

Desarrollo de recubrimiento hidrofóbico NiP/CuO NP para el control de la corrosión en aceros al carbono

Ruth Eugenia Flórez Villegas y Jessica Rodríguez Cala

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Metalúrgica

Director

Sergio Ismael Blanco Vásquez

Doctor en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímica

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de los materiales

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

Con profunda gratitud, dedico este trabajo primeramente a Dios por darme la sabiduría y perseverancia necesarias para culminar esta etapa de mi vida.

A mi padre Luis, por su amor incondicional, su apoyo incansable y las valiosas enseñanzas de vida que me han motivado a ser una mejor persona.

Gracias, papi, por brindarme lo que alguna vez quisiste para ti.

A mi madre Mónica, porque esta victoria se la debo a sus oraciones que día a día me llenan de fortaleza y bendiciones.

Gracias, mami, por no cansarte de orar por mí.

A mis hermanos Leonardo y Daniela, por su complicidad y aliento, quienes han sido mi fortaleza en los momentos difíciles, y me han mostrado el camino a seguir con su ejemplo. Gracias por ser una luz que ilumina mi sendero.

A mi nueva familia, mi compañero de vida Cristian que llegó a mi vida como un regalo inesperado y maravilloso, brindándome calidez, amor y cariño al final de este camino.

A mi amigo César Caviedes (futuro Ingeniero Químico) por su compañía, apoyo y motivación que fueron parte fundamental para conseguir este logro. Fuiste lo más bonito del paso por la universidad. Estoy segura de que llegarás muy lejos.

A mi compañera de tesis Jessi, que me ha enseñado valentía y fortaleza. Te mereces grandes cosas. Tienes un gran corazón.

A todos aquellos que creyeron en mí, este logro es un reflejo de su confianza y de las valiosas lecciones que me han brindado. Gracias por ser mi inspiración y por recordarme que los sueños se alcanzan con esfuerzo, dedicación y fe.

Ruth Flórez

Dedicatoria

A Dios y a mi familia, con infinita gratitud.

A mi querido padre Jorge por guiarme y protegerme, gracias por inculcar en mi la importancia del estudio. Te aprecio mucho. A mi querida madre Laura que toda mi vida ha estado para apoyarme. Te amo Ma.

A mis hermanitas Sarith, Angela y Laura gracias por hacer de mi vida más bonita y alegre. Las quiero demasiado.

A todas aquellas personas que fueron luz en mi vida, me apoyaron incondicionalmente, estuvieron en las alegrías y también me alentaron en momentos de vulnerabilidad, aquellos que fueron mi salvavidas cuando el barco se hundía e hicieron de mí una mejor versión, los llevo en mi corazón, no dejen de brillar, con especial cariño a Julián, Juan y Alejandra.

A todos aquellos amigos que tuve la oportunidad de conocer en la gloriosa Universidad Industrial de Santander, son personas maravillosas. Gracias por aportar su granito de arena y ser parte de este maravilloso proceso. Los quiero mucho.

A mi amiga y compañera de tesis Ruth por el compromiso y apoyo todo este tiempo, mis mejores deseos para ti.

A los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por tan maravillosa labor, los admiro mucho, continúen cultivando conocimiento con tanto profesionalismo, respeto y vocación como lo han hecho.

Jessica Rodríguez

Agradecimientos

A Dios por la vida y darnos sabiduría para culminar este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por sus instalaciones y profesionales que con dedicación nos guiaron durante todo el camino.

Al grupo de Investigación GIBIM por acogernos y brindarnos un magnífico espacio y ambiente de trabajo, adecuado para la realización de todos los experimentos.

Al semillero de Investigación de Recubrimientos Multifuncionales por darnos la oportunidad de aprender y multiplicar nuestro conocimiento.

Al docente Sergio Ismael Blanco Vásquez, por ser nuestro guía y pilar fundamental en este trabajo, por su paciencia, compromiso y estar pendiente en todo momento, muchas gracias.

A César Oviedo por su orientación y ayuda en los laboratorios.

A cada una de las personas que aportaron significativamente en este proceso infinitas gracias, es un orgullo para nosotras ser egresadas UIS.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos.....	14
2. Marco Teórico.....	15
2.1 Corrosión.....	15
2.1.1 Corrosión influenciada microbiológicamente.....	15
2.2 Recubrimientos protectores	16
2.2.1 Recubrimientos hidrofóbicos	16
2.2.2 Nanopartículas de óxido de cobre (CuO-NPs).....	16
2.3 Técnicas de electrodeposición	17
2.3.1 Galvanostática.....	17
2.3.2 Potenciostática	18
2.4 Técnicas de evaluación electroquímica	18
3. Metodología	20
3.1 Evaluación Electroquímica	21
3.2 Deposición Galvanostática.....	22
3.3 Oxidación	22
3.5 Síntesis	23
4. Resultados y discusión.....	24
4.1 Caracterización del acero desnudo.....	24

4.2 Análisis de la zona de reducción de los iones presentes en el electrolito mediante voltametrías cíclicas (CV)	26
4.3 Control galvanostático	28
4.4 Electrodeposición.....	28
4.5 Oxidación superficial del recubrimiento en medio básico.....	32
4.6 Modificación superficial con ácido esteárico	32
4.7 Síntesis de nanopartículas de óxido de Cobre.....	33
4.8 Ángulo de contacto	35
4.9 Caracterización superficial de los recubrimientos mediante microscopía óptica.	37
4.10 Resultados electroquímicos	41
4.10.1 Análisis resultados medición del potencial a circuito abierto.....	41
4.10.2 Análisis voltametría de barrido lineal (curvas de polarización)	44
4.10.3 Análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica	50
5. Conclusiones.....	54
6. Recomendaciones	55
Referencias	57
Apéndices	65

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Variación del potencial en función del tiempo	31
Tabla 2. Mediciones y promedio de las medidas de ángulo de contacto para cada etapa	35
Tabla 3. Datos de LSV para cada una de las etapas.....	48
Tabla 4. Datos de EIS para cada una de las etapas	51

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Etapas del procedimiento experimental.....	20
Figura 2. Montaje de la celda para la evaluación electroquímica.....	21
Figura 3. Deposición galvanostática	22
Figura 4. Solución antes y después de la síntesis de nanopartículas de CuO	23
Figura 5. Micrografía del acero en su estado base.....	25
Figura 6. Voltametría cíclica de barrido sobre el electrodo de acero al carbono AISI-SAE 4140; pH =4.3; velocidades de barrido (10 mV/s).....	26
Figura 7. Ejemplo de medición de ángulo de contacto (Medición 1).....	36
Figura 8. Promedio del Ángulo de contacto para cada una de las etapas	37
Figura 9. Micrografías obtenidas de la caracterización superficial de cada una de las etapas	38
Figura 10. Micrografía del acero con Nanopartículas de CuO- sección transversal a 100X.....	40
Figura 11. Gráfico de potencial a circuito abierto en solución al 3,5% NaCl de las diferentes condiciones evaluadas.....	42
Figura 12. Gráficas de los resultados electroquímicos. a) voltametría de barrido lineal (LSV) (Curvas de polarización) de los diferentes cupones de aceros, b) (EIS) mediante las gráficas de Nyquist (Parte imaginaria vs parte real de la impedancia), c) gráfica de Bode (Impedancia total vs frecuencia) y d) gráfica de Bode (ángulo de fase vs frecuencia).....	45
Figura 13. Gráfico de Nyquist del acero 4140 con Nanopartículas de CuO para determinar los valores de impedancia electroquímica	50
Figura 14. Circuito equivalente para la técnica EIS	53

Lista de Apéndices

Apéndice A. <i>Diagramas de Voltametría Cíclica para las diferentes velocidades de barrido 20mV/s, 30mV/s, 40mV/s y 50mV/s.</i>	65
Apéndice B. <i>Deposición galvanostática de cupones de a) acero desnudo, b) acero niquelado a 0.05A, b) acero niquelado a 0.1A y c) b) acero niquelado a 0.15A</i>	66
Apéndice C. <i>Diagrama de Pourbaix Ni-H₂O sistema 25°C</i>	66
Apéndice D. <i>Modelos de humectación a) Modelo Wenzel; b) Modelo Cassie-Baxter</i>	67
Apéndice E. <i>Diagrama de Pourbaix Cu-H₂O sistema 25°C</i>	67
Apéndice F. <i>Cambio de fase en la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre que se hace evidente por el cambio de coloración de celeste (Cu²⁺ en solución) a café oscuro (CuO sólido).</i>	67

Resumen

Título: Desarrollo de recubrimiento hidrofóbico NiP/CuO NP para el control de la corrosión en aceros al carbono*

Autor: Ruth Eugenia Flórez Villegas, Jessica Rodríguez Cala **

Palabras Clave: Recubrimientos hidrofóbicos, Biofilms, Corrosión microbiana, Nanopartículas de CuO, Recubrimientos NiP.

Descripción: La corrosión causada por la interacción del material con su entorno representa un problema importante principalmente en la industria de hidrocarburos. Para mitigar este fenómeno, se han desarrollado recubrimientos que aíslan al material del medio corrosivo. Sin embargo, estos recubrimientos tradicionales no resultan muy efectivos contra la biocorrosión, dado que los microorganismos forman biopelículas sobre las superficies y degradan los materiales. En este contexto, se desarrolló un recubrimiento de NiP decorado con nanopartículas de CuO, diseñado para reducir la velocidad de corrosión con potencial uso en la protección e inhibición de la formación de biopelículas en acero al carbono AISI SAE 4140. La síntesis del recubrimiento se llevó a cabo mediante electrodeposición galvanostática, utilizando una solución residual de NiP como electrolito. Posteriormente, el recubrimiento fue sometido a procesos de oxidación, modificación superficial y adición de nanopartículas de CuO para aumentar su rugosidad y mejorar sus propiedades antimicrobianas e hidrofóbicas. La eficiencia del recubrimiento modificado se evaluó con respecto al acero desnudo utilizando ensayos electroquímicos el potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización lineal (LP). La evaluación electroquímica mostró que este recubrimiento modificado puede disminuir hasta 10 veces la velocidad de corrosión, posicionándose como una alternativa eficaz frente a los recubrimientos convencionales para la protección del acero al carbono contra la corrosión.

* Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director Sergio Ismael Blanco Vásquez.

Abstract

Title: Development of hydrophobic NiP/CuO NP coating for corrosion control of carbon steels.*

Author(s): Ruth Eugenia Flórez Villegas, Jessica Rodríguez Cala**

Key Words: Hydrophobic coatings, Biofilms, Microbiological corrosion, CuO nanoparticles, NiP coatings.

Description: Corrosion caused by the interaction of the material with its environment represents a major problem mainly in the hydrocarbon industry. To mitigate this phenomenon, coatings have been developed to isolate the material from the corrosive environment. However, these traditional coatings are not very effective against biocorrosion, since microorganisms form biofilms on the surfaces and degrade the materials. In this context, a NiP coating decorated with CuO nanoparticles was developed, designed to reduce the corrosion rate with potential use in the protection and inhibition of biofilm formation on carbon steel AISI SAE 4140. The synthesis of the coating was carried out by galvanostatic electrodeposition, using a residual solution of NiP as electrolyte. Subsequently, the coating was subjected to oxidation processes, surface modification and addition of CuO nanoparticles to increase its roughness and improve its antimicrobial and hydrophobic properties. The efficiency of the modified coating was evaluated with respect to bare steel using open circuit potential (OCP) electrochemical tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization (LP) curves. The electrochemical evaluation showed that this modified coating can decrease the corrosion rate up to 10 times, positioning it as an effective alternative to conventional coatings for corrosion protection of carbon steel.

* Undergraduate Work

** Faculty of Physical and Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director Sergio Ismael Blanco Vásquez.

Introducción

La corrosión es un fenómeno ampliamente presente que ocurre tanto dentro como fuera de las tuberías enterradas, causando graves problemas en la industria de transporte de hidrocarburos (Yahi et al., 2021). Las soluciones tradicionales para prevenir la corrosión y la formación de biofilms en estas tuberías comúnmente muestran limitaciones frente a las condiciones adversas del entorno, lo que resulta en la necesidad de intervenciones frecuentes y costosas, aumentando el riesgo de fugas y derrames de hidrocarburos, con consecuencias negativas para la seguridad operativa y ambiental (Dumitrescu et al., 2021).

Un aspecto que agrava aún más esta problemática es la corrosión influenciada microbiológicamente (MIC). Debido a sus actividades basadas en metabolitos, la MIC es causada por biopelículas microbianas, donde sus actividades se reflejan en la acidificación del yacimiento y el deterioro de los activos (Yazdi et al., 2021). Este proceso ocurre cuando microorganismos se adhieren a las superficies metálicas, donde se multiplican y forman colonias que crecen hasta crear biopelículas densas y maduras. Estas biopelículas no solo son resistentes a tratamientos externos, sino que también liberan bacterias a otras áreas, iniciando así nuevos ciclos de corrosión en nuevas superficies, creando microambientes altamente agresivos que aceleran el deterioro del material (Puentes-Cala et al., 2022).

Los recubrimientos convencionales presentan limitaciones significativas, ya que están diseñados para prevenir la corrosión general mediante barreras físicas, pero carecen de agentes antimicrobianos que inhiban el crecimiento bacteriano (Ozcelik et al., 2017). Ante esto, investigaciones recientes han explorado el uso de nanopartículas de cobre (CuNPs) como agentes antimicrobianos debido a su efectividad y menor costo en comparación con otros metales como la plata o el oro. En particular, las nanopartículas de óxido de cobre (CuO) han mostrado una

toxicidad efectiva contra los microorganismos, mientras que su impacto en los seres vivos es razonablemente inofensivo (Hou et al., 2017).

Aunque los estudios sobre las propiedades antimicrobianas de las CuNPs son limitados, los resultados indican su potencial como agentes bactericidas altamente eficaces (Lai et al., 2022). Además, investigaciones han revelado que la humectabilidad de la superficie influye significativamente en la adhesión bacteriana (Ozkan et al., 2016). Por ejemplo, Arima e Iwata (2007) demostraron que las bacterias se adhieren con mayor eficacia a superficies con ángulos de contacto entre 40° y 70° . Por lo tanto, una superficie que combine propiedades hidrofóbicas y bactericidas sería más efectiva para reducir la adhesión bacteriana que aquellas con propiedades aisladas.

En este contexto, se desarrolló un recubrimiento hidrofóbico níquel-fosforo (NiP) recubierto de nanopartículas de óxido de cobre depositado en acero al carbono AISI-SAE 4140, con una función dual: la hidrofobicidad para prevenir la formación de biofilms y las nanopartículas para reducir la actividad metabólica de las bacterias que logren colonizar la superficie. Para ello, se incrementó la rugosidad e hidrofobicidad de la superficie mediante procesos químicos. La caracterización del recubrimiento incluyó la medición del ángulo de contacto para evaluar la hidrofobicidad y ensayos electroquímicos como la medición del potencial al circuito abierto (OCP), voltamperometría de barrido lineal (LSV), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización lineal (LP) en solución de NaCl al 3.5%. Estos ensayos permitieron comparar el comportamiento del material recubierto con respecto a un acero desnudo, con el objetivo de evaluar la eficiencia del recubrimiento y su potencial para el control de la corrosión microbiana.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Desarrollar un recubrimiento hidrofóbico de níquel-fosforo recubierto con nanopartículas de óxido de cobre para el control de la corrosión en aceros al carbono.

