es posible generar una electrodeposición masiva en la superficie del electrodo, pero la evolución de hidrógeno podría generar defectos como poros o grietas. Este razonamiento nos lleva a la selección de cuatro condiciones de densidad de corriente a partir de la figura 5, ya que proporcionan información fundamental para comprender y optimizar el proceso de electrodeposición de níquel.

### ***5.1.2 Deposición galvanostática***

La electrodeposición se llevó a cabo galvanostáticamente aplicando -20, -30, -40 y -50  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  Vs Ni/NiSO<sub>4</sub>, y cada condición se mantuvo durante un período de media hora. Durante la síntesis de la película de níquel, se registró la variación del voltaje. Los resultados de estos registros se presentan en los cronopotenciogramas de la figura 6 (a).

**Figura 6***Curva de Cronopotenciometría*

*Nota.* (a) Cronopotenciometrías obtenidas al electrodeponer níquel sobre los electrodos de acero AISI SAE 1045 utilizando una solución WATTS. Imagen de los recubrimientos obtenidos se muestran para cada condición de densidad de corriente (b) a  $-20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (c) a  $-30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y (d)  $-40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Adicional, el recubrimiento obtenido aplicando  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  se desprendía al finalizar la deposición.

Al aplicar una densidad de corriente de  $-20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , se observa que el potencial varía entre  $-1.4$  y  $-1.3$  voltios, siendo este el menor sobrepotencial observado de los cuatro procesos observados, este hecho concuerda con lo esperado, ya que de acuerdo con la ecuación de Butler-Volmer bajo control cinético el sobrepotencial debería aumentar en función de la corriente. En este

caso específico la reducción del potencial en función del tiempo podría estar relacionado con una disminución del sobrepotencial requerido para la evolución de hidrógeno al generarse los primeros núcleos de níquel.

Por el contrario, en las condiciones de  $-40$ ,  $-30$  y  $-50 \text{ mA.cm}^{-2}$ , se observa un aumento en el voltaje en los primeros segundos, lo que se relaciona con la deposición de la primera capa de iones de níquel en el acero, donde posiblemente se generen núcleos tridimensionales que aumenten el área electroquímicamente activa, y en consecuencia el potencial necesario para generar el depósito. Luego, las curvas se estabilizan, indicando que se alcanza un estado cuasiestacionario, donde el recubrimiento crece de forma homogénea en la superficie. Los recubrimientos obtenidos a  $-30$  y  $-40 \text{ mA.cm}^{-2}$ , garantizan una cobertura sobre la superficie del acero más homogénea. Sin embargo, a  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , representada en la figura 1 (c), se observan algunos poros, lo que coincide con una mayor curvatura y caída en la curva. Esto significa que esta condición promueve la evolución del hidrógeno sin lograr un desprendimiento eficaz de la superficie del electrodo.

Finalmente, al aplicar  $-50 \text{ mA.cm}^{-2}$ , se genera un recubrimiento de gran espesor con un anclaje deficiente, lo que no permite una buena adherencia del recubrimiento, ya que genera tensiones entre el acero y el recubrimiento, lo que provoca que este último se desprenda con facilidad. En última instancia, se selecciona la condición de  $-40 \text{ mA.cm}^{-2}$ , ya que su síntesis se considera más controlable y se obtienen recubrimientos homogéneos con una menor cantidad de poros, como se puede observar en la figura 1 (d).

La elección de una densidad de corriente de  $-40 \text{ mA.cm}^{-2}$ , ha posibilitado una reducción significativa en el tiempo de deposición, disminuyéndolo de 30 a 15 minutos en el proceso de galvanoplastia. Esta modificación en la densidad de corriente ha permitido optimizar el proceso de deposición, brindando ventajas técnicas notables.

El principio subyacente radica en la aplicación de la Ley de Faraday, la cual establece que la cantidad de sustancia depositada o liberada en un electrodo es proporcional a la cantidad de carga eléctrica que fluye a través del circuito. En este caso, la densidad de corriente más elevada ha generado un flujo de carga eléctrica mayor por unidad de tiempo. Como resultado, se ha logrado la misma cantidad deseada de níquel depositado en la superficie del electrodo en un lapso sustancialmente menor, reduciendo a la mitad el tiempo requerido. Es relevante mencionar que el proceso de electrodeposición se llevó a cabo a una temperatura constante de 22°C. Esta elección de temperatura se basa en las condiciones controladas y estándar del laboratorio, lo que asegura la reproducibilidad y consistencia de los resultados.

## **5.2 Oxidación química, modificación superficial y ángulo de contacto**

### ***5.2.1 Efecto oxidación química y modificación Superficial***

La primera etapa de modificación en la superficie del acero depositado se realiza mediante la inmersión del acero recubierto en una solución oxidante controlada de KOH 0,5M. La solución de KOH proporciona iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), alcalinizando la solución a un pH 14.

El proceso que ocurre en la superficie del sustrato se explica mediante los diagramas de Pourbaix del níquel donde a este pH la región corresponde a la estabilidad de hidróxidos y óxidos de níquel. La adsorción de iones hidroxilo en la superficie de niquelado puede conducir a la formación de una capa inicial de hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ), el objetivo de realizar este proceso es un baño termostático a 50°C es aumentar la cinética de reacción de la formación de la capa para que sea óptima, estable y homogénea sobre la superficie. La capa de hidróxido de níquel formada inicialmente puede experimentar una reacción adicional con el oxígeno atmosférico para formar óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), dependiendo de la concentración de oxígeno disponible. A medida que se desarrolla la oxidación, la superficie del níquel experimenta cambios estructurales y químicos. Se

espera que el níquel en la superficie forme una capa de óxido que actúe como un recubrimiento protector y mejorar la durabilidad del material; además, este proceso de oxidación genera una rugosidad que es tomada inicialmente para llegar a la obtención de la superficie hidrofóbica.



