

Respuesta interfacial de acero recubierto con epóxico y aditivos en presencia de una bacteria marina

TAMARIZ, Monserrat*†, AGUIRRE-RAMÍREZ, Marisela y GALICIA, Mónica

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

Recibido Enero 27, 2017; Aceptado Marzo 21, 2017

Resumen

Para proteger de la corrosión a los aceros, se utilizan recubrimientos de naturaleza orgánica o inorgánica, aunado a un sistema de protección catódica por ánodos galvánicos o de sacrificio. Recientemente, se han desarrollado recubrimientos a nivel nano-estructural que presentan por sí mismos, tanto la protección aislante como la protección catódica o galvánica al recubrimiento. Éstos se denominan nano-recubrimientos "híbridos" debido a contienen partículas de zinc y compuestos orgánicos nanométricos. En este trabajo, se evaluó el efecto del crecimiento de una bacteria marina sobre acero al carbono recubierto con epóxico base zinc y nanotubos de carbono (CNTs). Los recubrimientos se expusieron a cultivos bacterianos (5×10^8 UCF/ml) en caldo nutritivo suplementado con NaCl 0.8% por 28 días. Se emplearon las técnicas de potencial a circuito abierto (OCP) y de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para la caracterización interfacial. El análisis superficial de las muestras se hizo por microscopía electrónica de barrido (SEM). El OCP mostó que, en estas condiciones, existe protección por efecto galvánico en especial en el recubrimiento de Zn-2xCNT. Además, la presencia de nanotubos de carbono favoreció la formación de biopelícula y se obtuvo evidencia de formación de productos de corrosión.

Recubrimientos epóxicos, CNTs, cepa marina de *Bacillus*, OCP, EIS

Abstract

In order to protect the steel from corrosion, coatings of an organic or inorganic nature are used, together with a cathodic protection system for galvanic or sacrificial anodes. Recently, nano-structural coatings have been developed, that insulate steel from corrosive environment and provides galvanic cathodic protection itself. They are so called, hybrid nano-coatings, due to the fact that it zinc particles and nonametric organic compounds. In this work, we assess the effect of the presence of a bacterium isolated from marine sediments on carbon steel coated with zinc rich epoxy coatings and carbon nanotubes (CNTs) content. The coatings were exposed to nutrient broth bacterial-cultures (5×10^8 UCF/ml) supplemented with 0.8% NaCl for 28 days. The open circuit potential (OCP) technique and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique were used for interfacial characterization. The superficial analysis was done by scanning electronic microscopy (SEM). The OCP showed that, under these conditions, there is protection by galvanic effect, especially in the coating of Zn-2xCNT. The presence of carbon nanotubes favored biofilm formation and evidence of formation of corrosion products was obtained.

zinc rich epoxy coatings, CNTs, marine-derived *Bacillus* strain, Open Circuit Potential, Electrochemical Impedance Spectroscopy

Citación: TAMARIZ, Monserrat, AGUIRRE-RAMÍREZ, Marisela y GALICIA, Mónica. Respuesta interfacial de acero recubierto con epóxico y aditivos en presencia de una bacteria marina. Revista de Ingeniería Mecánica 2017, 1-1: 39-41

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: al121365@almnos.uacj.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Importancia de la corrosión

Los materiales metálicos son susceptibles a la corrosión en diferentes entornos: aire, agua dulce, ambientes marinos y condiciones industriales. Una de las formas de corrosión es la corrosión microbiológica que está asociada con la formación de una biopelícula sobre las superficies metálicas. Esta forma de corrosión puede darse en condiciones anaerobias o aerobias, dependiendo el tipo de microorganismo involucrado. Para evitar los daños por corrosión a los metales, a menudo se les recubre con materiales poliméricos inertes para proporcionar una barrera entre los elementos aleantes del metal o sustrato y las especies corrosivas del medio (Ford y Mitchel, 1990).

En 1995, la demanda total de estos recubrimientos fue de 22 millones de toneladas de pintura y en el año 2000, la demanda de recubrimientos fue de 25 millones de toneladas (Scully y Hensley, 1994). Las pinturas y los recubrimientos para materiales metálicos representan un negocio en todo el mundo; solo en 1996, generaron una ganancia de 61 mil millones de dólares aproximadamente. Como resultado de la sobre demanda, se creó la Ley de Aire Limpio, y con ella los disolventes orgánicos volátiles, que eran supresores para el desarrollo potencial de los microorganismos.