1.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar recubrimientos NiP con adición de nanopartículas de CuO sobre acero al carbono.
2. Evaluar electroquímicamente los aceros recubiertos.
3. Caracterizar superficialmente los recubrimientos obtenidos mediante microscopía óptica y medición de ángulo de contacto.

2. Marco Teórico

En la lucha contra la corrosión, tradicionalmente, los recubrimientos han servido como barrera física para proteger los materiales de su entorno corrosivo. Sin embargo, la biocorrosión, un fenómeno acelerado por la formación de biopelículas microbianas ha limitado la eficacia de estos recubrimientos convencionales (Dou et al., 2020). En respuesta a este problema, los recubrimientos hidrofóbicos enriquecidos con nanopartículas han surgido como una alternativa prometedora. La propiedad hidrofóbica de estos recubrimientos dificulta la adhesión y proliferación de microorganismos, mientras que las nanopartículas incorporadas pueden conferir propiedades adicionales, como actividad antimicrobiana (Nistor et al., 2022).

2.1 Corrosión

La corrosión, un proceso natural que se desarrolla a lo largo del tiempo, representa una amenaza constante para los materiales metálicos. Se origina a partir de reacciones químicas y electroquímicas que se desencadenan cuando estos metales entran en contacto con su entorno. Estas reacciones pueden provocar la pérdida de las propiedades características del metal, transformándolo en compuestos como óxidos u otros productos similares (Fontana et al., 2018).

2.1.1 Corrosión influenciada microbiológicamente

La corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) cambia severamente la velocidad y el mecanismo de la corrosión del metal como resultado de microorganismos que refuerzan la reacción electroquímica de la corrosión del metal a través del metabolismo y/o sus productos (Liu et al., 2022). Por lo tanto, la MIC también puede describirse como un tipo de corrosión electroquímica que se produce en una superficie metálica, acompañada de la formación de biopelículas (Liu et al., 2017). Según se informa, la corrosión microbiana representó

aproximadamente el 80% de las tuberías subterráneas, lo que causó pérdidas directas de alrededor de 30 a 50 mil millones de dólares al año (Arijit et al., 2022).

2.2 Recubrimientos protectores

La demanda de recubrimientos de níquel se debe, en gran medida, a su capacidad para conferir al metal base una excelente protección contra la corrosión y una mayor durabilidad, así como sus propiedades tribológicas (Sajjadnejad et al., 2021). Esta protección se logra principalmente gracias a la formación de una barrera física continua que aísla el metal subyacente del ambiente, previniendo así el ataque de agentes corrosivos como el aire y la humedad (Burns et al., 1964). Una variante de los recubrimientos de níquel son los recubrimientos de la aleación níquel-fósforo (NiP), esta aleación provee una mayor dureza y resistencia a la corrosión que los recubrimientos de níquel puro (Hernández, 2013).

2.2.1 Recubrimientos hidrofóbicos

Los recubrimientos hidrofóbicos con nanopartículas son un proceso diseñado para depositar una capa de material sobre la superficie del metal, brindándole propiedades repelentes al agua y otras características ventajosas (Nistor et al., 2022). Para estudiar este efecto, se recurre a la técnica de caracterización del ángulo de contacto. Esta técnica permite evidenciar la mojabilidad de una superficie respecto a una sustancia específica. Si la sustancia es atraída fuertemente por la superficie, la gota se extenderá completamente por el sólido y el ángulo de contacto será aproximadamente 0°. En cambio, si la gota forma un ángulo mayor de 90°, la superficie es hidrófoba (Díaz C, 2011).

2.2.2 Nanopartículas de óxido de cobre (CuO-NPs)

Resultados recientes revelaron que las nanopartículas de plata, silicio, cobre, oro, zinc y sus óxidos afectan a las poblaciones bacterianas (Xie et al., 2018). Entre ellas, las nanopartículas

de óxido de cobre (CuO-NPs) han sido seleccionadas como candidatas prometedoras debido a su función antibacteriana, rendimiento de adhesión bacteriana y especialmente, precios más bajos en comparación con los metales nobles con propiedades similares (Moritz & Geszke-Moritz, 2013). Este tipo de óxidos metálicos iónicos podrían ser agentes antimicrobianos excepcionalmente buenos, ya que pueden prepararse con áreas de superficie extremadamente altas y morfologías cristalinas inusuales (Giljohann et al., 2010). Los resultados muestran que la característica antibacteriana de las CuO-NPs se debe a la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) a partir de las nanopartículas, lo que provoca daños oxidativos a la construcción celular (Luo et al., 2012). El efecto bactericida de estas nanopartículas se atribuye a su pequeño tamaño y su alta relación superficie-volumen, lo que les permite interactuar estrechamente con las membranas microbianas, a diferencia de la simple liberación de iones metálicos en soluciones (Jeyaraman et al., 2012).

2.3 Técnicas de electrodeposición

La electrodeposición es un proceso electroquímico que consiste en recubrir un objeto conductor con una capa metálica (Landolt, D., 2002). Este recubrimiento se logra al hacer pasar una corriente eléctrica a través de una solución que contiene iones del metal a depositar. Estos iones se reducen en la superficie del objeto, formando una capa uniforme y adherente (Medeiros et al., 1992). Entre estas técnicas, se encuentran la galvanostática y la potencioestática.

2.3.1 Galvanostática

En la electrodeposición galvanostática, se mantiene la corriente constante esto permite un control preciso de la cantidad de material depositado, ajustando la densidad de corriente para obtener recubrimientos con características específicas de grosor, lo que es beneficioso cuando se busca una capa uniforme (Pérez-Fernández et al., 2017). En este caso, se utiliza como electrolito

una solución residual de NiP proveniente de procesos industriales, donde ocurren diversas reacciones electroquímicas complejas en la que suceden múltiples reacciones simultáneas. Esta técnica es útil cuando se busca una deposición uniforme y controlada en toda la superficie.

2.3.2 Potenciostática

En la electrodeposición potenciostática, se mantiene un potencial constante en la superficie del metal, permitiendo que la corriente varíe según la resistencia de la solución y la reacción electroquímica. Esta técnica es especialmente valiosa cuando se desea controlar con precisión la formación de capas delgadas o cuando se busca optimizar la morfología, modificación superficial y estructura del recubrimiento (Gao et al., 2020).

2.4 Técnicas de evaluación electroquímica

La evaluación del deterioro de materiales y el análisis del comportamiento electroquímico en entornos corrosivos requieren una comprensión profunda de los productos de corrosión (Wang et al., 2022). La caracterización exhaustiva de estos productos, en términos de morfología, estructura y composición, es fundamental para prevenir y mitigar la corrosión (Wang & Zeng, 2021). Para lograr este objetivo, se emplean diversas técnicas de análisis que proporcionan información detallada sobre la naturaleza de los productos de corrosión.

El potencial de circuito abierto (OCP) ofrece información sobre el potencial de corrosión en estado estacionario y sobre la estabilidad de los electrodos en las soluciones, permitiendo monitorear la evolución de la corrosión en el tiempo. Por otro lado, la voltamperometría de barrido lineal (LSV) permite determinar parámetros cinéticos como la densidad de corriente de corrosión, potencial de corrosión, pendientes de Tafel (tanto anódica como catódica), lo que resulta fundamental para evaluar la susceptibilidad de un material a diferentes tipos de corrosión. Así mismo, la voltamperometría cíclica (CV) proporciona información sobre cómo se comporta el

recubrimiento sobre el acero, analizar la zona de reducción para determinar el potencial en el cual los iones metálicos, como Ni^{2+} se reducen y depositan sobre la superficie.

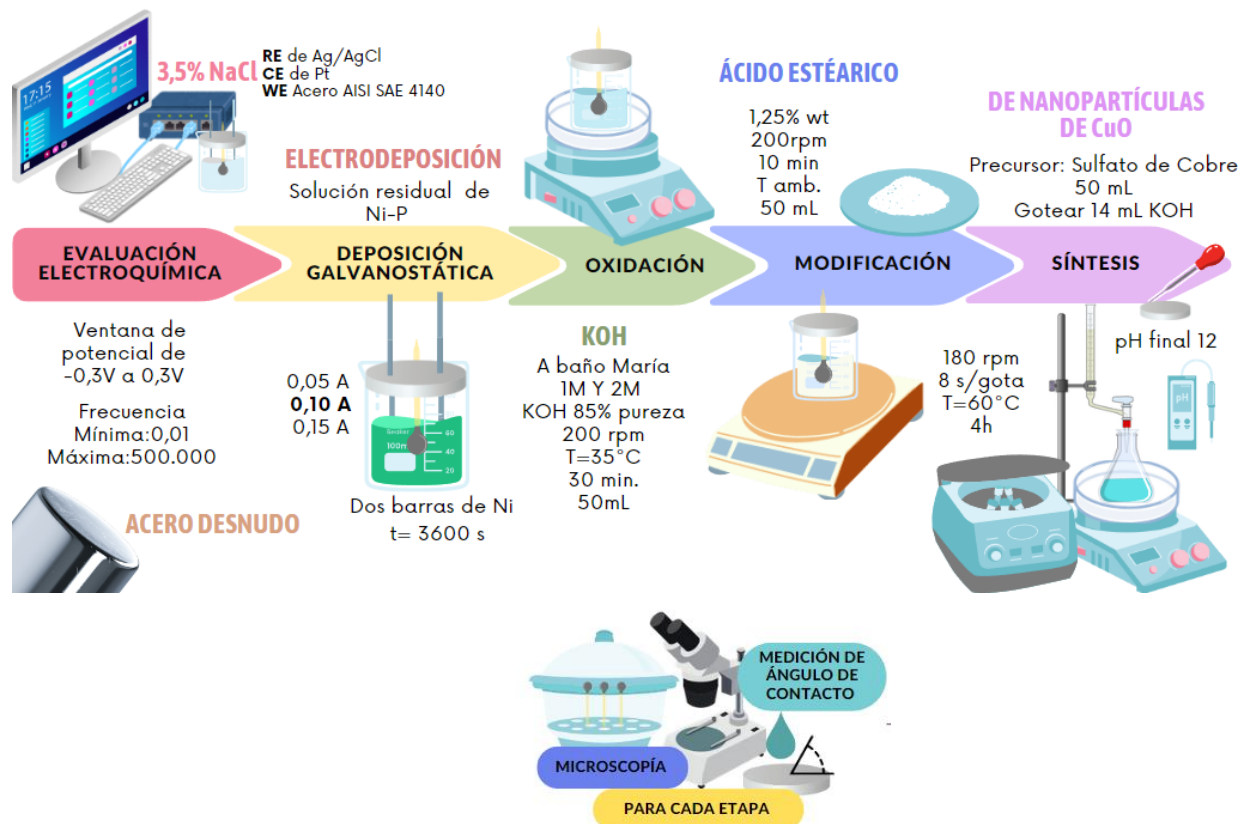
Por otra parte, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) proporciona datos clave como la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) que indica la protección contra reacciones corrosivas; la capacitancia del poro (C_{poro}), que mide la capacidad barrera del recubrimiento; y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), que refleja la rugosidad y reactividad de la superficie. Además, analiza la estabilidad del recubrimiento ante condiciones adversas y detecta posibles fallas o permeabilidad (Chang & Park, 2010).

3. Metodología

Inicialmente, se prepararon electrodos de trabajo a partir de barras de acero al carbono AISI-SAE 4140 (diámetro: 12.7 mm, longitud: 8 mm). Estos electrodos fueron sometidos a un proceso de caracterización electroquímica previo a la deposición galvanostática. La Figura 1 muestra la metodología experimental utilizada en el estudio. Posteriormente, para mejorar las propiedades del recubrimiento, se realizaron tratamientos de oxidación y modificación de la superficie, así como la síntesis de nanopartículas de CuO para conferirle propiedades antimicrobianas.

Figura 1

Etapas del procedimiento experimental



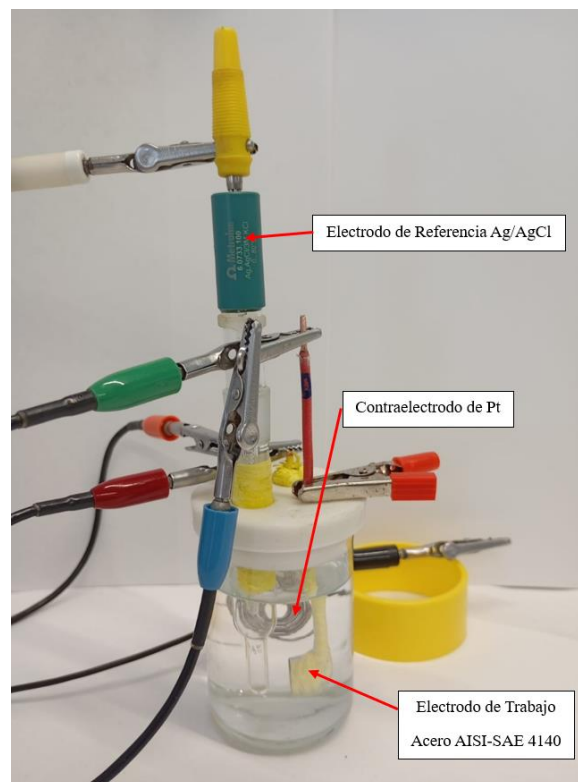
Nota. En cada etapa se realizó una medición del ángulo de contacto y una evaluación electroquímica por triplicado.

3.1 Evaluación Electroquímica

Para establecer una línea base del comportamiento electroquímico del acero desnudo, se realizaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una solución de NaCl al 3.5%. Los ensayos se llevaron a cabo en un potenciostato Gamry, utilizando una celda electroquímica de tres electrodos: referencia de Ag/AgCl, contraelectrodo de Pt y electrodo de trabajo de acero AISI-SAE 4140. Se aplicó un barrido de potencial de -0.3 V a 0.3 V con una frecuencia que varió entre 0.01 Hz y 500.000 Hz. El volumen de la solución electrolítica fue de 75 mL y se utilizó un vaso de precipitado como celda electroquímica (ver Figura 2).

Figura 2

Montaje de la celda para la evaluación electroquímica



Nota. El electrodo de trabajo AISI-SAE 4140 tiene una geometría circular, con un diámetro de 12.77 mm y una longitud de 8 mm.

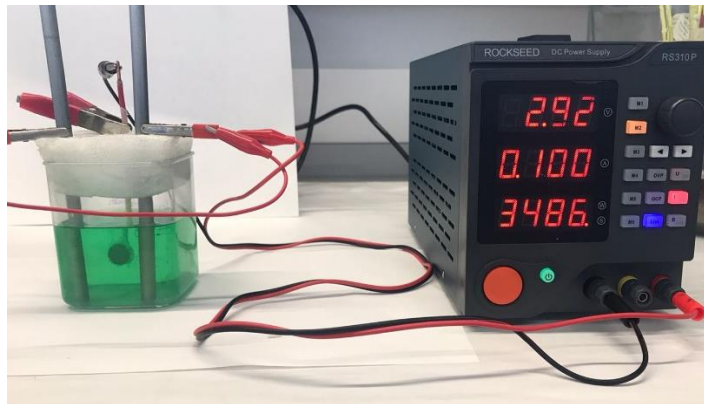
Así mismo se realizó evaluación electroquímica de los electrodos depositados, modificados y con nanopartículas de óxido de cobre luego de cada una de las etapas.