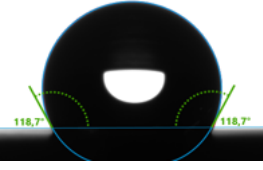
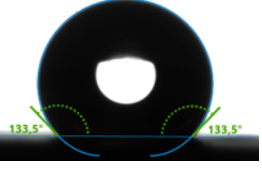
Seguido, se realiza el proceso de modificación superficial en una solución de ácido esteárico 0,8%wt en etanol. El ácido esteárico es un ácido graso saturado que pertenece a la familia de los ácidos grasos de cadena larga. Tiene una cadena hidrocarbonada saturada con 18 átomos de carbono y una cabeza funcional ácida. Cuando se utiliza como modificador superficial, el ácido esteárico tiende a adsorberse en la superficie del níquel debido a la interacción entre la cabeza ácida y los iones metálicos en la superficie del metal. Esta adsorción puede formar una capa monomolecular de ácido esteárico sobre la superficie del níquel.

La cadena hidrocarbonada del ácido esteárico es hidrofóbica, lo que significa que tiene una afinidad por las sustancias no polares y tiende a evitar el contacto con el agua. La formación de la capa de ácido esteárico confiere propiedades hidrofóbicas a la superficie, lo que significa que la superficie repelerá el agua. También puede tener propiedades oleofóbicas, lo que implica una resistencia a los aceites. La capa de ácido esteárico puede actuar como una barrera física y química, protegiendo la superficie del níquel contra la corrosión. Al evitar el contacto directo con la solución y proporcionar una capa estable, puede prevenir la oxidación adicional de la superficie del níquel.

Finalmente, en la tabla 4, se observa la variación de ángulo de contacto obtenido para cada fase, en donde inicia con la superficie con alta humectabilidad y un ángulo de  $41,2^{\circ}\text{C}$  para el acero AISI SAE 1045 y se logra con la modificación superficial un recubrimiento hidrofóbico con un ángulo de  $133,5^{\circ}\text{C}$ . Esta variación confirma el efecto esperado con cada uno de los tratamientos realizados.

**Tabla 4**

*Variación ángulo de contacto en cada etapa de modificación superficial.*

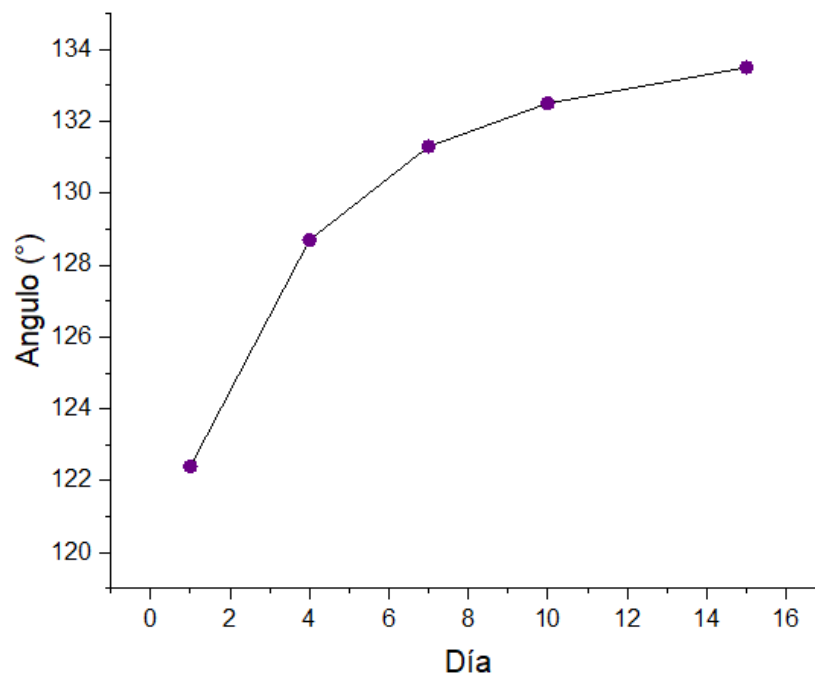
Ángulo	41.2°	56.1°	118,7°	133,5°
Figura de la gota sobre la superficie				
Condición	Desnudo	Niquelado	Oxidado	Modificado

### 5.2.2 Efecto del envejecimiento en el recubrimiento modificado químicamente

Con el fin de estudiar el comportamiento y estabilidad del recubrimiento modificado que fue sintetizado, se evaluó el ángulo de contacto para los recubrimientos en función del tiempo, el cual se muestra en la figura 7.