Corrosión microbiológica

La corrosión microbiológica, o corrosión influenciada por microorganismos (MIC), es provocada por la actividad metabólica de los organismos que están en contacto directo (biopelículas) con la superficie de los materiales de tuberías o ductos (Videla, 2001). Los microorganismos anaerobios tienden a secretar ácidos como parte de sus productos metabólicos, los cuales son corrosivos para la superficie con la que se encuentran en contacto (Pope y Zintel, 1989).

Otra forma ocurre cuando se forman depósitos calcáreos sobre la superficie, como carbonatos o depósitos de óxidos (Beech y Gaylarde, 1989).

Las bacterias aerobias también generan corrosión, ocasionando que se forme ácido sulfúrico, también se forma sobre el metal precipitados que, al quedar adheridos en forma aislada, originan procesos de aireación diferencial lo que conduce a la formación de picaduras (Ávila y Genescá, 2016).

Control de la corrosión por recubrimientos

Los recubrimientos anticorrosivos pueden clasificarse según su naturaleza:

- Recubrimientos orgánicos.
- Recubrimientos inorgánicos.
- Recubrimientos híbridos.

Recubrimientos orgánicos

Son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente se utilizan en forma líquida que secan o endurecen como películas de superficies delgadas sobre el sustrato (Orozco, 2011). Los mecanismos de protección de este tipo de recubrimiento son: el efecto de barrera (agua, oxígeno o iones), la alta resistencia dieléctrica (inhibición de reacciones anódicas y catódicas), la pasivación del metal con pigmentos solubles y, en casos especiales, por protección catódica con pigmentos (Qian *et al.*, 2009). Dentro de estos recubrimientos los más utilizados son las pinturas tipo epóxico, que forman un recubrimiento duro e inerte en tuberías que se encuentran a grandes profundidades en los océanos (Forsgren, 2006).

Recubrimientos inorgánicos

En este tipo de recubrimientos se pueden encontrar los esmaltes vítreos, revestimientos de vidrio y esmaltes de porcelana.

Los esmaltes vítreos son una buena opción contra la corrosión, esto debido a su impermeabilidad al agua y al oxígeno, tienen una gran estabilidad térmica y tienen un tiempo de vida largo. Sin embargo, el mayor inconveniente es su gran fragilidad ya sea por golpes o cambios bruscos de temperatura (Gómez de León, 2004).

Recubrimientos híbridos

Un híbrido es la combinación de dos o más materiales en una geometría y escala predeterminada con un mejor desempeño en aplicaciones específicas. A los recubrimientos híbridos se les conoce como silicatos y cerámicos orgánicamente modificados. La técnica más utilizada para la obtención de estos recubrimientos es el método sol-gel. Con esta técnica se pueden procesar materiales a temperatura ambiente y es de bajo costo. Este tipo de recubrimientos brindan una mejor protección a los sustratos metálicos y mejoran sus características superficiales (Andreatta, 2011).

Protección catódica con ánodos de sacrificio

El descubrimiento del electrodo o ánodo de sacrificio se atribuye al químico inglés Humphry Davy. El método se empleó en los barcos, donde piezas de zinc que se sacrificaban, (corroían) para prevenir el deterioro del cobre (Ávila y Genescá, 2016). El electrodo de sacrificio o ánodo de sacrificio es un componente fundamental en la protección catódica. Se utiliza para proteger estructuras de la corrosión, que generalmente están enterradas o sumergidas. Este ánodo de sacrificio está hecho de aleaciones de metales con un potencial más negativo que el del material a proteger (Giudice y Pereyra, 2009). El ánodo de sacrificio se adhiere al metal que tiende a corroerse. El potencial del acero se polariza más negativamente hasta estar uniforme.

La corrosión continúa consumiendo el material (electrodo de sacrificio) hasta que deba ser reemplazado. Los ánodos de sacrificio más utilizados son de aluminio, zinc o hierro puro (Ávila y Genescá, 2016).

Algunas características que debe de cumplir los ánodos de sacrificio son: 1) Tener un elevado rendimiento eléctrico; 2) corroerse uniformemente; 3) ser de fácil adquisición y deberá poder fundirse en diferentes formas y tamaños; 4) tener un costo razonable, de modo que unido con otras características electroquímicas se pueda conseguir la protección a un costo razonable (Ávila y Genescá, 2016).

Evaluación del desempeño de recubrimientos con el Potencial a Circuito Abierto, OCP

La medición del potencial a circuito abierto, (OCP) en los metales, es una medida del valor del potencial de disolución del metal con respecto al tiempo. En general los metales protegidos con recubrimientos anticorrosivos reforzados con un sistema de protección catódica, denotan valores del potencial a circuito abierto que determinan si el metal está protegido solamente por efecto barrera del material aislante o si, además, está protegido catódicamente.