3.2 Deposición Galvanostática

Se realizó utilizando como electrolito una solución residual industrial de NiP, con dos barras de Níquel y el electrodo de trabajo de acero AISI-SAE 4140, se electro depositó durante 3600 segundos con tres diferentes condiciones de corriente eléctrica 0.05 A, 0.1 A y 0.15 A.

Figura 3

Deposición galvanostática



Nota. Celda Electroquímica con solución residual rica en iones de níquel y fósforo como electrolito, dos barras de níquel y una corriente de 0,1 A.

3.3 Oxidación

El electrodo recubierto se sumergió en 50 mL de una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 85% de pureza. La celda de reacción se colocó en un baño de agua a 35 °C y se sometió a agitación magnética a 200 rpm durante 30 minutos.

3.4 Modificación

Se realizó una modificación superficial del recubrimiento mediante la adición de ácido esteárico al 1.25% en peso, utilizando etanol como solvente. La mezcla se sometió a agitación a 200 rpm durante 10 minutos a temperatura ambiente.

3.5 Síntesis

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre CuO-NPs, se empleó un método de precipitación química utilizando sulfato de cobre (II), CuSO_4 , como precursor. Se preparó una solución de hidróxido de potasio 0.5 M y se adicionó gota a gota a la solución de sulfato de cobre bajo agitación magnética a 200 rpm y a una temperatura de 60 °C. El tiempo de adición por gota fue de 10 segundos. Tras aproximadamente una hora, se observó un cambio de coloración de la solución de celeste a café oscuro, lo cual indica la formación de hidróxido de cobre. Se continuó la adición de hidróxido de potasio hasta alcanzar un pH final de 10.58, requiriendo un volumen total de 14.2 mL. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación y tapada durante 4 horas adicionales. El pH inicial de la solución fue de 3.87 (ver Figura 4).

Figura 4

Solución antes y después de la síntesis de nanopartículas de CuO



Nota. La primera figura representa la solución rica en iones de cobre y la segunda luego del proceso de síntesis con coloración oscura por la formación de óxido de cobre.

La solución coloidal de nanopartículas de CuO se aplicó sobre la superficie del cupón de acero mediante deposición por goteo. Este proceso se repitió tres veces, permitiendo que el solvente se evaporara entre cada aplicación. Posteriormente, las muestras se secaron en un horno a 80 °C durante 24 horas.

4. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo del proyecto, iniciando con la caracterización del metal base, la síntesis de los recubrimientos, incluyendo: determinación de la zona de reducción de iones por voltametrías cíclicas, análisis de las etapas de deposición galvanostática, oxidación química, modificación superficial, síntesis de nanopartículas de CuO, mediciones de ángulo de contacto, caracterización óptica de los recubrimientos, finalizando con la evaluación electroquímica de cada etapa en solución salina.

4.1 Caracterización del acero desnudo

Por su excelente relación entre las propiedades mecánicas y el precio, el acero 4140 es ampliamente utilizado en diferentes industrias, incluyendo: aeronáutica, automotriz, construcción, defensa, manufactura, minería y petrolera (Yürük, 2023). Es utilizado para la fabricación de engranajes, piñones, piezas estructurales, armamento, partes de maquinarias y tuberías, entre otros (Rooprai, R. et al., 2021). En gran parte de sus aplicaciones se expone a medios corrosivos que pueden limitar su uso y rendimiento, por esta razón el estudio de su protección sigue siendo de gran interés en el ámbito académico e industrial (Wang, et al., 2016).

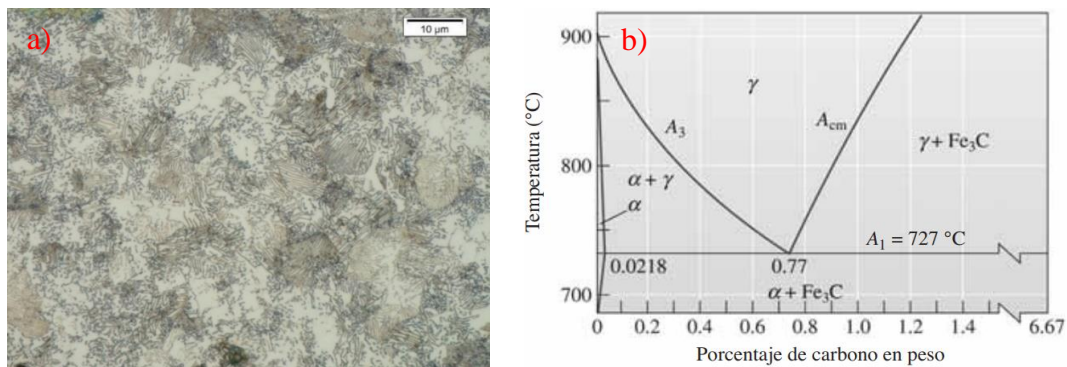
Existen sistemas de designación para los aceros proporcionados por la American Iron and Steel Institute) y la SAE (Society of Automotive Engineers) mediante números de cuatro o cinco cifras los dos primeros dígitos del número indican el tipo de acero y los elementos de aleación principales mientras que los últimos dos hacen referencia al porcentaje de carbono. En este caso

el acero AISI 4140, pertenece a la serie 4000, que corresponde a aceros al cromo-molibdeno. El 40 representa el contenido de carbono de 0.40%. Además de estos elementos, el acero 4140 también contiene manganeso y silicio. Sus porcentajes varían de la siguiente manera: 0.75%–1.00% de Mn, 0.15%–0.30% de Si, 0.80%–1.10% de Cr, 0.15%–0.25% de Mo (Askeland, 2017).

La microestructura del acero 4140 en su estado base (ver Figura 5. a) revela una morfología característica compuesta por ferrita proeutectoide, de apariencia clara rica en hierro, y perlita, una mezcla laminar de ferrita y cementita (Fe_3C) que confiere una tonalidad más oscura a la matriz ferrítica de granos equiaxiales. La formación de ferrita proeutectoide se da en los aceros que contienen menos de 0.77% de carbono, al enfriar lentamente un acero hipoeutectoide desde la región austenítica siendo la ferrita la primera fase en precipitar. La ferrita proeutectoide se forma a una temperatura ligeramente superior a la temperatura eutectoide ($A_1=727^\circ\text{C}$), (ver Figura 5. b). La ferrita proeutectoide es relativamente pura en hierro, con muy poco carbono en solución sólida.

Figura 5

Micrografía del acero en su estado base



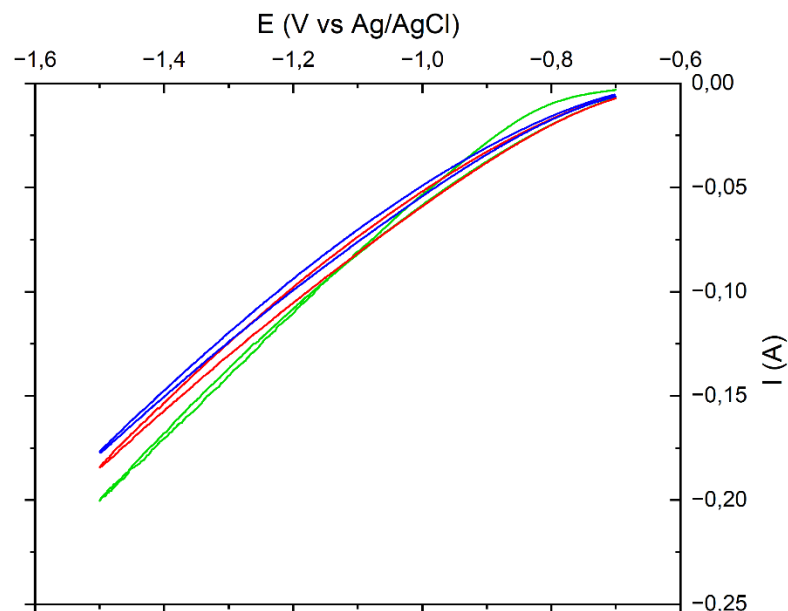
Nota. Las figuras representan: a) Micrografía del Acero desnudo AISI-SAE 4140 a 1000X. b) Versión expandida de la parte eutectoide del diagrama Fe-Fe₃C. Tomado de *Ciencia e ingeniería de materiales (7ª ed.)* por .Askeland, D. R, 2017.

4.2 Análisis de la zona de reducción de los iones presentes en el electrolito mediante voltametrías cíclicas (CV)

En la Figura 6 se presenta la voltametría cíclica de barrido obtenida al hacer el barrido a 10 mV/s, utilizando una solución residual industrial como electrolito, esta solución entre otros es rica en iones Ni y P; para identificar la zona de reducción realizamos una CV de barrido a potenciales negativos, el barrido comenzó en -0.7(V vs Ag/AgCl) y se realizó hasta 1.5V; para cada velocidad de barrido se realizaron 3 ciclos: 10, 20, 30, 40 y 50mV/s (ver Apéndice A). En el gráfico, el eje Y representa la corriente, expresada en amperios (A) mientras que el eje X corresponde a la variación del potencial (V) vs el electrodo de referencia (Ag/AgCl).

Figura 6

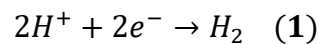
Voltametría cíclica de barrido sobre el electrodo de acero al carbono AISI-SAE 4140; pH =4.3; velocidades de barrido (10 mV/s).



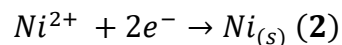
Nota. Se seleccionó la voltametría cíclica con un barrido de 10 mV/s, ya que su menor velocidad facilita la interpretación del análisis.

De la Figura 6, se observa una zona de reducción en la que todas las corrientes son negativas. En esta región, se superponen dos reacciones: la evolución de $H_{2(g)}$ (Ecuación 1) y la reducción del níquel (Ecuación 2), las cuales son favorecidas por el carácter ácido de la solución, que proporciona protones disponibles para la reacción de evolución de hidrógeno y estabiliza el proceso de reducción del níquel. No obstante, la estabilidad del recubrimiento depende de la corriente aplicada: si es demasiado baja, es posible que el recubrimiento no sea estable, mientras que, si es demasiado alta, podría producirse una intensa evolución de $H_{2(g)}$, lo que afectaría la eficiencia del depósito de níquel; por lo tanto, seleccionamos tres valores de corriente intermedios entre estos dos extremos: 0.05, 0.10 y 0.15A.

En la primera vuelta (curva verde), a potenciales más positivos, inicia la reducción de H^+ a H_2 (Ecuación 1) junto con el depósito de la aleación NiP sobre el electrodo. Debido al sobrepotencial inferior al potencial de equilibrio de cada reacción, la reducción de iones ocurre gradualmente en la superficie del electrodo.



En las siguientes vueltas (curva roja y azul), a medida que el potencial se hace más negativo (aproximadamente entre -0.8 y -1.4V), los iones Ni^{2+} se reducen para formar níquel metálico (Ecuación 2).



En el caso de la deposición inicial sobre acero, se requiere un mayor potencial negativo debido a la mayor resistencia que ofrece la superficie de acero a la deposición. Por otro lado, cuando el níquel se deposita sobre una capa ya existente, el proceso es más favorable desde el punto de vista electroquímico, lo que se traduce en una disminución del sobrepotencial y una corriente menos negativa.

4.3 Control galvanostático

La electrodeposición galvanostática es un proceso ampliamente utilizado en la industria debido a su facilidad de control y reproducibilidad lo que lo hace fácilmente escalable a nivel industrial (Crespo-Yapur et al., 2022), permitiendo ajustar la densidad de corriente de manera precisa para optimizar la adherencia, morfología y espesor del recubrimiento, garantizando así una producción eficiente y de alta calidad.

Para determinar la corriente de deposición más adecuada, se analizaron los resultados de las voltametrías cíclicas (CV), considerando tres densidades de corriente: 0.039, 0.079 y 0.118 A/cm², equivalentes a 0.05 A, 0.10 A y 0.15 A, respectivamente. Estas fueron evaluadas en función de su impacto en la homogeneidad, porosidad y adherencia del recubrimiento, con el objetivo de optimizar la eficiencia del proceso y la calidad del depósito obtenido.

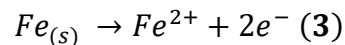
El análisis de las superficies electrodepositadas a las tres densidades de corriente seleccionadas muestra que, a la mayor densidad de corriente (0.118 A/cm²), el recubrimiento presenta una morfología irregular, no homogénea y con un aspecto quemado. Este efecto suele estar asociado a la alta evolución de H_{2(g)} que dificulta el crecimiento uniforme del recubrimiento. En contraste, las densidades de corriente inferiores (0.039 y 0.079 A/cm²) produjeron recubrimientos adherentes, homogéneos y con baja porosidad. Entre estas, se seleccionó la densidad de 0.079 A/cm², ya que generó un recubrimiento con mejores características en términos de adherencia, porosidad y espesor (ver Apéndice B).

4.4 Electrodeposición

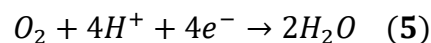
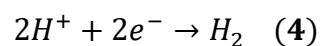
Durante el proceso de electrodeposición, el acero, cuya microestructura está compuesta por perlita y ferrita, entra en contacto con un electrolito proveniente de un efluente industrial rico en iones de níquel y fósforo. Esta interacción da lugar a una serie de reacciones electroquímicas.

Inicialmente, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico; sin embargo, al exponerse al electrolito, que presenta un pH ácido de aproximadamente 4.3, dicho equilibrio se rompe, iniciando la disolución anódica del hierro (Ecuación 3) con la liberación de electrones. Los iones Fe^{2+} resultantes se difunden hacia la solución, un fenómeno que ocurre cuando el electrodo permanece sumergido sin la aplicación de un potencial o corriente de reducción.

En este proceso, la ferrita, debido a su mayor reactividad, actúa preferentemente como zona anódica, mientras que la perlita, por su composición y estructura, exhibe un comportamiento catódico (León, F., 2008).

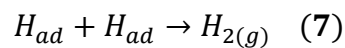
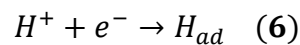


En ese ambiente ácido a su vez ocurren posibles reacciones catódicas. La Ecuación 4 muestra la producción de hidrógeno a partir de la reducción de iones hidrógeno con electrones. Por otro lado, la Ecuación 5 describe la reducción del oxígeno, una reacción catódica típica en sistemas acuosos aeróbicos. Este proceso juega un papel crucial en la corrosión de los metales, ya que la reducción del oxígeno en la interfase metal-electrolito favorece la degradación del material.