**Figura 7**

*Variación ángulo de contacto del recubrimiento modificado en el tiempo.*



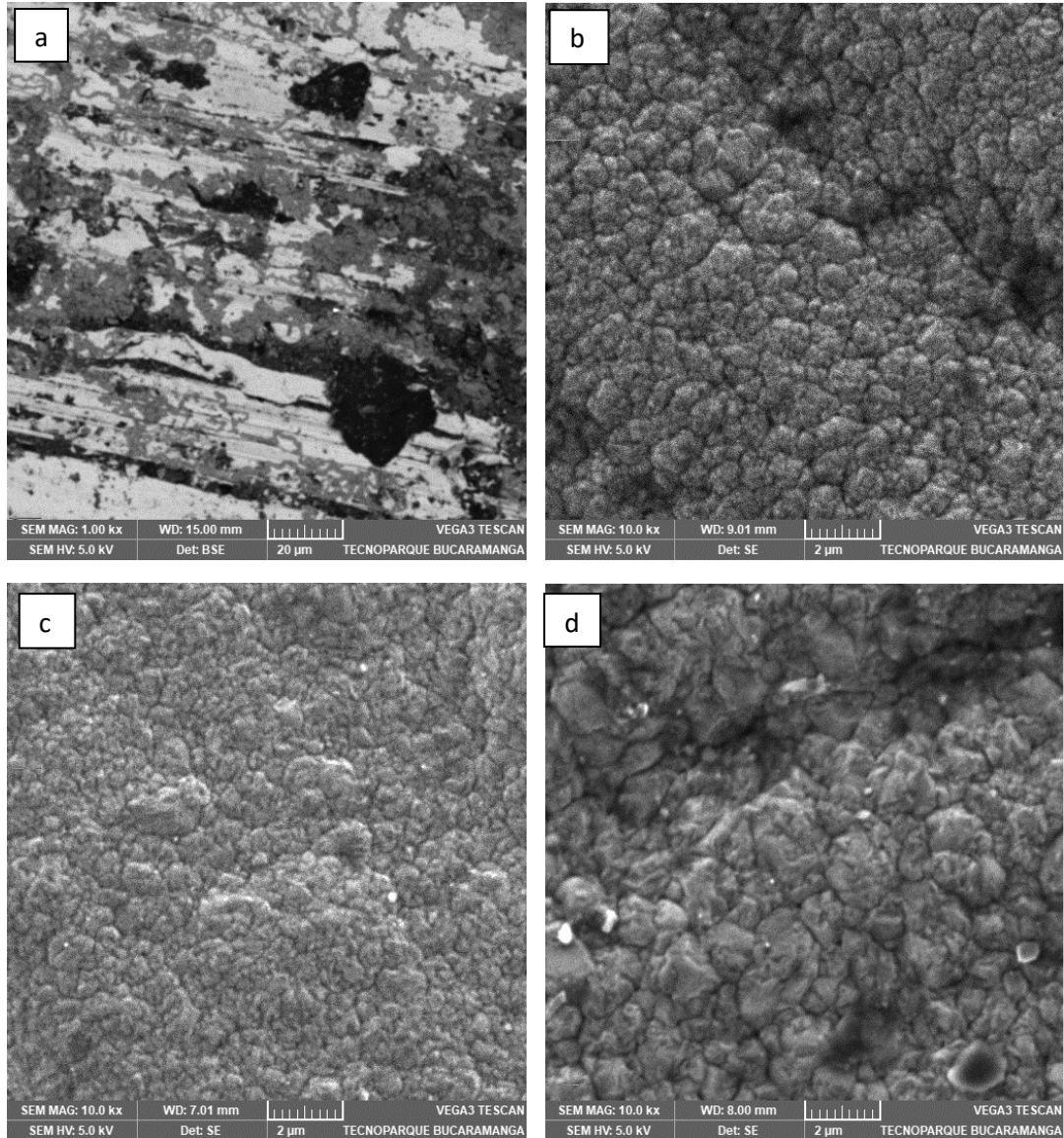
Como se observa el recubrimiento a medida que pasa el tiempo muestra un aumento en su ángulo de contacto, es decir mejora sus propiedades hidrofóbicas, esto sugiere que la capa de recubrimiento es muy estable en el tiempo y por acción del aire sigue su procedimiento de oxidación y aumenta la rugosidad obteniendo mejores propiedades hidrofóbica sobre la superficie por acción del envejecimiento del recubrimiento, característica que no se espera de los recubrimientos convenciones donde por acción de tiempo van disminuyendo su acción protectora.

### **5.3 Caracterización morfológica**

El análisis morfológico se realizó mediante Microscopia electrónica de barrido, con el fin de analizar los cambios morfológicos que ocurrieron durante cada proceso de síntesis del recubrimiento. En la Figura 8 (a) se observa la morfología típica de un acero al carbono. En la Figura 8 (c) se observa una transformación en la configuración de los granos que constituyen a la morfología típica de niquelado, con un tamaño menor en comparación con los presentados en la figura (b) correspondiente al niquelado después del proceso de oxidación, posiblemente originada por la formación de hidróxido de Níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). Este fenómeno conlleva a una disminución en la tensión superficial, resultando en un aumento del carácter hidrofóbico. La figura 8 (d) se mantiene una morfología de granos pero se evidencia dimensiones variables, proporcionando un recubrimiento con estructuras jerárquicas que confiere un carácter hidrofóbico a toda la superficie, ya que dicha estructura facilita la acumulación de espacios vacíos en la interfaz sólido-líquido.

**Figura 8**

*Micrografía electrónica de barrido.*



*Nota.* Esta prueba fue realizada a un aumento de 10000X. (a) acero desnudo, (b) Niquelado, (c) oxidado, (d) Modificado.

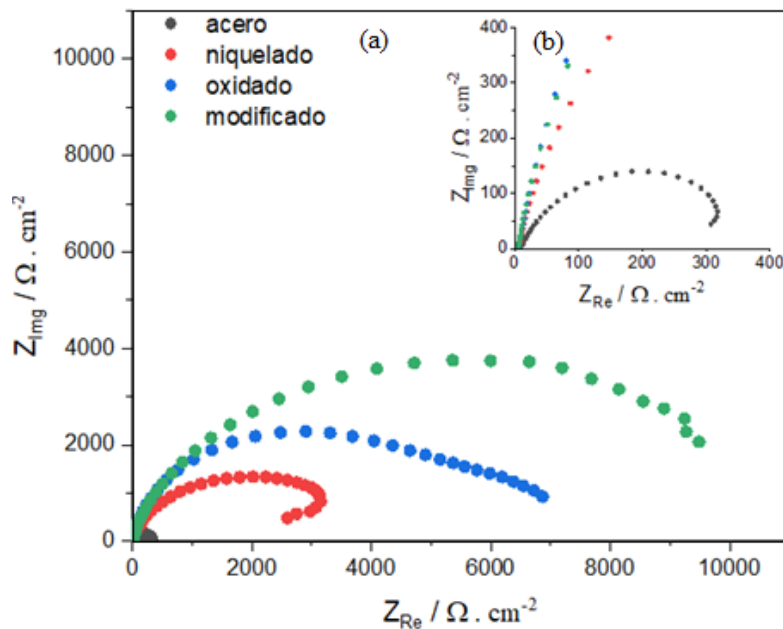
### 5.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En el marco de la investigación, se ejecutó una evaluación electroquímica, focalizada en determinar la eficacia de los diferentes recubrimientos en cada condición experimental realizada. El objetivo principal consistía en verificar la capacidad de estos recubrimientos para desempeñar eficazmente su función protectora en comparación con los recubrimientos de níquel convencionales.

A continuación, se llevó a cabo la espectroscopia de impedancia electroquímica, una técnica que, ofrece información detallada sobre la resistencia y capacitancia de la interfaz metal/recubrimiento/solución, permitiendo un análisis en función de la frecuencia para comprender los procesos electroquímicos subyacentes.