Desde el punto de vista ingenieril, el valor de diseño aceptado para un potencial de protección catódica, E_c (V), para acero y aleaciones al bajo carbono, es de -0.80 V vs. Electrodo de referencia de Ag/AgCl/agua de mar (Schwerdtfeger, 1959). Algunos autores han establecido que $E_c = -0.77V$, respecto del electrodo de calomel saturado (ECS), resulta un valor adecuado que indica protección catódica de estos aceros y las aleaciones. Por lo tanto, para determinar si un sistema de protección catódica funciona correctamente, el potencial debe estar en el intervalo de - 0.85 a - 1.05 (V) vs. ECS (Schwerdtfeger, 1958).

Evaluación del desempeño de recubrimientos por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica electroquímica versátil para evaluar el desempeño de recubrimientos que recubren diversas aleaciones metálicas debido a que se generan datos cuantitativos respecto de la calidad de un recubrimiento que se encuentra sobre un sustrato metálico. La EIS es un detector muy sensible de la condición en la que se encuentra un metal recubierto, de tal forma que la respuesta puede indicar cambios en un recubrimiento mucho antes de que un cambio visible en el recubrimiento ocurra. Es importante mencionar que un espectro de EIS solo proporciona información cuando se compara con otro espectro de impedancia. Cualquier experimento que se diseña para medir la calidad de un recubrimiento debe incluir un mecanismo que intente degradar al recubrimiento y que induzca su falla. Al realizar mediciones periódicas de impedancia durante el proceso de estresamiento, se puede estimar la velocidad de falla del recubrimiento. Debido a que esta técnica es una medición no destructiva, se puede utilizar para monitorear la condición de una muestra metálica recubierta conforme ésta va cambiando respecto al tiempo. En la mayoría de los casos, es posible identificar cuál es la causa de la falla del recubrimiento. Casi en cualquier experimento, el metal recubierto se somete a un electrolito, que es una solución que se elige para simular un medio ambiente específico, y en casi todos los casos el electrolito contiene sales disueltas que resulten ser las más adecuadas para los experimentos electroquímicos (Saavedra, 1998).

Al utilizar EIS para caracterizar un sustrato metálico recubierto, simultáneamente se miden otros dos fenómenos:

1. El deterioro del recubrimiento causado por la exposición a un electrolito (Hernández, 2001).

2. El incremento de la velocidad de corrosión del sustrato adyacente debido al deterioro del recubrimiento y el subsecuente ataque por el electrolito al metal (Hernández, 2001).

Características de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En la técnica de impedancia, se aplica a la muestra un voltaje de corriente alterna (CA) de frecuencia variable. Esta frecuencia cuando es muy rápida (altas frecuencias) permite captar reacciones rápidas y cuando es muy lenta (bajas frecuencias) se aprecian reacciones lentas. Esta es una característica que le permite a la impedancia obtener mucha información sobre una reacción electroquímica en un solo experimento. Esta es la razón por la cual la impedancia, que es una técnica de corriente alterna en el dominio de la frecuencia es más útil para estudiar recubrimientos que otras técnicas electroquímicas de corriente directa. La impedancia puede medir cuantitativamente tanto resistencias como capacitancias en una celda electroquímica, y una resistencia se refiere a las reacciones de transferencia de electrones, tal como la reacción de corrosión (Orozco, 2001).

La capacitancia de un electrodo metálico en contacto con un electrolito es una información importante para cualquier sistema electroquímico. Para los recubrimientos, las mediciones de capacitancia son particularmente reveladoras ya que, conforme se va deteriorando el recubrimiento con respecto al tiempo durante la inmersión en un electrolito, la EIS registra cambios en la capacitancia del recubrimiento. Es decir, la capacitancia cambiará conforme el recubrimiento se hinche o absorba agua. Además, se pueden medir cambios en la porosidad del mismo.

La EIS puede también monitorear simultáneamente la velocidad de corrosión del sustrato metálico la cual generalmente se incrementa cuando el recubrimiento protector falla, ya que el electrolito comienza a tener contacto con el sustrato metálico (Arzola, 2001).

Para cuantificar estos procesos químicos y físicos se requiere un sistema equivalente adecuado y considerar a la muestra recubierta como un conjunto de elementos eléctricos, los cuales modelan una función específica de la muestra. El circuito equivalente más utilizado para describir un recubrimiento sobre un sustrato metálico se muestra en la Figura 1. Cada elemento del circuito describe una "parte" de la muestra que está en contacto con el electrolito. En la Figura 1, el circuito equivalente está sobre expuesto en un esquema de la interfase de la muestra metálica recubierta (Hernández, 2001).