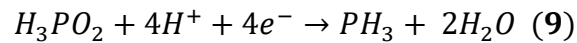
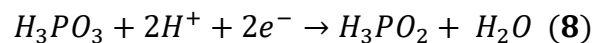


La electrodeposición empleada en este estudio se basa en la reducción electroquímica de iones níquel (Ni^{2+}) presentes en una solución residual con iones de Ni y P donde involucra varias reacciones en paralelo mediante la presencia de un intermediario la fosfina (PH_3) (Zeller & Landau, 1992). En una solución acuosa, el fósforo no puede depositarse de manera independiente. Su deposición requiere la presencia de un metal del grupo del hierro, como el níquel, en un proceso conocido como deposición inducida (Mahalingam et al., 2007).

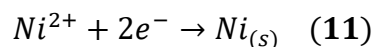
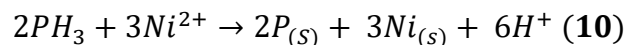
Inicialmente, los protones (H^+) presentes en la solución se reducen para formar hidrógeno adsorbido (H_{ad}) en la superficie del cátodo (Ecuación 6) el cual puede combinarse para liberar hidrógeno gaseoso (H_2), así como se representa en la Ecuación 7. Este fenómeno, conocido como evolución de hidrógeno, es una reacción secundaria que puede afectar la uniformidad del recubrimiento al generar burbujas.



Simultáneamente, la Ecuación 8 muestra el fosfito (H_3PO_3) en la solución cuando se transforma en hipofosfito (H_3PO_2) mediante una reacción de reducción y posteriormente en la Ecuación 9 el hipofosfito se reduce aún más para formar fosfina (PH_3) un compuesto gaseoso.



La fosfina (PH_3) reacciona con los iones de níquel (Ni^{2+}) en la superficie (Ecuación 10), permitiendo la incorporación del fósforo (P) en forma sólida junto con el níquel, el proceso anteriormente descrito como deposición inducida. Paralelamente, los iones de níquel (Ni^{2+}) se reducen directamente en el cátodo para formar níquel metálico (Ni) (Ecuación 11).



La Tabla 1 presenta la variación del potencial en función del tiempo durante la electrodeposición galvanostática del recubrimiento, aplicando corrientes de 0.05 A, 0.1 A y 0.15 A. El comportamiento observado es característico de un proceso de niquelado estable, con fluctuaciones mínimas. La estabilidad del voltaje indica condiciones favorables para la formación

de un recubrimiento de níquel de alta calidad, incluso considerando el uso de una solución residual de NiP. Además, esta estabilidad sugiere un control adecuado en la reducción de iones, contribuyendo a un depósito uniforme y adherente.

Tabla 1

Variación del potencial en función del tiempo

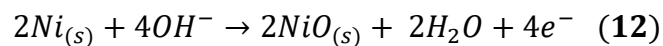
<i>Niquelado a</i>	<i>0.05 A</i>	<i>0.10 A</i>	<i>0.15 A</i>
<i>Tiempo (s)</i>	<i>Voltaje (V)</i>	<i>Voltaje (V)</i>	<i>Voltaje (V)</i>
3600	2.57	2.87	3.14
3300	2.57	2.87	3.14
3000	2.59	2.88	3.15
2700	2.59	2.88	3.15
2400	2.59	2.88	3.15
2100	2.59	2.88	3.15
1800	2.60	2.88	3.14
1500	2.60	2.88	3.14
1200	2.59	2.88	3.14
900	2.60	2.88	3.14
600	2.59	2.88	3.14
300	2.59	2.87	3.14
0	2.60	2.87	3.14
<i>Promedio</i>	<i>2.59</i>	<i>2.88</i>	<i>3.14</i>
<i>Desviación Estándar (σ)</i>	<i>0.010</i>	<i>0.003</i>	<i>0.005</i>

Nota. Esta tabla muestra como varía el potencial en función del tiempo durante el proceso de deposición galvanostática de NiP sobre electrodos de acero AISI 4140 (I=0.05 A, I=0.10 A, I=0.150 A).

Durante el proceso de deposición galvanostática, se estableció una corriente de reducción de 0.1 A (0.079 A/cm²) para facilitar el consumo de electrones a través de reacciones de reducción. Estas pueden involucrar la reducción de iones de níquel, que al ganar electrones se depositan sobre el cátodo, o la evolución de hidrógeno, en la que los protones del medio ácido se reducen formando hidrógeno gaseoso. Dado que el electrolito es ácido, ambas reacciones catódicas compiten entre sí, prevaleciendo aquella que requiere un menor sobrepotencial.

4.5 Oxidación superficial del recubrimiento en medio básico.

Tras la obtención del recubrimiento NiP sobre el acero, se llevó a cabo su oxidación en medio alcalino mediante una solución de hidróxido de potasio (KOH). Este proceso indujo la conversión del níquel metálico (Ni) en óxido de níquel (NiO) en presencia de iones hidroxilo (OH^-), como se describe en la Ecuación 12. La capa de NiO formada actúa como una barrera protectora contra la corrosión.



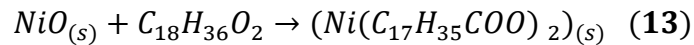
Según el diagrama de Pourbaix Ni-H₂O (ver Apéndice C), el níquel metálico es estable en potenciales bajos y en medios neutros o moderadamente básicos (pH 7-10). Sin embargo, en soluciones altamente básicas como KOH (pH=13.3), el aumento del potencial favorece la oxidación del níquel a Ni^{2+} , que reacciona con OH^- para formar $\text{NiO}_{(s)}$.

Además de proteger el sustrato metálico, la formación de la capa de óxido modifica la rugosidad superficial del recubrimiento, generando una estructura microrugosa con microcavidades. Estas microcavidades favorecen la retención de aire en la interfaz, lo que incrementa la hidrofobicidad de la superficie y permite alcanzar mayores ángulos de contacto, de acuerdo con el modelo Cassie-Baxter (ver Apéndice D) (Dodiuk et al., 2007) (Shadmani & Khodaei, 2020). Como resultado, se reduce la acumulación de humedad y la formación de sitios de corrosión, además de crear una barrera física que dificulta la adhesión de microorganismos y depósitos, inhibiendo así la biocorrosión.

4.6 Modificación superficial con ácido esteárico

Tras establecer que la mejor condición de oxidación (2M), se realiza una modificación superficial adicional mediante la aplicación de ácido esteárico al 1.25% en peso. En la Ecuación 13 se describe la reacción entre el óxido de níquel y el ácido esteárico, dando lugar a la formación

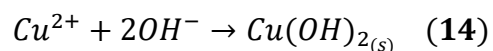
de estearato de níquel, un compuesto con propiedades hidrofóbicas que actúa como agente impermeabilizante (Xu et al., 2016).



En presencia del óxido de níquel y un solvente, el ácido esteárico se disocia parcialmente, liberando iones hidrógeno (H^+) y aniones estearato ($C_{17}H_{35}COO^-$). Los iones H^+ reaccionan con el óxido de níquel, formando agua, mientras que los iones Ni^{2+} provenientes del óxido de níquel se combinan con los aniones estearato para formar estearato de níquel ($Ni(C_{17}H_{35}COO)_2$), una sal insoluble que precipita sobre la superficie. Este proceso corresponde a una reacción de neutralización ácido-base, contribuyendo a la generación de una capa hidrofóbica que mejora la resistencia del recubrimiento a la humedad y la corrosión.

4.7 Síntesis de nanopartículas de óxido de Cobre

Una vez modificado el recubrimiento, la superficie fue decorada con nanopartículas de CuO, conocidas por sus propiedades antimicrobianas y su estabilidad en diversos medios (Dulta et al., 2021). Inicialmente, el pH de la solución es de 3.87, ubicando al sistema en la región de estabilidad de Cu^{2+} según el diagrama de Pourbaix del sistema Cu-H₂O (ver Apéndice E). En esta etapa, los iones Cu^{2+} provenientes del sulfato de cobre permanecen completamente disueltos en la solución. A medida que se añade hidróxido de potasio (KOH) gota a gota, el pH aumenta progresivamente. Al alcanzar un valor entre 8 y 10, la región de estabilidad cambia, favoreciendo la reacción de los iones Cu^{2+} con los iones OH^- para formar $Cu(OH)_2$ (hidróxido de cobre), una especie insoluble. Esta transición, reflejada en el diagrama de Pourbaix, se describe en la Ecuación 14.



En términos simples, este proceso implica que, a partir de los iones de cobre y los iones hidroxilo presentes en la solución, se forma un sólido insoluble que precipita y se deposita en el fondo del recipiente. Esta reacción es fundamental en la síntesis de nanopartículas de cobre, ya que permite su formación y posterior adhesión a la superficie del recubrimiento. En la que se tiene:

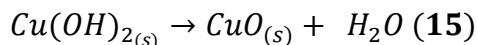
Nucleación: Al mezclar una solución de sulfato de cobre (que aporta los iones Cu^{2+}) con una solución de hidróxido de potasio (que aporta los iones OH^-), se produce la precipitación del hidróxido de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Este compuesto, en condiciones controladas, puede actuar como un precursor para la formación de nanopartículas (Qibo, Z. et al., 2014).

Cuando el pH alcanza un valor de 10,58, el sistema ingresa en la región de estabilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$, especialmente cuando la mezcla se calienta a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante la síntesis. Este cambio de fase se manifiesta visualmente mediante un cambio de coloración, pasando de un tono celeste, característico de Cu^{2+} en solución, a un café oscuro, propio del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sólido, como se observa experimentalmente (ver Apéndice F).

Según el diagrama de estabilidad, a un pH superior a 10 y en condiciones de potencial reducido, el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se estabiliza como una de las fases sólidas predominantes, promoviendo la formación de nanopartículas de hidróxido de cobre. No obstante, de acuerdo con las condiciones experimentales descritas y las reacciones propuestas, la evidencia sugiere que la fase predominante en este proceso es el hidróxido de cobre en lugar del óxido.

Finalmente, la Ecuación 15 representa una etapa clave en el proceso de síntesis de nanopartículas de cobre a partir de hidróxido de cobre como precursor, en el que se realiza un proceso de calcinación en un horno a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. De esta manera, al aplicar calor al hidróxido de cobre, se suministra energía a las moléculas. Esta energía adicional rompe los enlaces químicos que mantienen unidos los elementos en el hidróxido de cobre. Los iones hidroxilo (OH^-)

pierden un átomo de hidrógeno (H) cada uno, formando moléculas de agua (H₂O). Los iones cobre (Cu²⁺) y los iones óxido (O²⁻) restantes se combinan para formar el óxido de cobre (II) (CuO).



4.8 Ángulo de contacto

En cada una de las etapas realizadas en el procedimiento experimental se tomaron tres mediciones del ángulo de contacto para evaluar la hidrofobicidad del acero o su repelencia al agua (ver Tabla 2).

Cada etapa del proceso busca incrementar la rugosidad del recubrimiento, creando una superficie más irregular que, a su vez, aumenta el ángulo de contacto y mejora la hidrofobicidad del metal.

Tabla 2

Mediciones y promedio de las medidas de ángulo de contacto para cada etapa

Número de Etapas	1	2	3	4	5	6
Acero	<i>Desnudo</i>	<i>Niquelado</i>	<i>Oxidado 1M</i>	<i>Oxidado 2M</i>	<i>Modificado</i>	<i>Con NP de CuO</i>
Medición 1	82.7°	95.4°	98.2°	102.3°	119.4°	94.7°
Medición 2	84.6°	95.8°	102.2°	105.8°	110.7°	93.6°
Medición 3	85.3°	99.9°	100.3°	102.2°	119.2°	87.5°
Promedio	84.2°	97.0°	100.23°	103.43°	116.4°	91.9°
<i>Desviación Estándar (σ)</i>	<i>1.35</i>	<i>2.49</i>	<i>2.00</i>	<i>2.05</i>	<i>4.97</i>	<i>3.88</i>

Nota. Medición triplicada con el analizador de forma de gota DSA25 de la marca Krüss.

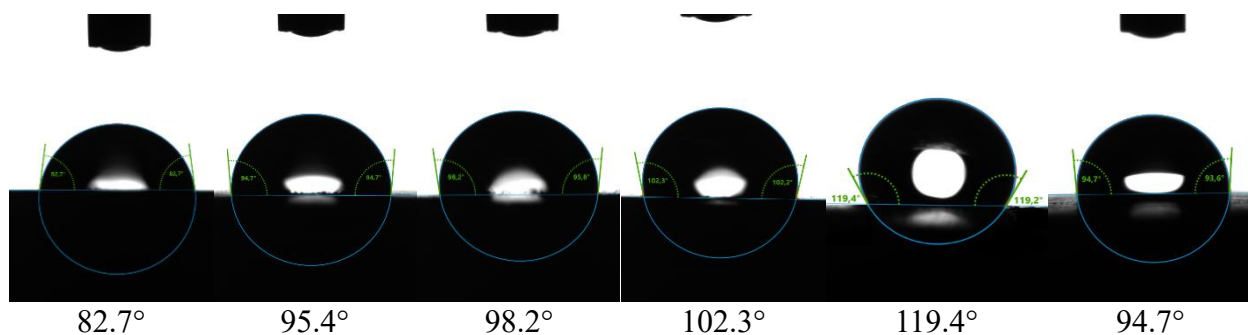
En este contexto, es fundamental considerar el modelo de Cassie-Baxter, el cual describe cómo una gota de líquido sobre una superficie rugosa no entra en contacto total con el sólido. En su lugar, la gota se apoya en los picos de las irregularidades, atrapando una capa de aire en la interfaz (Lempesis et al., 2021). Este fenómeno genera un estado de equilibrio metaestable, en el

que la gota "flota" sobre la superficie sin mojarla completamente, lo que incrementa su hidrofobicidad (ver Apéndice D).

Por otro lado, el modelo de Wenzel plantea un comportamiento distinto: el líquido penetra por completo en las irregularidades de la superficie, asegurando un contacto total con la estructura sólida, incluidas las paredes de las micro y nanoestructuras que conforman la rugosidad (Tzitzilis et al., 2024). De esta manera, al tener en cuenta estos modelos se busca optimizar las condiciones de superficie para favorecer el estado de hidrofobicidad y maximizar el ángulo de contacto. Los resultados de las mediciones presentadas en la Figura 7 es un ejemplo que demuestra la efectividad de esta estrategia.