#### Figura 9

*Curvas Nyquist EIS*



*Nota.* (a) diagrama de Nyquist mostrando la respuesta para los diferentes materiales estudiados (b) Rango del acero desnudo.

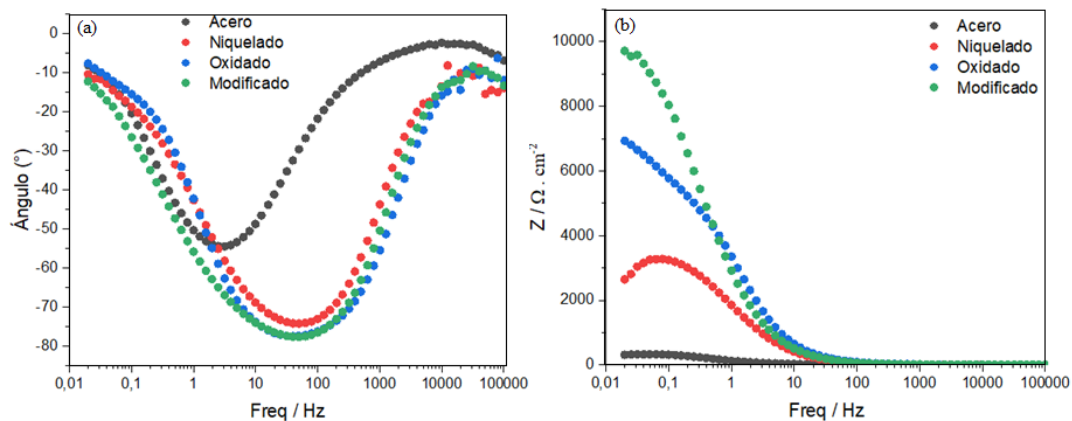
En la figura 9 (a) se muestra el diagrama de Nyquist, en la cual el eje de las abscisas corresponde a la impedancia real que se relaciona con procesos resistivos dentro del sistema, por otro lado, el eje de las coordenadas es la impedancia imaginaria, la cual se relaciona por proceso capacitivos dentro del sistema. A partir de la curva, los puntos iniciales que se originan a frecuencias muy altas indican aquellos procesos que ocurren de manera muy rápida, estos puntos se encuentran ubicados en el eje X que se relaciona a la resistencia asociada al transporte de iones dentro del electrolito, este corresponde a una resistencia de  $4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  considerablemente baja ya que se trata de una solución conductora. Luego, se comienza a disminuir las frecuencias que permiten cada vez más analizar los diferentes fenómenos que se producen por la carga de la doble capa eléctrica, el transporte o reacciones sobre la superficie. Es así como se empieza a representar un semicírculo que, si se proyecta hasta el eje de impedancia real, nos da una idea de la resistencia total que ofrece cada recubrimiento, donde para el caso del acero desnudo de la curva correspondiente al color negro en la figura 9 (b) su resistencia es de  $351 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , por otro lado, la curva roja correspondiente al acero niquelado aumenta su resistencia a  $3700 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , estos valores aproximados corresponden a que el sistema acero más niquelado (puntos rojos) es 10 veces más resistente a la corrosión con respecto al acero desnudo, corroborando la propiedad que tienen los recubrimientos de níquel de ser anticorrosivos. De igual manera, estas dos curvas que corresponden a una capa metálica en contacto con la solución, al final del semicírculo muestran un comportamiento en el que a altas frecuencias se reduce la impedancia total, esto puede estar asociado a un proceso reversible sobre la superficie en donde se reduce la estabilidad tanto del acero como del recubrimiento.

Por otro lado, en la figura 9 (a) las dos últimas curvas correspondientes al recubrimiento oxidado (puntos azules) y modificado (puntos verdes), se considera que en estos tratamientos

ocurren cambios en la morfología y topología, la interpretación de los resultados corresponde a un sistema multicapa. Para la curva azul, lo primero que se observa es que hay un solapamiento de dos semicírculos, el primero y más grande correspondiente a la resistencia del recubrimiento oxidado y el segundo a la resistencia a la transferencia de carga del acero, su diámetro determina una resistencia total de  $7380 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , este aumento propone dos características del recubrimiento, el primero es relacionado a la capa de óxido que se formó en la superficie que permite la pasivación del material por su condición de baja conductividad electrónica al ser un cerámico. La segunda característica es relacionada con la disminución de contacto del acero con la solución, el cual ocurre en los defectos o poros del recubrimiento. Finalmente, la curva verde presenta una resistencia de aproximada de  $10807 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , diciendo que nuestro recubrimiento final funciona contra la corrosión y ofrece una protección alrededor de 30 veces mejor frente al acero desnudo, esto debido a su propiedad hidrofóbica que disminuye los sitios activos de corrosión, así como que la estabilidad y características del recubrimiento funciona como una barrera entre el movimiento de las especies activas, el metal y el electrolito.

**Figura 10**

*Curvas Bode EIS*



Nota. (a) Curva de Fase y (b) Curva de Magnitud.

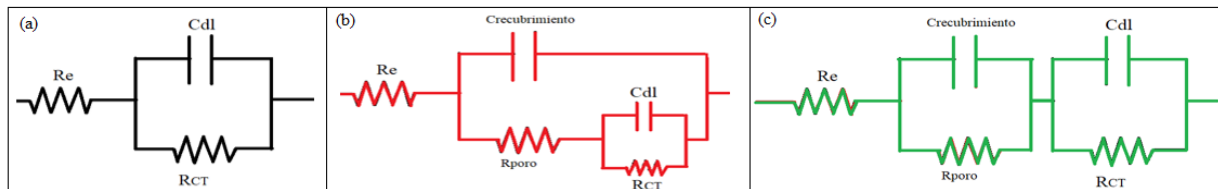
Otra de las curvas que nos ofrece la técnica EIS son la Bode, la cuales se muestran en la figura 10 que permiten la respuesta de cada sistema a las señales sinusoidales en función de la frecuencia. A partir de esto, en la figura 10 (a) que corresponde a la curva de fase los primero que se observa es que todas las curvas muestran solo una constante de tiempo, en la cual para el acero desnudo se encuentra aproximadamente a una frecuencia de 3Hz y ángulo máximo alcanzado de 55°, mientras que para el niquelado y sus posteriores se presenta a una frecuencia de aproximada de 52 Hz y un ángulo de 80°; en sistemas dinámicos, una constante de tiempo ayuda a entender la naturaleza de los procesos electroquímicos, como la adsorción de especies en interfaces, es decir, una constante de tiempo más pequeña implica una respuesta más rápida a los cambios de frecuencia, mientras que una constante de tiempo más grande indica una respuesta más lenta, desde el punto de vista de corrosión se podría decir que el acero desnudo le toma poco tiempo llegar a las condiciones para corroerse con respecto a los demás recubrimientos a base de níquel, por otra parte el desplazamiento de la fase en el eje x, indica un alteración en la respuesta del sistema que puede estar relacionada a la formación de las películas protectoras. Con respecto a el ancho de banda de las curvas correspondientes al niquelado, oxidado y modificado, se evidencia que son mayor con respecto a las del acero desnudo, lo que puede indicar un posible solapamiento de constante de tiempo del proceso que ocurren al ser recubrimientos de múltiples capas. Este solapamiento puede ocurrir y es lo que se espera, porque la capa protectora no permitió que hubiera ningún defecto (poro), además de que por la hidrofobicidad de la superficie el contacto con la solución y sus iones es muy pequeña, ocasionando así que no se tuviera mayor respuesta del acero desnudo.

Por lo que se refiere a las curvas de magnitud mostrada en la figura 10 (b) está relacionada con la resistencia total relacionada al diagrama Nyquist, sin embargo, en esta gráfica va en función

de la frecuencia, permitiendo así relacionar los procesos que ocurren en alta y baja frecuencia. Continuando con esta idea, la pendiente casi horizontal en la región de alta frecuencia está relacionada con la resistencia de solución, la cual como ya se mencionó es muy baja por la gran conductividad de la solución, seguido a medida que avanza la frecuencia se puede observar respuesta de sistemas de almacenamiento de carga, como capacitancia, mientras que la región de alta frecuencia está asociada con la resistencia de transferencia de carga y la resistencia del recubrimiento, donde para la curva roja se presenta una disminución relacionada con el fenómeno de reversibilidad que se evidenció en la curva Nyquist.

### Figura 11

*Circuitos equivalentes de sistema de recubrimientos.*



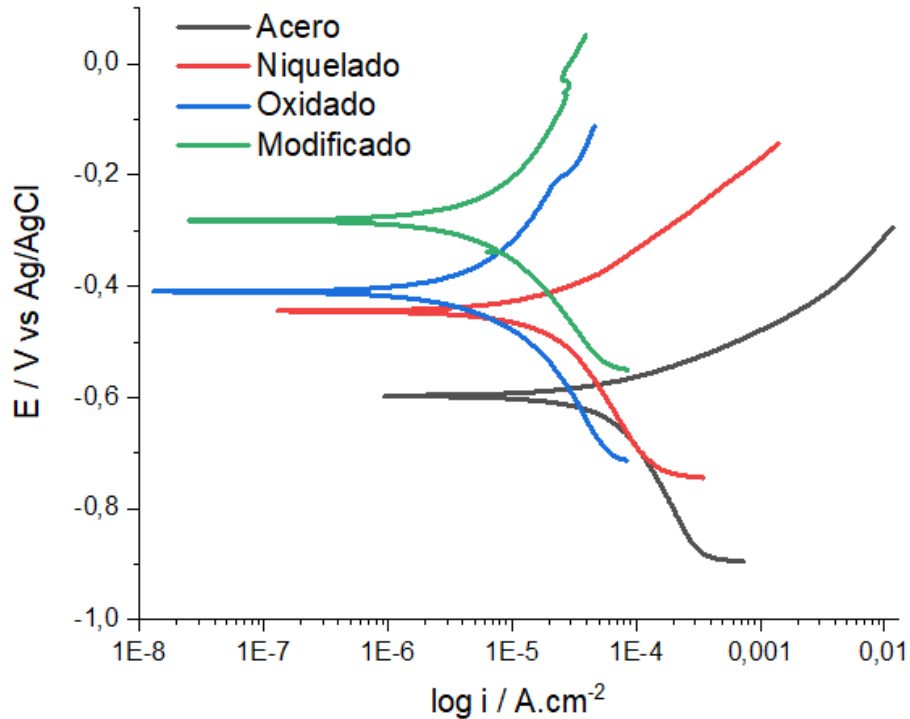
Todos los análisis anteriores, obtenidos tanto para la curva Nyquist como las Bode, permiten construir circuitos equivalentes que se utilizan para presentar de manera simplificada y comprensible el comportamiento electroquímico y eléctrico de sistemas corroídos. Como se observa en la figura 11 (a) se representa el circuito equivalente del sistema en el acero desudo donde se observa  $R_e$ : resistencia al electrolito,  $C_{dl}$  la capacitancia debido a las cargas acumuladas en el fenómeno de la carga y descarga de la doble capa eléctrica y  $R_{CT}$  resistencia a la transferencia de carga que es cuando los iones reaccionan en la superficie del acero. Seguido el circuito rojo esquematizado en la figura 11 (b) hace referencia al sistema para el níquelado, donde se plantea una capacitancia debido a la barrera del recubrimiento, pero de igual forma se considera que este

posee defectos que representan una resistencia por poros, donde finalmente entran en contacto con la superficie del acero y ocurre lo explicado anteriormente. Por último, la figura 11 (c) corresponde al circuito equivalente más aproximado para explicar un sistema multicapa como lo es el recubrimiento oxidado y modificado.

### 5.3.2 Voltamperometrías de barrido lineal (LSV)

#### Figura 12

Curvas de polarización en solución 3,5%NaCl.



Como último análisis de la evaluación electroquímica se obtuvieron las curvas de polarización que se muestran en la figura 12, para un adecuado análisis se realizó el procedimiento especificado en la norma ASTM G3-14, en la que se trazaron las pendientes Tafel anódicas y catódicas, así como el potencial de corrosión y corriente de corrosión, para calcular la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión, datos que se presentan en tabla 5.