Figura 7

Ejemplo de medición de ángulo de contacto (Medición 1)



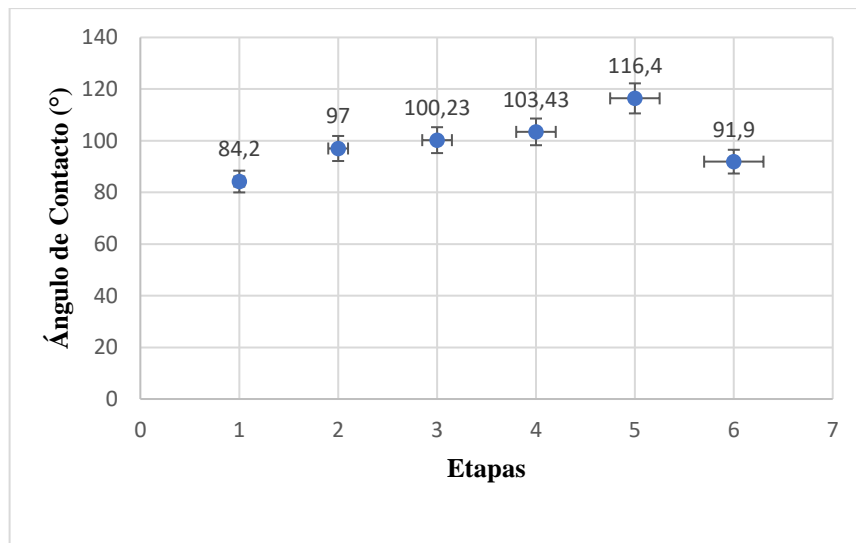
Nota. AD=Acero Desnudo, AN=Acero Niquelado, AO1M=Acero Oxidado 1 Molar, AO2M=Acero Oxidado 2 Molar, AM=Acero Modificado y ANPs=Acero con Nanopartículas CuO.

Los resultados presentados en la Figura 8 muestran un aumento progresivo en los ángulos de contacto a lo largo de las diferentes etapas del proceso: Etapa 1=AD, Etapa 2=AN, Etapa

3=AO1M, Etapa 4=AO2M, Etapa 5=AM, Etapa 6=ANPs. Sin embargo, se observa una excepción en la etapa en la que se incorporan las nanopartículas de óxido de cobre.

Figura 8

Promedio del Ángulo de contacto para cada una de las etapas



Nota. El gráfico representa el promedio de cada una de las etapas con su desviación estándar.

La disminución del ángulo de contacto tras la incorporación de las nanopartículas de óxido de cobre (CuO) al recubrimiento posiblemente se debe a su influencia en la rugosidad superficial a escala nanométrica. Aunque una mayor rugosidad suele incrementar la hidrofobicidad, como lo describe el modelo de Cassie-Baxter, la presencia de estas nanopartículas puede modificar esta relación. Si las NPs de CuO rellenan las microcavidades de la superficie, pueden facilitar la penetración del agua, favoreciendo el modelo de Wenzel y reduciendo el ángulo de contacto.

4.9 Caracterización superficial de los recubrimientos mediante microscopía óptica.

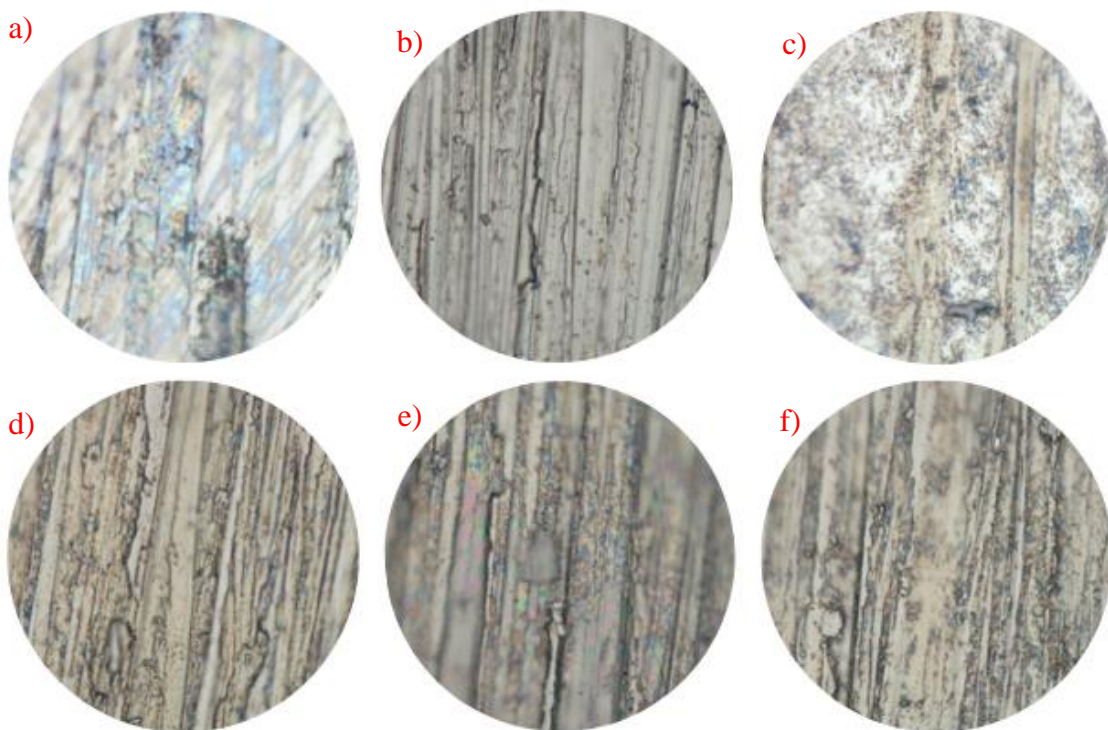
Utilizando el microscopio óptico Olympus del laboratorio de metalografía de la Universidad Industrial de Santander se tomaron micrografías para cada una de las etapas realizadas

en el proceso experimental: Acero Desnudo, Niquelado, Oxidado a 1 Molar (1M), Oxidado a 2 Molar (2M) y acero con NPs de CuO.

En la Figura 9 a), se puede observar la micrografía del acero sin recubrir a 1000 aumentos, sin ataque previo en la que se aprecia una superficie poco uniforme algo rugosa, con desniveles y líneas posibles del lijado.

Figura 9

Micrografías obtenidas de la caracterización superficial de cada una de las etapas



Nota. La figura muestra micrografías de las etapas del recubrimiento a 1000X: a) Acero desnudo, b) Acero niquelado, c) NiP oxidado en medio alcalino 1M, d) NiP oxidado en medio alcalino 2M, e) NiP oxidado y modificado, f) NiP oxidado, modificado y recubierto con NPs de CuO.

En la Figura 9. b) se aprecia el acero electrodepositado, en la Figura 9. c) el acero Oxidado a 1M, en la Figura 9.d) la superficie del acero Oxidado 2M y en la Figura 9.e) el acero modificado

con ácido esteárico todas a 1000 aumentos en las cuales se puede observar que a medida que se realizan cada uno de los tratamientos se mantienen estos canales de rugosidad del lijado, pero ya están recubiertos, así mismo van incrementando las porosidades y grietas, se observan líneas finas y discontinuas que atraviesan la superficie del material. Estas grietas podrían ser resultado de la tensión interna generada durante el proceso de recubrimiento u oxidación. A su vez se notan algunos defectos en la superficie, se visualizan pequeñas partículas o inclusiones de otra fase dentro de la matriz del material. Estas inclusiones pueden ser óxidos, carburos o partículas de la aleación NiP que no se han integrado completamente en la matriz.

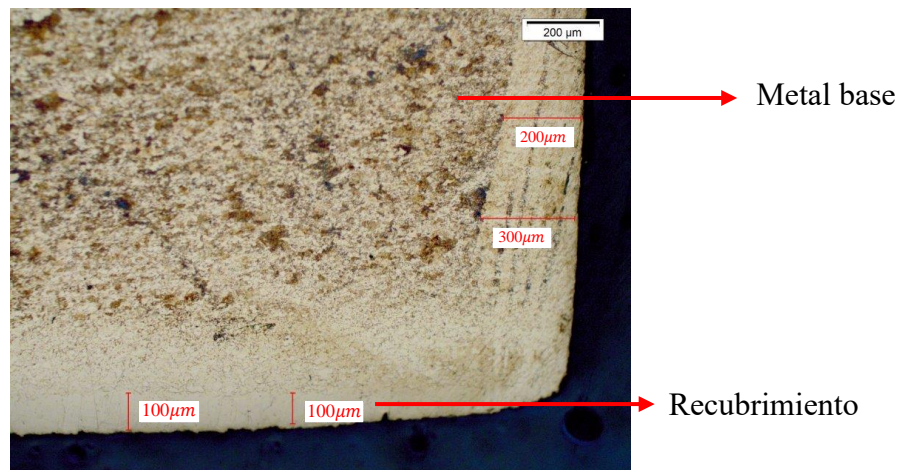
Así mismo en la Figura 9.f), se evidencia bastante rugosidad que mejora la adhesión de las nanopartículas de óxido de cobre y genera un aumento significativo del área superficial del recubrimiento, esta rugosidad es consecuencia de la oxidación y de la modificación superficial, debido a que estos procesos buscan aumentar la nano y micro rugosidad del recubrimiento. Aunque las nanopartículas de óxido de cobre no son claramente visibles en esta escala, su presencia podría influir en la morfología general del recubrimiento, especialmente si se formaron aglomerados o si se distribuyeron de manera no uniforme, el cambio de tonalidad en el acero a café oscuro nos indica que efectivamente quedaron incorporadas nanopartículas en el recubrimiento.

También se realizó metalografía de la sección transversal de la probeta de acero luego de pasar por todas las etapas hasta la aplicación de NPs de CuO. En la Figura 10, la microestructura ferrito-perlítica del acero 4140 revela una capa superficial que corresponde al recubrimiento sintetizado de Ni-P luego de todos los tratamientos de oxidación, modificación con ácido esteárico y adición de las nanopartículas de CuO que le ofrecen una protección multicapa al acero. El ácido esteárico, gracias a su estructura molecular dual, forma una barrera protectora eficaz. La cadena hidrocarbonada larga interactúa fuertemente con la superficie metálica, mientras que el grupo

carboxílico polar establece enlaces con el ambiente circundante. Esta combinación crea una capa orgánica compacta que inhibe la difusión de especies corrosivas, como el oxígeno y la humedad, hacia el sustrato metálico. La deposición posterior de nanopartículas de CuO sobre esta capa orgánica aporta beneficios adicionales. Estas nanopartículas actúan como una barrera física adicional, dificultando aún más el acceso de los agentes corrosivos al acero. Además, el CuO puede presentar propiedades bactericidas, lo que reduce la posibilidad de biocorrosión.

Figura 10

Micrografía del acero con Nanopartículas de CuO- sección transversal a 100X



Nota. El metal base muestra una estructura ferrito-perlítica diferenciándose del recubrimiento.

Es importante destacar que el espesor de este recubrimiento compuesto está aproximadamente entre 100 y 300 micrómetros. Los estudios sugieren que el grosor óptimo de los recubrimientos de níquel varía según la aplicación, con valores que van desde 0.2 a 149 μm , incluyendo la combinación de varios factores. (Grizzle, A et al., 2024), proporcionando una protección adecuada sin comprometer significativamente las dimensiones de la pieza. La combinación de ácido esteárico y nanopartículas de CuO ofrece una solución efectiva para mejorar

la durabilidad del acero 4140 en entornos corrosivos, prolongando así su vida útil y reduciendo los costos de mantenimiento.

4.10 Resultados electroquímicos

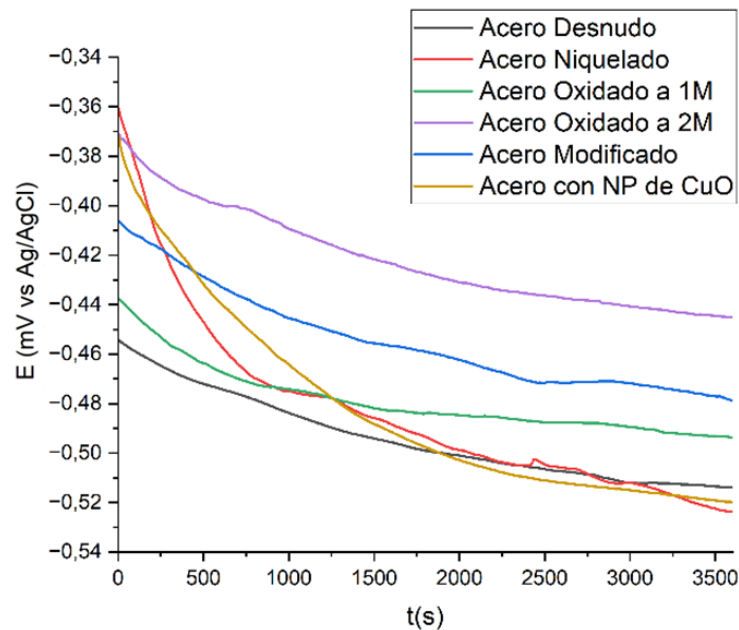
La evaluación electroquímica en solución salina consistió en una secuencia de tres experimentos: medición del potencial a circuito abierto (OCP), voltametría de barrido lineal (LSV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), los ensayos fueron realizados por triplicado para todas las condiciones evaluadas a las que fue sometido el acero ASI-SAE 4140.

4.10.1 Análisis resultados medición del potencial a circuito abierto

El comportamiento electroquímico del acero AISI-SAE 4140 desnudo en solución de NaCl al 3.5% fue analizado mediante la técnica de potencial a circuito abierto (OCP). Los resultados muestran una tendencia característica hacia la estabilización del potencial con el tiempo. La Figura 11 revela las curvas correspondientes a las distintas condiciones evaluadas: Acero desnudo, acero niquelado a 0.1 A, acero oxidado a 1 Molar, acero oxidado a 2 Molar, Acero modificado a 2 Molar, Acero con nanopartículas de óxido de cobre.

Figura 11

Gráfico de potencial a circuito abierto en solución al 3,5% NaCl de las diferentes condiciones evaluadas



Nota. El gráfico representa el potencial aplicado vs el tiempo. La curva del acero desnudo (negra), acero niquelado a 0.1 A (roja), acero oxidado a 1 Molar (verde), acero oxidado a 2 Molar (morada), Acero modificado a 2 Molar (azul) y Acero con nanopartículas de óxido de cobre (amarillo).

La curva negra correspondiente al acero desnudo muestra un potencial inicial de -0.46V, el cual desciende gradualmente, después de 1 hora, las reacciones anódicas y catódicas están en equilibrio, evaluando la diferencia de potencial entre WE y RE con un potencial estabilizado cercano a -0.51 (V vs Ag/AgCl) (ver Figura 11). Este comportamiento es atribuible a la formación de productos iniciales de corrosión en la superficie metálica, lo que indica un proceso corrosivo activo y sin protección efectiva. Este valor de potencial representa el estado inicial de corrosión

del acero desnudo y establece un punto de partida para comparar con las siguientes condiciones modificadas.

El acero niquelado representado por la curva de color rojo, por su parte, presenta un potencial inicial más positivo, de -0.36 V, lo que indica una menor susceptibilidad inicial a la corrosión. Sin embargo, su potencial se estabiliza también en -0.51 V, sugiriendo que la capa de níquel no ofrece una protección duradera frente al medio corrosivo.

En contraste, los aceros oxidados muestran mejor desempeño, con potenciales de estabilización más positivos. La curva verde correspondiente al acero oxidado con 1M presenta un potencial inicial de -0.44 V y se estabiliza en -0.48 V, lo que indica una leve mejora en la resistencia a la corrosión debido a la formación de óxidos protectores. La curva morada correspondiente al acero oxidado con 2M inicia con un potencial de -0.37 V, más positivo que el de 1M, y se estabiliza en -0.43 V, mostrando una mayor estabilidad frente al ataque corrosivo, lo que sugiere que la concentración más alta de oxidante favorece la formación de una capa más protectora.

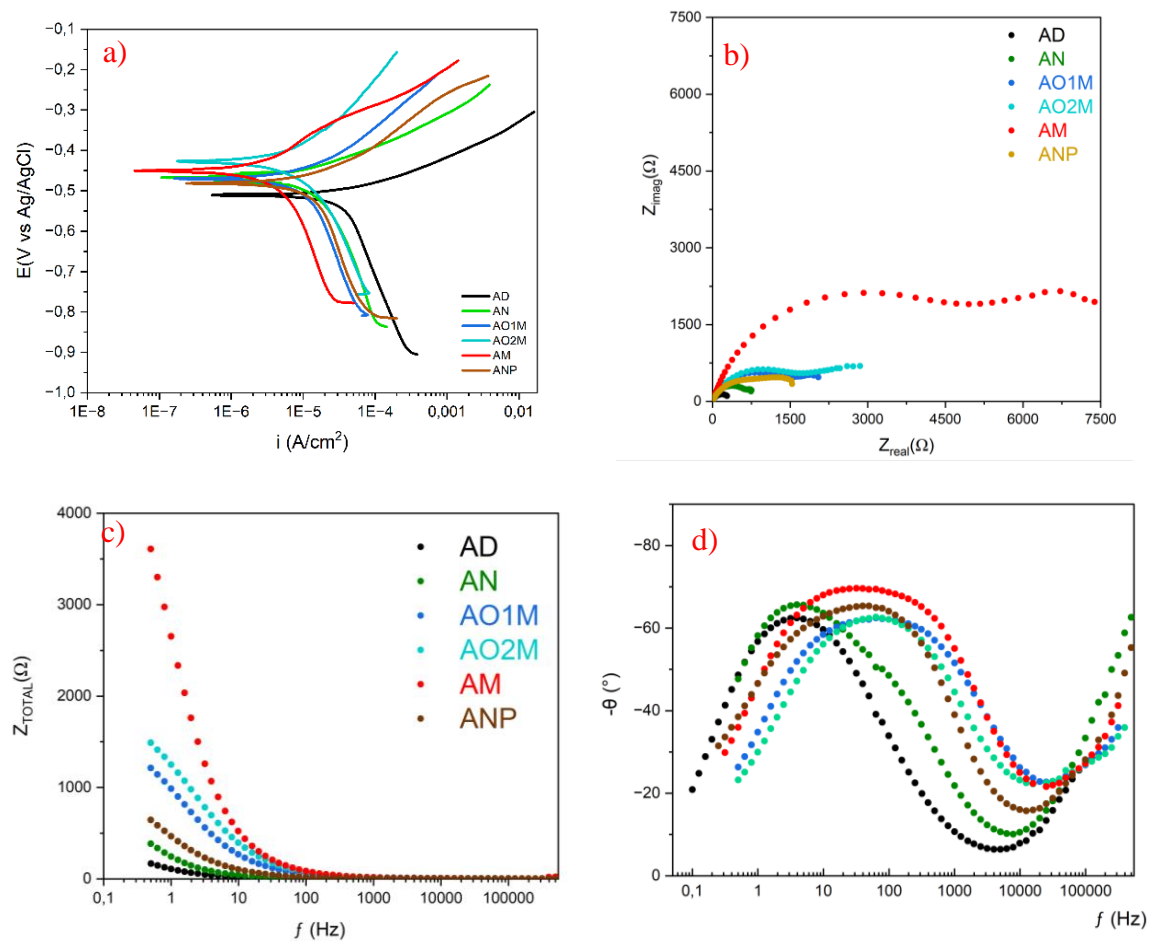
Por último, la curva azul representada por el acero modificado inicia con un potencial de -0.41 V y se estabiliza en -0.47 V, reflejando una mejora en la protección frente a la corrosión debido a las modificaciones realizadas. La curva amarilla correspondiente al acero con nanopartículas de óxido de cobre, aunque comienza con un potencial inicial similar al acero oxidado con 2 M (-0.37 V), se estabiliza en -0.51 V. Esto sugiere que, si bien las nanopartículas pueden contribuir inicialmente a mejorar la resistencia a la corrosión, su desempeño final no es significativamente superior al acero al desnudo o al niquelado, posiblemente debido a factores como la estabilidad de las partículas o su interacción con el medio corrosivo.

4.10.2 Análisis voltametría de barrido lineal (curvas de polarización)

La Figura 12 muestra las gráficas de los resultados electroquímicos obtenidos para cada uno de los cupones de acero evaluados. Los resultados incluyen las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas, tales como: a) el análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) mediante las gráficas de Nyquist (Parte imaginaria vs parte real de la impedancia), b) gráfica de Bode (Impedancia total vs frecuencia), c) gráfica de Bode (ángulo de fase vs frecuencia) y d) voltametría de barrido lineal (LSV) (Curvas de polarización).

Figura 12

Gráficas de los resultados electroquímicos. a) voltametría de barrido lineal (LSV) (Curvas de polarización) de los diferentes cupones de aceros, b) (EIS) mediante las gráficas de Nyquist (Parte imaginaria vs parte real de la impedancia), c) gráfica de Bode (Impedancia total vs frecuencia) y d) gráfica de Bode (ángulo de fase vs frecuencia).



Nota. Los resultados electroquímicos se obtuvieron por triplicado. La gráfica muestra el promedio de las curvas resultantes.

En la gráfica a) de la Figura 12, correspondiente a las curvas de polarización de los distintos cupones de acero evaluados (E vs. $\log i$), se analizan parámetros clave del comportamiento

electroquímico del material. El valor de la corriente de corrosión (i_{corr}) determina la velocidad a la que ocurre la corrosión, donde un valor más bajo indica una menor tasa de corrosión. Por otro lado, el potencial de corrosión (E_{corr}) refleja la tendencia del material a corroerse; un valor más noble (menos negativo) sugiere una mayor estabilidad del material en estudio. Todos los tratamientos presentan una reducción en la corriente de corrosión en comparación con el acero desnudo, lo que confirma una mejora en la resistencia a la corrosión.

El acero El acero modificado (AM) y el acero con nanopartículas (ANPs) presentan los valores más bajos de i_{corr} , lo que indica una reducción significativa en la velocidad de corrosión y, por ende, una mayor protección frente al deterioro del material. Esta mejora en la resistencia a la corrosión se debe a la formación de una barrera pasiva más estable y menos permeable a los agentes corrosivos. La modificación con ácido esteárico contribuye a la hidrofobicidad de la superficie, lo que reduce la adherencia de agua y electrolitos, factores clave en los procesos corrosivos. Por su parte, la adición de nanopartículas de óxido de cobre (CuO) refuerza la matriz del recubrimiento, dificultando la penetración de especies corrosivas y mejorando las propiedades electroquímicas del sistema.

En conjunto, estos tratamientos actúan conjuntamente para minimizar la actividad electroquímica en la superficie del acero AISI 4140, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión y prolongando la vida útil del material en ambientes agresivos. Por lo tanto, la combinación de la modificación superficial con ácido esteárico y la incorporación de nanopartículas de CuO representa una estrategia altamente efectiva para la protección contra la corrosión.

La ecuación 16 muestra cómo se calcula la velocidad de corrosión (V_{corr}) según la norma ASTM G102 – 89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements (ASTM International, 2015).

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} * K * PE}{\rho} \quad (16)$$

Donde:

V_{corr} está dado en $\frac{mm}{año}$

i_{corr} es la corriente de corrosión en μA

K es la constante farádica $3.27 * 10^{-3} \frac{mm * g}{\mu A * cm * año}$

PE es el peso equivalente del material, en este caso del Fe^{2+} es $27.925 \frac{g}{eq}$

Así mismo, la ecuación 17 muestra el cálculo de la resistencia a la polarización (Minga, 2021).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (17)$$

Donde:

R_p corresponde a la pendiente de la gráfica de la resistencia a la polarización

i_{corr} es la corriente de corrosión en A

β_a y β_c son las constantes anódica y catódica de Tafel expresadas en $\frac{Voltios}{Década}$

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV), cuyos datos se ilustran en la Figura 12.a). Estos resultados proporcionan información clave sobre el comportamiento electroquímico de los materiales evaluados.

Tabla 3

Datos de LSV para cada una de las etapas

<i>Acero</i>	<i>E_{corr}</i> (mV)	<i>I_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>B_a</i> (mV)	<i>B_c</i> (mV)	<i>V_{corr}</i> ($\mu\text{m}/\text{año}$)	<i>R_p</i> (Ω)
<i>Desnudo</i>	-511	21.34	48	-159	248	1392
<i>Niquelado 0.1A</i>	-483	12.65	95	-163	147	7829
<i>Oxidado 1M</i>	-470	5.85	90	-127	68	22806
<i>Oxidado 2M</i>	-427	7.13	150	-250	82	22851
<i>Modificado</i>	-447	2.10	86	-174	24	35283
<i>Con Nanopartículas</i>	-483	9.95	84	-240	116	5645

Nota. Esta tabla muestra la variación de *E_{corr}*, *I_{corr}*, *B_a*, *B_c*, *V_{corr}* y *R_p* en cada una de las etapas del acero AISI 4140.

Los resultados presentados en la Tabla 3 para el acero desnudo evidencian una alta tasa de corrosión, reflejada en un elevado valor de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Además, la baja resistencia a la polarización (R_p) indica una capacidad limitada del material para resistir cambios en el potencial, lo que lo hace más susceptible al proceso corrosivo. Las pendientes de Tafel no muestran variaciones significativas, lo que sugiere un mecanismo de corrosión con control mixto, donde intervienen tanto la reacción anódica de oxidación del hierro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) como las reacciones catódicas de reducción del oxígeno ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) y del hidrógeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Estos resultados indican que el acero desnudo, al estar expuesto a un medio corrosivo, sufre un proceso de corrosión activa. La capa de óxido que se forma en su superficie no es lo suficientemente estable ni protectora para inhibir la progresión del deterioro, lo que permite que la corrosión continúe afectando el material.

Durante la etapa de niquelado, se observa una reducción significativa en la densidad de corriente de corrosión, lo que indica una menor velocidad de degradación del material. Este efecto se refuerza con el aumento en la resistencia a la polarización, lo que sugiere una mayor capacidad

de protección. La posterior oxidación en soluciones de KOH 1M y 2M intensifica esta protección, disminuyendo aún más la densidad de corriente de corrosión y elevando la resistencia a la polarización. La variación en las pendientes de Tafel sugiere la formación de una capa de óxidos protectora, posiblemente compuesta por óxidos de hierro, que limita la interacción del sustrato metálico con los iones corrosivos. La modificación con ácido esteárico optimiza la protección al reducir drásticamente la densidad de corriente de corrosión y alcanzar el mayor valor de resistencia a la polarización. Estos cambios, junto con alteraciones significativas en las pendientes de Tafel, indican un mecanismo de protección distinto, basado en la hidrofobicidad de la superficie, que actúa como una barrera eficaz contra el contacto con el medio corrosivo. Sin embargo, la adición de nanopartículas de CuO genera un cambio en la respuesta electroquímica del recubrimiento, reflejado en una disminución de la resistencia a la polarización y un aumento de la densidad de corriente de corrosión. Esto puede estar relacionado con la posible actividad electroquímica de las nanopartículas, que pueden modificar los mecanismos de protección.

En todas las etapas se evidencia una mejora en su resistencia a la corrosión, manifestada en la disminución de la densidad de corriente de corrosión y el incremento de la resistencia a la polarización. Entre los tratamientos evaluados, la modificación con ácido esteárico destaca como la más efectiva, al proporcionar la mayor protección y reducir la velocidad de corrosión hasta 10 veces en comparación con el acero desnudo.

Cada etapa del tratamiento proporciona un mecanismo de protección distinto: el niquelado forma una barrera metálica, la oxidación favorece la generación de una capa de óxidos protectora, y la modificación con ácido esteárico crea una película hidrofóbica que limita la interacción con el medio corrosivo. Por su parte, la adición de nanopartículas no solo actúa como una barrera física adicional, sino que también ofrece propiedades antimicrobianas, inhibiendo el crecimiento de

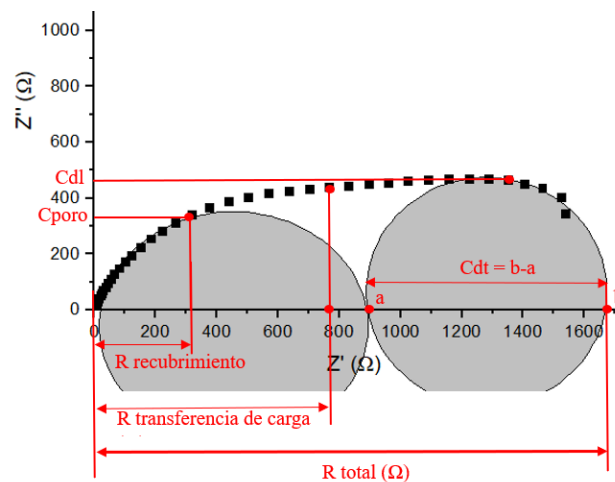
bacterias formadoras de biopelículas y sulfato reductoras, lo que reduce la producción de metabolitos corrosivos (Chen et al., 2019). Además, estas nanopartículas pueden influir en las reacciones electroquímicas del sistema, fortaleciendo la protección contra la corrosión.

4.10.3 Análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica

Los resultados de impedancia electroquímica se obtuvieron a partir de las gráficas de Nyquist presentadas en la Figura 12 y fueron determinados según lo mostrado en la Figura 13.

Figura 13

Gráfico de Nyquist del acero 4140 con Nanopartículas de CuO para determinar los valores de impedancia electroquímica



Nota. Este gráfico de Nyquist da información para calcular los parámetros de R_{total} , $R_{recubrim}$, $R_{transferencia\ de\ carga}$, C_{dl} y C_{poro} .

Asimismo, es importante considerar los siguientes aspectos de cada uno de los parámetros:

R_{total} : Resistencia total del sistema, incluyendo la resistencia del electrolito, la capa de recubrimiento y las reacciones electroquímicas.

$R_{recubrim}$: Resistencia asociada a la capa de recubrimiento o pasivación formada en la superficie del acero.

Rtran. Carg: Resistencia de transferencia de carga, relacionada con la velocidad de las reacciones electroquímicas en la interfaz electrodo-electrolito.

Cdl: Capacitancia de doble capa, asociada a la separación de carga en la interfaz.

Cporo: Capacitancia relacionada con la presencia de poros o defectos en la capa de recubrimiento.

La Tabla 4 presenta los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), cuyos datos se ilustran en la Figura 12. b, c y d). Estos resultados reflejan el comportamiento electroquímico en cada etapa del proceso.