**Figura 13**

*Comparación de valores obtenidos en voltamperometrías de barrido lineal.*

	$E_{corr}$ [mV]	$i_{corr}$ [ $\mu A \cdot cm^{-2}$ ]	$B_{cat}$ [mV /dec i]	$B_{anod}$ [mV/dec i]	$RP$ [ $\frac{mV \cdot cm^2}{dec i \cdot \mu A}$ ]	$Vel\ corr$ [mpy]
<b>Desnudo</b>	-600	53,09	372	96	0,624	24,467
<b>Niquelado</b>	-441	17,96	372	165	2,763	8,277
<b>Oxidado</b>	-375	3,69	347	353	20,591	1,701
<b>Modificado</b>	-273	3,90	347	330	18,832	1,797

De acuerdo con la comparación de la curva de polarización, el potencial de corrosión  $E_{corr}$ , aumenta a medida que se realiza la modificación al material, esto sugiere que el material se encuentra en un estado más noble, es decir, es menos propenso a la corrosión. Este cambio hacia valores más nobles indica que el nuevo recubrimiento ha mejorado la capacidad del material para resistir la corrosión en comparación con el acero desnudo. Por otro lado, la corriente de corrosión disminuye, indicando que el nuevo recubrimiento ha logrado disminuir la cantidad de corriente asociada al proceso corrosivo. Esta reducción de la corriente de corrosión es una señal positiva de que el material está experimentando una menor degradación debido a la corrosión. Además de que la corriente está relacionada a la velocidad de corrosión del material, por lo que el acero modificado permite una mayor vida útil que es acero desnudo.

A partir de las pendientes catódica y teniendo en cuenta la ecuación de Butler-Volmer fundamental en la cinética electroquímica, indica que para mover un electrón es necesario un valor de pendiente menor a 117 mV/dec y que lo esperado en la pendiente Tafel de un acero desnudo es entre 70 - 75 mV/dec. Como se observa el valor de pendiente presentado en la tabla 5 correspondiente a 96 mv/dec para el acero desnudo, indica que se presenta un retraso en la superficie, fenómeno que puede estar relacionado a la disminución que se presenta de la

impedancia y que fue explicada en la sección 4.4.1. En cuanto a las demás pendientes no hay control cinético que corresponda a pendiente superior al valor de 117 pues correspondería a la transferencia de menos de un electrón, lo que indica dos cosas, la primera que el proceso consiste en un control mixto y que se mejora la resistencia a la corrosión debido a la disminución de electrones transferidos, por consiguiente, el sustrato se encuentra protegido. De manera similar ocurre en la pendiente catódica, donde las pendientes son tan altas lo que indica que es más resistente a la transferencia de electrones y, por lo tanto, las especies toman más importancia y por tanto se realiza bajo control por transporte.

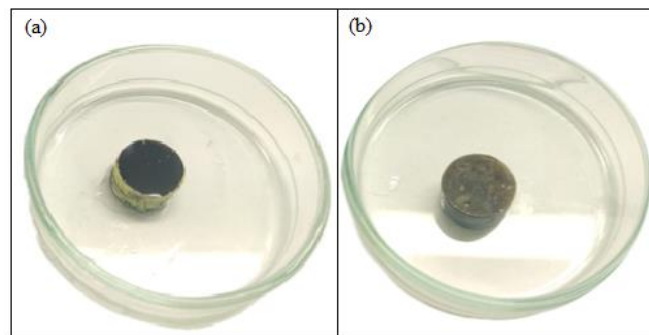
## 5.4 Evaluación de la corrosión inducida por microorganismos

### 5.4.1 Aspectos microbiológicos

Con base en el montaje del biorreactor que se menciona en la sección 3.4. Después de transcurridas 24 horas desde la inoculación de microorganismos sulfato-reductoras, se observa que el medio de cultivo toma un color negro relacionado a la precipitación de sulfuro de hierro (FeS), producto de la reacción del hierro con ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), que a su vez es producto de la reducción de sulfuro en el metabolismo anaeróbico de *D. vulgaris*.

### Figura 14

*Agregados de FeS sobre la superficie.*

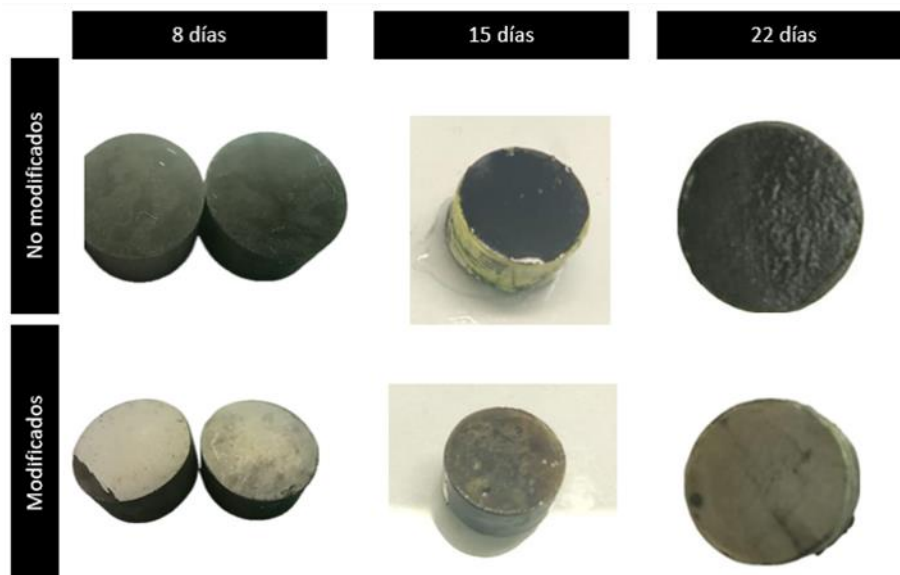


*Nota.* Los cupones evaluados corresponden (a) acero desnudo y (b) Recubrimiento Modificado.