Tabla 4

Datos de EIS para cada una de las etapas

<i>Acero</i>	<i>Rtotal</i> (Ω)	<i>R</i> <i>recubrim</i>	<i>R</i> <i>tran. Carg</i>	<i>Cdl</i>	<i>Cporo</i>
<i>Desnudo</i>	301	30	166	136	52
<i>Niquelado 0,1A</i>	798	63	441	251	103
<i>Oxidado 1M</i>	1510	291	716	516	389
<i>Oxidado 2M</i>	1760	573	1104	689	538
<i>Modificado</i>	8332	1542	3724	2145	1799
<i>Con Nanopartículas</i>	1672	313	778	476	336

Nota. Esta tabla muestra la variación de *R total*, *R recubrim*, *R transferencia de carga*, *Cdl* y *Cporo* en cada una de las etapas por las que pasó el acero AISI 4140.

Los resultados de la Tabla 4 indican que, en general, todas las etapas del tratamiento mejoran significativamente la resistencia total del sistema, lo que se traduce en una mayor protección contra la corrosión. Sin embargo, aunque las primeras fases refuerzan esta resistencia, la incorporación de nanopartículas de cobre provoca una ligera disminución en el parámetro. Esto sugiere que las nanopartículas podrían estar participando en procesos de corrosión, lo que comprometería parcialmente la efectividad de la barrera protectora.

La resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) también presenta un aumento; Sin embargo, su interpretación requiere un análisis cuidadoso. A primera vista, podría parecer que la R_{ct} se incrementa de manera continua, pero esto se debe al efecto barrera del recubrimiento. A medida que la capa protectora se vuelve más efectiva, la exposición del metal base a la solución disminuye, reduciendo la superficie disponible para las reacciones electroquímicas. Por lo tanto, el aparente aumento de R_{ct} no necesariamente indica una mejora absoluta en la resistencia a la corrosión, sino una menor área expuesta a la solución corrosiva.

En la gráfica b) de la Figura 12 correspondiente a la gráfica de Nyquist (Z_{imag} vs. Z_{real}) la forma de los semicírculos está relacionada con la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de doble capa (C_{dl}) del sistema. Un semicírculo más grande indica una mayor resistencia a la transferencia de carga y una menor capacitancia (Tatara, R. et al., 2018).

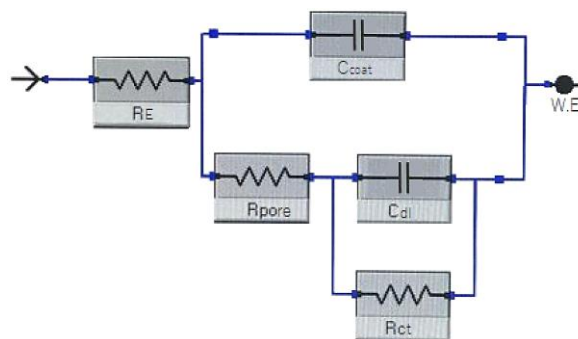
El acero desnudo (AD) presenta el semicírculo más pequeño, lo que indica una menor resistencia a la corrosión y una mayor capacitancia. En contraste, el acero niquelado (AN) y oxidado (AO1M, AO2M) muestran semicírculos más grandes, sugiriendo una mayor protección gracias a la formación de una capa pasivante. Destacando entre todos, el acero modificado (AM) exhibe el semicírculo más grande, lo que indica el mayor nivel de protección contra la corrosión. Sin embargo, la reducción del semicírculo tras la incorporación de nanopartículas (ANPs) sugiere un cambio en la respuesta electroquímica del sistema, posiblemente debido a su participación en reacciones dentro del recubrimiento. Esto podría alterar la estructura de la capa protectora, generando nuevos caminos para especies corrosivas, pero también promoviendo mecanismos adicionales de protección, como la formación de compuestos pasivantes o la inhibición de microorganismos responsables de la corrosión.

En la gráfica c) de la Figura 12 correspondiente a la gráfica de Bode ($|Z|$ vs. $\log f$ y ϕ vs. $\log f$) el módulo de impedancia ($|Z|$) representa la magnitud de la impedancia total en función de la frecuencia donde el electrodo modificado es el que presenta mayor impedancia total, lo cual es totalmente congruente con lo observado en el diagrama de Nyquist. La gráfica d) de la figura 12 se tiene la variación del ángulo en función de la frecuencia donde al parecer se observan dos constantes de tiempo, aproximadamente a 10 Hz y a 100 Hz, para verificar que efectivamente se tienen dos constantes de tiempo se puede realizar una deconvolución de la curva y así tener mayor detalle, las constantes de tiempo se asocian con las diferentes capas que tenga el material de estudio.

La Figura 14 muestra el circuito equivalente empleado para analizar los datos obtenidos mediante la técnica de EIS. Este modelo representa el comportamiento electroquímico del sistema, incorporando tanto elementos resistivos como capacitivos involucrados en el proceso.

Figura 14

Circuito equivalente para la técnica EIS



Nota. Realizado mediante el Software *GAMRY*.

La resistencia de la solución (R_E) representa la oposición del electrolito al paso de corriente, mientras que R_{pore} y C_{coat} modelan la resistencia y la capacitancia asociadas a los poros o recubrimientos en la superficie del material. Por otro lado, R_{ct} y C_{dl} corresponden a la resistencia

de transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa, respectivamente, siendo estos parámetros fundamentales para describir la interacción electroquímica en la interfaz electrodo-electrolito.

Los resultados obtenidos muestran que, en general, el tratamiento aplicado al acero AISI 4140 mejora significativamente su resistencia a la corrosión, evidenciado por el aumento en la resistencia total del sistema, la resistencia del recubrimiento y la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}). Asimismo, se observa un incremento en la capacitancia de doble capa (C_{dl}) y la capacitancia de poro (C_{poro}), lo que indica una mayor capacidad de almacenamiento de carga en la interfaz metal-recubrimiento, favoreciendo la estabilidad del sistema. Sin embargo, tras la adición de nanopartículas de óxido de cobre, se registra una disminución en estos parámetros, lo que sugiere una reconfiguración de la capa protectora y una posible participación de las nanopartículas en procesos electroquímicos. Este comportamiento podría estar asociado a la generación de nuevas rutas de transporte para especies corrosivas, pero también abre la posibilidad de mecanismos adicionales de protección, como la formación de compuestos pasivantes y la inhibición del crecimiento microbiano, lo que resalta el potencial del recubrimiento en aplicaciones donde la corrosión microbiana es un factor crítico.

5. Conclusiones

Se sintetizaron recubrimientos de NiP con adición de nanopartículas de CuO sobre acero al carbono. La incorporación de CuO NPs en el recubrimiento incrementó la capa protectora contra la corrosión, a pesar de un ligero incremento en la i_{corr} en comparación con las demás condiciones. Sin embargo, el objetivo principal de las nanopartículas no es incrementar la resistencia a la corrosión, sino inhibir el metabolismo microbiano y reducir la formación de biofilm, gracias a la actividad antimicrobiana inherente a las nanopartículas de cobre.

Se realizó la evaluación electroquímica de los aceros recubiertos. Así mismo, los resultados mostraron una mejora significativa en la resistencia a la corrosión mediante la combinación de cada etapa del proceso, lo que contribuyó de manera progresiva a mejorar la protección anticorrosiva del acero. Se destacó especialmente la modificación superficial y la incorporación de nanopartículas de óxido de cobre (CuO NPs) como las configuraciones más prometedoras para aplicaciones en entornos corrosivos donde la corrosión microbiana es un factor crítico.

Se caracterizaron superficialmente los recubrimientos obtenidos mediante microscopía óptica y medición de ángulo de contacto, evidenciando cambios significativos en la hidrofobicidad de la superficie a lo largo de cada etapa del tratamiento. Se observó un aumento progresivo en el ángulo de contacto tras la deposición del recubrimiento y su posterior modificación con ácido esteárico, indicando una mejora en la repelencia al agua. Sin embargo, la adición de nanopartículas de óxido de cobre redujo ligeramente el ángulo de contacto, lo que sugiere una alteración en la topografía o en la energía superficial del recubrimiento. Estos resultados resaltan la importancia de la modificación superficial en el diseño de recubrimientos hidrofóbicos para aplicaciones de control de corrosión.

6. Recomendaciones

Exponer muestras del acero 4140 recubierto a un medio microbiano que simule las condiciones reales de servicio, utilizando bacterias sulfato reductoras como *Desulfovibrio Vulgaris* para evaluar su resistencia antimicrobiana.

Emplear microscopía electrónica de barrido para analizar la morfología superficial del recubrimiento y la distribución de las nanopartículas.

Incorporar diferentes nanopartículas al recubrimiento, como por ejemplo de ZnO y comparar su desempeño con las nanopartículas de CuO, buscando potenciar las propiedades antimicrobianas y anticorrosivas.

Ajustar los parámetros de los procesos electroquímicos para obtener un recubrimiento superhidrofóbico.

Referencias

- Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales (7ª ed.)*. ISBN: 978-607-526-063-1.
- Arijit, J., Tarun, K. S., Ajay, C., et al. (2022). *Microbiologically influenced corrosion of wastewater pipeline and its mitigation by phytochemicals: Mechanistic evaluation based on spectroscopic, microscopic, and theoretical analyses*. *Journal of Molecular Liquids*, 364, 119960. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119960>
- Arima, Y., & Iwata, H. (2007). *Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-assembled monolayers*. *Biomaterials*, 28(20), 3074-3082. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.03.013>
- ASTM International. (2015). *Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/G0102-89R15E01>
- Burns, R. M., & Bradley, W. W. (1964). *Recubrimientos protectores de los metales (2ª ed.)*. Interciencias, Buenos Aires, Argentina. Recuperado de página 248.
- Chang, B., & Park, S. (2010). *Electrochemical impedance spectroscopy.. Annual review of analytical chemistry*, 3, 207-29. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>.
- Chen, Z., Gao, S., Jin, M., Sun, S., Lu, J., Yang, P., Bond, P., Yuan, Z., & Guo, J. (2019). *Physiological and transcriptomic analyses reveal CuO nanoparticle inhibition of anabolic and catabolic activities of sulfate-reducing bacterium.. Environment international*, 125, 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.058>.

- Crespo-Yapur, D. A., Elizondo, A. S., Herrera, D., & Videa, M. (2022). *Galvanostatic electrodeposition of silver nanoparticles: Nucleation and growth studies. Materials Today: Proceedings*, 48(Part 1), 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.760>
- Díaz, C. (2011). *Capítulo 4: Evaluación de propiedades fisicoquímicas de sustratos. Recuperado de <http://sedici.unlp.edu.ar>*
- Dodiuk, H., Rios, P., Dotan, A., & Kenig, S. (2007). *Recubrimientos hidrófobos y autolimpiantes. Polímeros para tecnologías avanzadas*, 18, 746-750. <https://doi.org/10.1002/PAT.957>.
- Dou, W., Xu, D., & Gu, T. (2020). *Biocorrosion caused by microbial biofilms is ubiquitous around us. Microbial Biotechnology*, 14, 803 - 805. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.13690>.
- Dulta, K., Ağçeli, G., Chauhan, P., Jasrotia, R., Chandan, G., & Chauhan, P. (2021). *Multifunctional CuO nanoparticles with enhanced photocatalytic dye degradation and antibacterial activity. Sustainable Environment Research*, 32. <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00111-w>.
- Dumitrescu, A., Minescu, M., Diniță, A., y Lambrescu, I. (2021). *Reparación de la corrosión en tuberías utilizando sistemas de materiales compuestos modernos: una evaluación numérica del rendimiento. Energies*. <https://doi.org/10.3390/EN14030615>
- Fontana, M. G., & Greene, N. D. (2018). *Corrosion engineering. McGraw-hill*.
- Gao, Y., Wu, Y., He, H., & Tan, W. (2020). *Potentiostatic electrodeposition of Ni–Se–Cu on nickel foam as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. Journal of Colloid and Interface Science*, 578, 555-564. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.041>

- Giljohann, D., Seferos, D., Daniel, W., Massich, M., Patel, P. y Mirkin, C. (2010), *Nanopartículas de oro para biología y medicina*. *Angewandte Chemie International Edition*, 49: 3280-3294. <https://doi.org/10.1002/anie.200904359>
- Grizzle, A., Elliott, A., Klein, K., & Tyagi, P. (2024). *Surface Finishing and Coating Parameters Impact on Additively Manufactured Binder-Jetted Steel–Bronze Composites*. *Materials*, 17. <https://doi.org/10.3390/ma17030598>
- Hernández, D. N. (2013). *Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P*. CENTRO. Recuperado de <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx>
- Hou, J., Wang, X., Hayat, T., & Wang, X. (2017). *Ecotoxicological effects and mechanism of CuO nanoparticles to individual organisms*. *Environmental pollution*, 221, 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.066>.
- Jeyaraman, R., Kadarkaraithangam, J., Marikani, A., Rajakumar, G., & Rahuman, A. A. (2012). *Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles [Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles]*. *Materials Letters*, 71(1), 114–116. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.055>
- Lai, M., Huang, Y., Chen, H., Tsao, L., Chien, C., Singh, B. y Liu, B. (2022). *Efecto del tamaño y la concentración de nanopartículas de cobre en la actividad antimicrobiana en Escherichia coli a través de múltiples mecanismos*. *Nanomaterials*, 12. <https://doi.org/10.3390/nano12213715> .
- Landolt, D. (2002). *Ciencia y tecnología de la electrodeposición en el último cuarto del siglo XX*. *Journal of The Electrochemical Society*, 149. <https://doi.org/10.1149/1.1469028> .
- Lempesis, N., Koopmans, R., Díez-Ahedo, R., & Kristiansen, P. (2021). *Extensión y validación de un modelo revisado de Cassie-Baxter para el diseño de topografía de superficies a medida*

- y humectabilidad controlada. *Topografía de superficies: metrología y propiedades*, 9. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/abfa28>.
- Liu, L., Wu, X., Wang, Q., Yan, Z., Wen, X., Tang, J., & Li, X. (2022). An overview of microbiologically influenced corrosion: mechanisms and its control by microbes. *Corrosion Reviews*, 40, 103 - 117. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2021-0039>.
- Liu, T., Cheng, Y., Sharma, M., & Voordouw, G. (2017). Effect of fluid flow on biofilm formation and microbiologically influenced corrosion of pipelines in oilfield produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 156, 451-459. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2017.06.026>.
- Luo, J., Jiang, S., Zhang, H., Jiang, J., & Liu, X. (2012). A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode. *Analytica Chimica Acta*, 709, 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.10.025>
- Mahalingam, T., Raja, M., Thanikaikarasan, S., Sanjeeviraja, C., Velumani, S., Moon, H., & Kim, Y. D. (2007). Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films. *Materials Characterization*, 58(8-9), 800-804. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.11.023>
- Medeiros, J. A. G. de, Lapolli, A. L., Zamboni, C. B., Sampaio, A. A. de, & Agostinho, S. M. L. (1992). Desarrollo de fuentes de Ba^[139] mediante técnicas de electrodeposición. *Desenvolvimento de fontes de Ba^[139] pela técnica de eletrodeposição. Brasil.*
- Minga, D. (2021). Evaluación de sistemas de pinturas aplicados en acero A36 mediante resistencia a la polarización y microscopía electroquímica de barrido. <https://repositorio.unsa.edu.pe/server/api/core/bitstreams/64eec08f-5502-48f4-8cf3-0d28098d1576/content>