Asimismo, en particular, se ha notado la formación de agregados sobre la superficie metálica, lo que indica una fuerte tendencia de los microorganismos a adherirse y colonizar el acero. Sin embargo, al examinar el recubrimiento modificado, se ha registrado una notable disminución en la presencia de estos agregados de sulfuro de hierro. Este fenómeno sugiere de manera concluyente que el recubrimiento desempeña un papel como barrera, inhibiendo la adhesión de microorganismos en la superficie del material. Este comportamiento protector se ha mantenido constante en el tiempo, puesto que las muestras fueron extraídas para análisis a intervalos de 8, 14 y 22 días. La consistencia en los resultados a lo largo de estos periodos refuerza la eficacia del recubrimiento modificado en su capacidad para resistir y prevenir la colonización microbiana en condiciones anaeróbicas.

### Figura 15

*Superficie de los cupones modificados según el tiempo de exposición en el medio.*

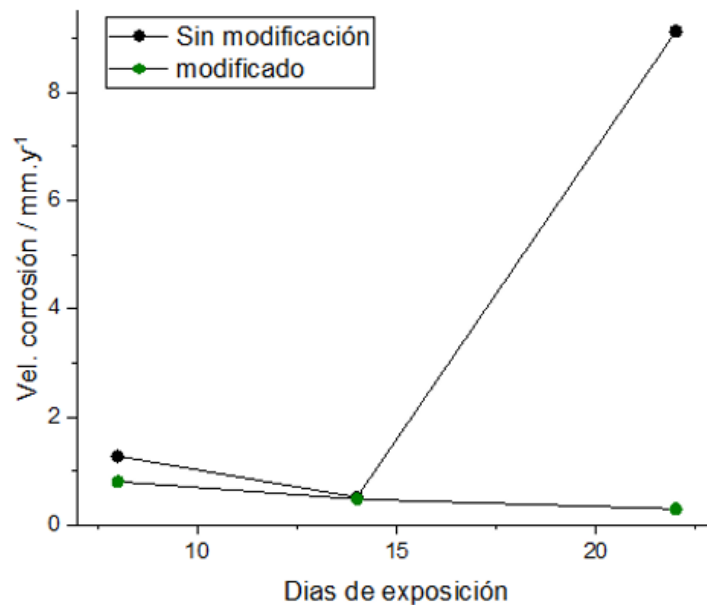


#### 5.4.2 Cuantificación pérdida de masa y número más probable (NPM)

En el marco de las pruebas microbiológicas, se llevó a cabo la cuantificación por pérdida de masa conforme a la norma ASTM G1 con el objetivo de evaluar la velocidad de corrosión de los materiales sometidos a la acción de microorganismos sulfato-reductores. La pérdida de masa se considera un indicador directo de la corrosión y permite medir cuantitativamente la cantidad de material que ha sido corroído en un período determinado.

**Figura 16**

*Pérdida de peso del hierro en medio inoculado con D. Vulgaris.*

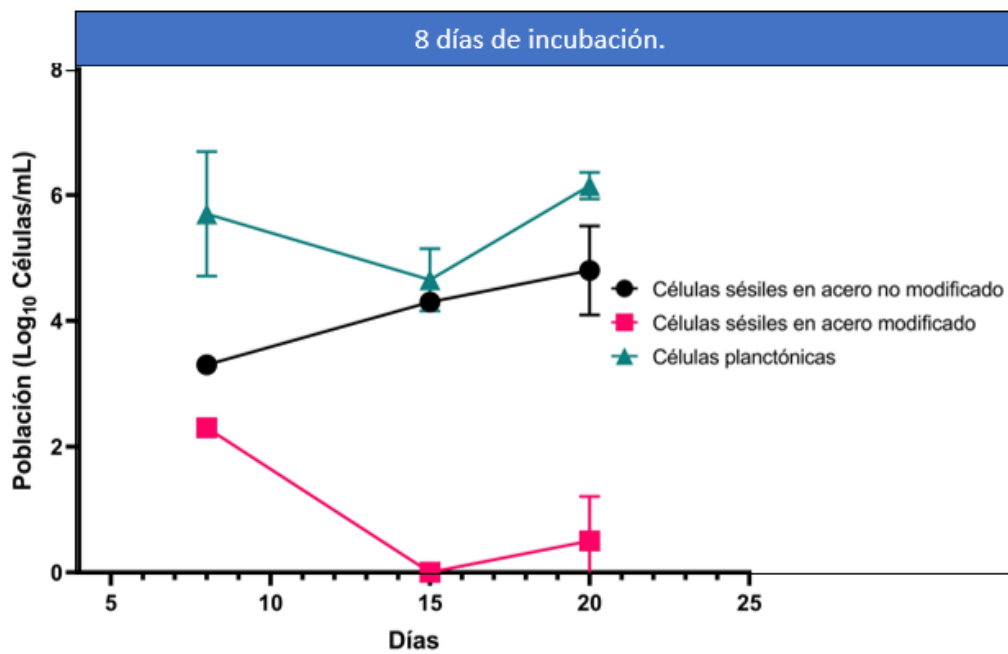


Cómo se puede observar en la figura 15, el acero desnudo presenta una mayor velocidad de corrosión con respecto al recubrimiento modificado. Para verificar que esto es debido a la actividad de las bacterias en el biorreactor, se realiza la cuantificación de microorganismos adheridos a la superficie a través de la técnica de número más probable (NMP) en medio Postgate C. Esta técnica proporciona una estimación estadística del número de células viables por unidad de superficie.

En las muestras del día 22, se encontró que el acero no modificado presentó una mayor densidad de células bacterianas adheridas ( $\sim 1-5 \times 10^5$  células/mL) en comparación con las que se encontraron en el recubrimiento modificado ( $\sim 1-5 \times 10^1$  células/mL), estos resultados presentaron un comportamiento similar en todos los puntos de muestreo (figura 16). Este hallazgo respalda la eficacia del recubrimiento modificado como una barrera efectiva contra la adhesión microbiana. La reducción en el número de células sésiles en la superficie del recubrimiento modificado sugiere una disminución en la capacidad de los microorganismos para colonizar y proliferar en comparación con el acero desnudo. Este hallazgo destaca la eficacia del recubrimiento modificado como una barrera efectiva contra la adhesión microbiana. La comparación de estas densidades celulares entre el acero no modificado y el recubrimiento modificado es permite comprender el impacto de la modificación del recubrimiento en la adhesión de microorganismos.