- Moritz, M., & Geszke-Moritz, M. (2013). *The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. Chemical Engineering Journal*, 228, 596-613. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.046>
- Nistor, C., Mihăescu, C., Bala, D., Gîfu, I., Ninciuleanu, C., Burlacu, S., Petcu, C., Vladu, M., Ghebaur, A., Stroea, L. y Cinteza, L. (2022). *Nuevos recubrimientos antibacterianos nanoestructurados hidrófobos para la protección de superficies metálicas. Recubrimientos* . <https://doi.org/10.3390/coatings12020253> .
- Ozcelik, B., Ho, K., Glattauer, V., Willcox, M., Kumar, N., & Thissen, H. (2017). *Poly(ethylene glycol)-Based Coatings Combining Low-Biofouling and Quorum-Sensing Inhibiting Properties to Reduce Bacterial Colonization.. ACS biomaterials science & engineering*, 3 1, 78-87. <https://doi.org/10.1021/ACSBBIOMATERIALS.6B00579>.
- Ozkan, E., Crick, C. C., Taylor, A., Allan, E., & Parkin, I. P. (2016). *Copper-based water repellent and antibacterial coatings by aerosol assisted chemical vapour deposition. Chemical Science*, 7(8), 5126-5131. <https://doi.org/10.1039/c6sc01150k>
- Pérez-Fernández, B., Martín-Yerga, D., & Costa-García, A. (2017). *Galvanostatic electrodeposition of copper nanoparticles on screen-printed carbon electrodes and their application for reducing sugars determination. Talanta*, 175, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.026>
- Puentes, E., Tapia, V., Espinosa, D., Reyes, M., Quintero, D., Vasquez, S., Salazar, H., Santamaría, P., Silva, R., & Castillo, G. (2022). *Microbiologically influenced corrosion: The gap in the field. Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.924842>

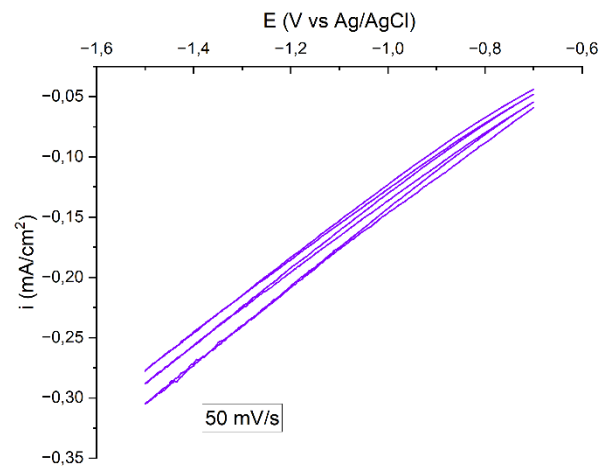
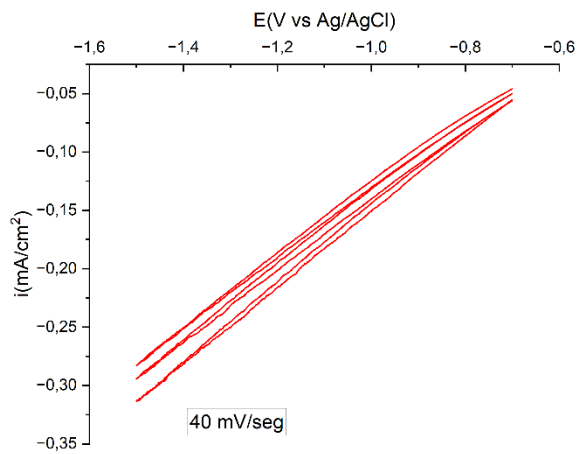
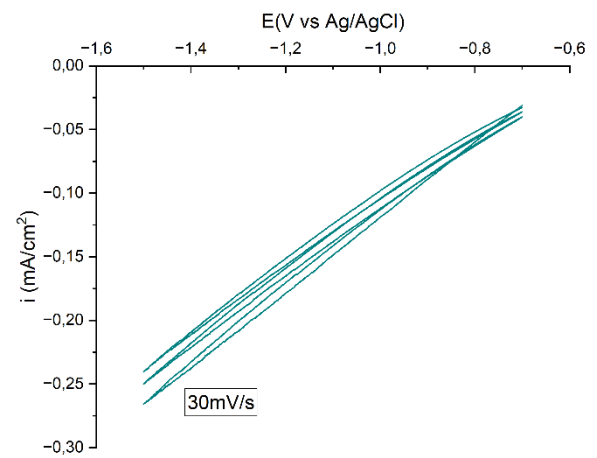
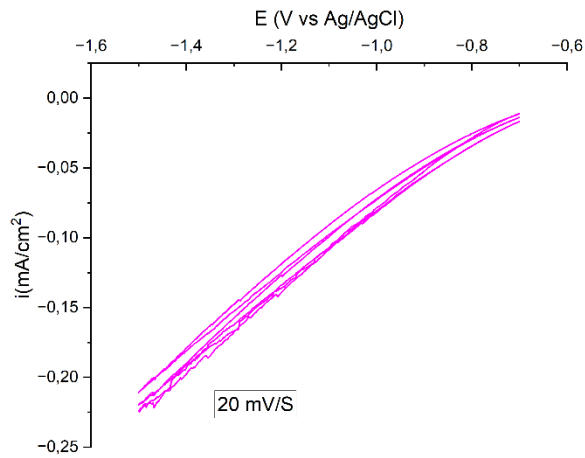
- Rooprai, R., Singh, H., Singh, T., & Singla, Y. (2021). *Analysis of the wear properties of through hardened AISI-4140 alloy steel using Taguchi technique. Materials Today: Proceedings.* <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.04.196>.
- Sajjadnejad, M., Haghshenas, S., Badr, P., Setoudeh, N. y Hosseinpour, S. (2021). *Desgaste y caracterización tribológica de compuestos electrodepositados con matriz de níquel: una revisión. Wear .* <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204098> .
- Shadmani, S. & Khodaei, M. (2020). *Hacia la hidrofobicidad sin funcionalización de la superficie a través de recubrimientos de sol-gel de organosilano sobre sustrato de aluminio nanorugoso. Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, 53 (2), 117-126. doi:* [10.22059/jufgnsm.2020.02.03](https://doi.org/10.22059/jufgnsm.2020.02.03)
- Tatara, R., Karayaylali, P., Yu, Y., Zhang, Y., Giordano, L., Maglia, F., Jung, R., Schmidt, J., Lund, I., y Shao-Horn, Y. (2018). *El efecto de la interfaz electrodo-electrolito en los espectros de impedancia electroquímica para el electrodo positivo en la batería de iones de litio. Journal of The Electrochemical Society .* <https://doi.org/10.1149/2.0121903JES> .
- Tzitzilis, D., Tsekeridis, C., Ntakoumis, I., & Papadopoulos, P. (2024). *Transition of Liquid Drops on Microstructured Hydrophobic Surfaces from the Impaled Wenzel State to the "Fakir" Cassie-Baxter State.. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids.* <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00618>.
- Wang, J., & Zeng, H. (2021). *Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals. Advances in Colloid and Interface Science, 288, 102346.* <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102346>

- Wang, W., & Kelly, S. (2016). *A Metallurgical Evaluation of the Powder-Bed Laser Additive Manufactured 4140 Steel Material*. *JOM*, 68, 869-875. <https://doi.org/10.1007/S11837-015-1804>
- Wang, Y., Goh, B., Moorehead, M., Hattrick-Simpers, J. y Couet, A. (2022). *Electroquímica de alto rendimiento para estudiar la degradación de materiales en entornos extremos*. *Química analítica* . <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03325> .
- Xie, J., Hu, J., Lin, X., Fang, L., Wu, F., Liao, X., Luo, H., & Shi, L. (2018). *Robust and anti-corrosive PDMS/SiO₂ superhydrophobic coatings fabricated on magnesium alloys with different-sized SiO₂ nanoparticles*. *Applied Surface Science*, 457, 870-880. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.250>
- Xu, N., Sarkar, D., Chen, X., & Tong, W. (2016). *Corrosion performance of superhydrophobic nickel stearate/nickel hydroxide thin films on aluminum alloy by a simple one-step electrodeposition process*. *Surface & Coatings Technology*, 302, 173-184. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.05.050>
- Yahi, S., Bensmaili, A., Haddad, A. y Benmohamed, M. (2021). *Enfoque experimental para monitorear el estado de degradación de tuberías que transportan hidrocarburos*. *Revista Europea de Ingeniería, Ciencia y Tecnología* . <https://doi.org/10.33422/ejest.v4i2.605>.
- Yazdi, M., Khan, F., & Abbassi, R. (2021). *Microbiologically influenced corrosion (MIC) management using Bayesian inference*. *Ocean Engineering*, 226, 108852. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2021.108852>
- Yürük, A. (2023). *Investigación de las propiedades de soldadura por fricción de aceros con diferentes propiedades químicas y mecánicas utilizados en la industria del petróleo y el gas*. *Practical Metallography* , 60, 488-518. <https://doi.org/10.1515/pm-2022-1023> .

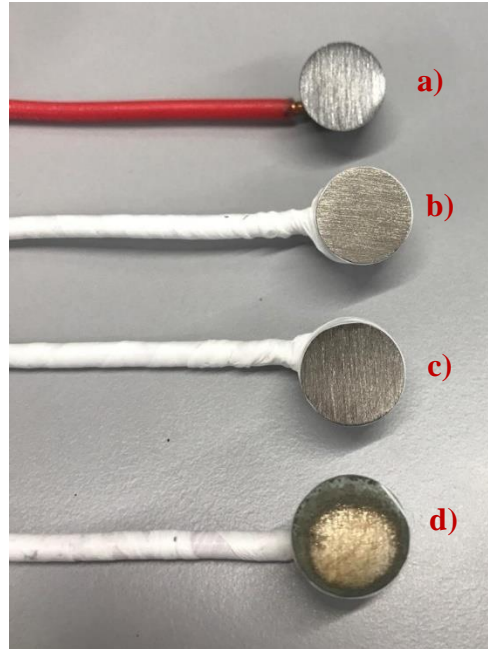
Zeller, R., & Landau, U. (1992). Electrodeposition of Ni-P Amorphous Alloys Observations Supporting the Indirect Mechanism of Phosphorus Incorporation. Journal of The Electrochemical Society, 139, 3464-3469. <https://doi.org/10.1149/1.2069100>.

Apéndices

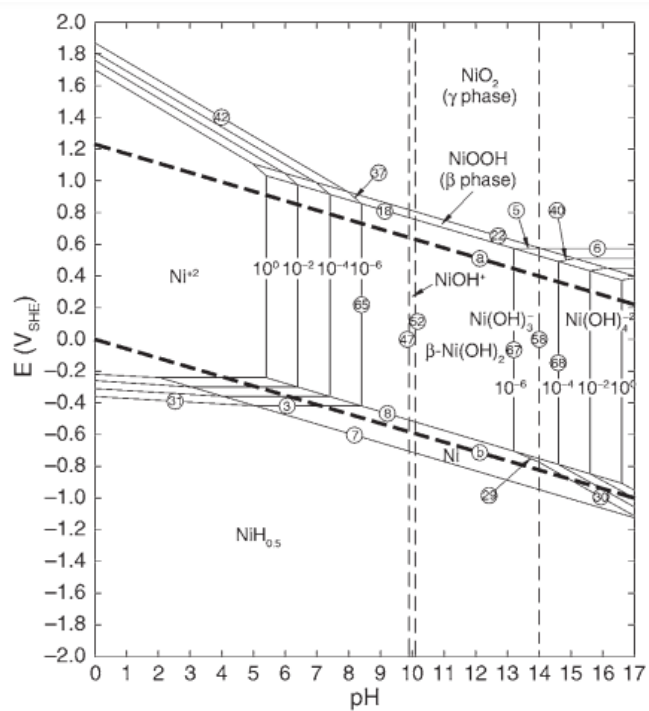
Apéndice A. Diagramas de Voltametría Cíclica para las diferentes velocidades de barrido 20mV/s, 30mV/s, 40mV/s y 50mV/s.

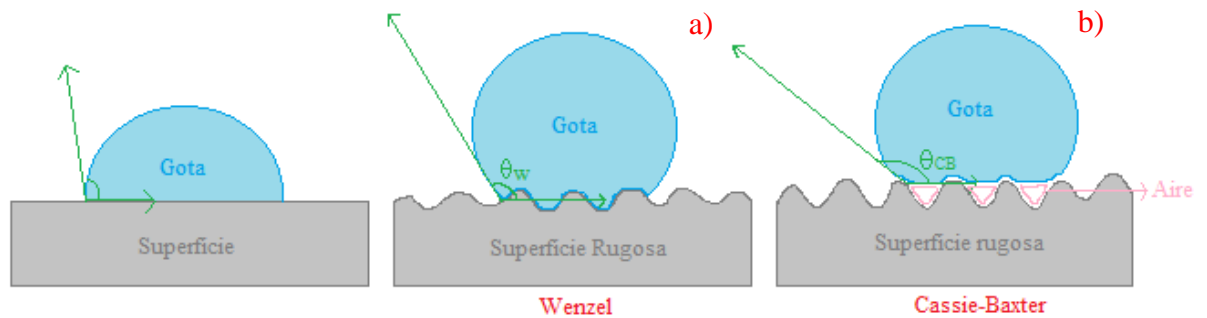
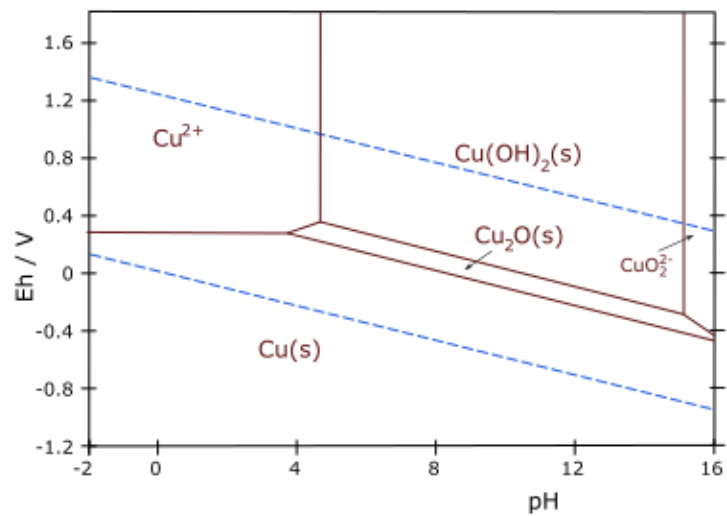


Apéndice B. Deposición galvanostática de cupones de a) acero desnudo, b) acero niquelado a 0.05A, b) acero niquelado a 0.1A y c) b) acero niquelado a 0.15A



Apéndice C. Diagrama de Pourbaix Ni-H₂O sistema 25°C



Apéndice D. Modelos de humectación a) Modelo Wenzel; b) Modelo Cassie-Baxter**Apéndice E.** Diagrama de Pourbaix Cu-H₂O sistema 25°C

Apéndice F. Cambio de fase en la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre que se hace evidente por el cambio de coloración de celeste (Cu²⁺ en solución) a café oscuro (CuO sólido).