### Figura 17

*Cuantificación NPM de bacterias en la biopelícula de la superficie.*



## 5. Conclusiones

Con base en la investigación, se han obtenido conclusiones significativas que contribuyen al conocimiento en el ámbito de la prevención de la corrosión causada por microorganismos en acero al carbono mediante el uso de un revestimiento compuesto de níquel con propiedades hidrofóbicas.

La síntesis del recubrimiento mediante técnicas electroquímicas a partir de una electrodeposición bajo control galvanostático a una densidad de corriente de  $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ha permitido obtener una estructura base de níquel que, al ser sometida a procedimientos químicos como la oxidación con KOH 0,5M y posteriormente un tratamiento de modificación superficial con ácido esteárico 0,8%wt, ha experimentado transformaciones significativas. El análisis mediante microscopía electrónica de barrido revela cambios morfológicos notables en la superficie de los recubrimientos tras la síntesis y transformación química. Estos cambios están directamente relacionados con la realización de recubrimientos con estructura jerárquicas, que logran un aumento deseado en la rugosidad y, por tanto, mejora de la capacidad hidrofóbica del recubrimiento.

Los ensayos electroquímicos han confirmado la estabilidad del recubrimiento frente a las condiciones ambientales adversas y la exposición prolongada a medios corrosivos. Se estableció un incremento en la resistencia a la corrosión atribuida a la combinación de la hidrofobicidad superficial y la microestructura rugosa. La repelencia al agua evita la acumulación de humedad y, por lo tanto, reduce el potencial de formación de sitios de corrosión, además, de que la capa de óxido aporta a la pasividad del acero, en estas características es relevante mencionar que mejoran a lo largo del tiempo, lo cual a su vez es positivo pues garantiza la durabilidad del material.

La evaluación del efecto del recubrimiento en presencia de la bacteria *D. Vulgaris*, ha revelado una notable reducción en la adhesión bacteriana. Este resultado sugiere que el revestimiento actúa como una barrera física contra microorganismos, dificultando su adhesión a la superficie, lo que disminuye la corrosión causada por microorganismos, consolidando su papel preventivo de manera integral.

En conjunto, estos hallazgos respaldan la viabilidad y la eficacia del revestimiento compuesto de níquel con propiedades hidrofóbicas como una solución innovadora en la prevención de la corrosión inducida por microorganismos en acero al carbono. Estas conclusiones proporcionan una base sólida para futuras investigaciones y aplicaciones prácticas en diversos sectores industriales.

## **6. Recomendaciones**

Mejorar el diseño del biorreactor y extracción de muestras, de tal forma que garantice en todo momento un ambiente anaeróbico durante toda la evaluación microbiológica.

Realizar ensayos de difracción de rayos x (drx) en cada etapa experimental, con el objetivo de caracterizar y determinar el tipo de óxidos que se forman sobre la superficie.

Analizar la morfología de las picaduras en los cupones de evaluación microbiológica por medio de microscopia confocal, que permitan determinar con precisión la morfología de la picadura y calcular a partir de estas sus parámetros geométricos más importantes (profundidad de picadura, diámetro medio de picadura en superficie, superficie de la boca de picadura).

### Referencias Bibliográficas

AMPP Recognizes World Corrosion Awareness Day, Impact of Corrosion Control. (n.d.). Retrieved May 10, 2023, from <https://www.ampp.org/blogs/webmasternaceorg/2023/04/14/ampp-recognizes-world-corrosion-awareness-day-imp>

Arciniegas, J., Pierre, A. (2017). Estudio del carácter hidrofóbico de recubrimientos de níquel modificados químicamente. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander

CORENGIA, Mariana., DIAZ, Verónica., MENES, Javier., OHANIAN, Mauricio., PIANZZOLA, María P. Influencia microbiológica sobre la corrosión: ensayos sobre materiales de interés tecnológico realizados en la Bahía de Montevideo.

Di Bari, George A. Electrodeposition of Nickel.(2010). Modern Electroplating. 79-114. <https://doi.org/10.1002/9780470602638.ch3>

Dou, W., Xu, D., & Gu, T. (2021). Biocorrosion caused by microbial biofilms is ubiquitous around us. *Microbial Biotechnology*, 14(3), 803–805. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.13690>

Finšgar, M., & Jackson, J. (2014). Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science*, 86, 17–41. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>

Hernandez, J. (2017). Obtención mediante técnicas electroquímicas de recubrimientos compuestos de cobre nano estructurados de carácter hidrofóbico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander

Jafar Mazumder, M. A. (2020). Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation. *Global Journal of Engineering Sciences*, 5(4). <https://doi.org/10.33552/GJES.2020.05.000618>

Jia, R., Wang, D., Jin, P., Unsal, T., Yang, D., Yang, J., Xu, D., & Gu, T. (2019). Effects of ferrous ion concentration on microbiologically influenced corrosion of carbon steel by sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio vulgaris*. *Corrosion Science*, 153, 127–137. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2019.03.038>

Tiburcio, S. R. G., Macrae, A., Peixoto, R. S., da Costa Rachid, C. T. C., Mansoldo, F. R. P., Alviano, D. S., Alviano, C. S., Ferreira, D. F., de Queiroz Venâncio, F., Ferreira, D. F., & Vermelho, A. B. (2021). Sulfate-reducing bacterial community structure from produced water of the Periquito and Galo de Campina onshore oilfields in Brazil. *Scientific Reports* 2021 11:1, 11(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99196-x>

Wang, D., Liu, J., Jia, R., Dou, W., Kumseranee, S., Punpruk, S., Li, X., & Gu, T. (2020). Distinguishing two different microbiologically influenced corrosion (MIC) mechanisms using an electron mediator and hydrogen evolution detection. *Corrosion Science*, 177. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2020.108993>