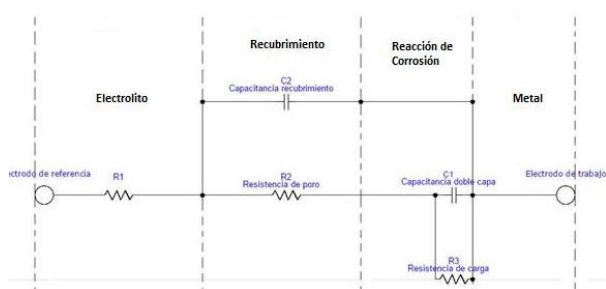


Figura 1 Circuito equivalente que representa un recubrimiento sobre un sustrato metálico.

La resistencia del electrolito (R_1), es la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Normalmente esta resistencia es tan pequeña ($1-50 \Omega$) que se considera insignificante.

La capacitancia del recubrimiento, (C_2). Se encuentra influenciada por propiedades físicas y químicas del recubrimiento. Debido a que la mayoría de los recubrimientos son relativamente gruesos, la capacitancia tiene un valor aproximado de $1nF/cm^2$. Esta capacitancia se expresa en la ecuación 1.

Capacitancia de recubrimiento

$$C_2 = (\epsilon)(\epsilon_0)(A)/T \quad (1)$$

Donde

ϵ = Constante dieléctrica del recubrimiento

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ Faradios/cm}$$

$$A = \text{Área (cm}^2\text{)}$$

$$T = \text{El grosor (cm)}$$

La Capacitancia está relacionada con la magnitud de la impedancia

$$\{Z\} = 1/(2\pi f_{\text{coating}}) \quad (2)$$

Donde:

f_{coating} = La frecuencia de la tensión alterna aplicada

La resistencia de poro (R_2) indica los cambios del recubrimiento conforme el electrolito penetra al interior una vez que está en inmersión. En este momento, la resistencia de los poros puede ser muy alta (>1010 ohms) y normalmente disminuye conforme transcurre el tiempo de exposición al electrolito. Sin embargo, para la resistencia del poro, es común aumentar después de largos tiempos de exposición, por lo que, un incremento se atribuye normalmente a los productos de corrosión de los sustratos de metal bloqueando el poro (Arzola, 2001).

La resistencia a la polarización (R_1), o de transferencia de carga, determina la velocidad de corrosión del sustrato metálico por debajo del recubrimiento. Para un metal en ausencia de un recubrimiento, la velocidad de corrosión se puede determinar a partir de la resistencia a la polarización. La resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

Una resistencia típica de polarización de metal desnudo es de 5 000 ohms-cm². Ésta debe de ser normalizada, debido a que depende del área de electrodo (Marchebois *et al.*, 2009).

La capacitancia de la doble capa (C1), no sólo representa estructuralmente la muestra, sino que existe además una carga en el electrodo metálico y una carga en el electrolito, que están separados por la interfase metal/electrolito. Esta interfase se conoce como “doble capa” en la teoría electroquímica, y la capacitancia, es conocida como capacitancia de doble capa y se abrevia como CDL. El valor de la CDL se encuentra por lo regular en un valor de entre 10-40 µF/cm². Esta capacitancia es mucha más alta que la capacitancia del recubrimiento ($\approx 1\text{nF/cm}^2$, o 10^{-9}F/cm^2), de tal forma que la CDL o incluso un pequeño orificio serán evidentes en la respuesta de impedancia. Una rasgadura o un orificio que exponga únicamente el 0.005% del área total de la muestra hacia el electrolito tienen la misma capacitancia (20 F por 0.005%) como lo tiene el área intacta del recubrimiento (el área intacta de 1 µF). Un recubrimiento que está fuertemente adherido a la superficie metálica no permite el contacto del electrolito y el metal, así que la CDL se asocia algunas veces con el desprendimiento del recubrimiento. La CDL debe normalizarse debido a que es dependiente del área (Arzola, 2001).

Los dos elementos de circuito eléctrico que inicialmente dominan la impedancia son la capacitancia del recubrimiento y la resistencia de poro. La capacitancia de un recubrimiento típico que no está dañando y que posee buenas propiedades de barrera es aproximadamente de 1nF/cm². En la ecuación 2, la impedancia de 1 cm² de este recubrimiento a 1 Hz es cerca de 10⁹ Ohm y se incrementa a bajas frecuencias. La resistencia de poro de este recubrimiento será excesivamente alta (mayor a 10¹² Ohm) de tal suerte que la muestra se comporta como un capacitor casi perfecto.

Para un recubrimiento que está sujeto al ataque de un electrolito, los valores de los elementos del circuito cambiarán, algunas veces considerablemente, conforme el ataque procede, lo que producirá cambios en la respuesta de la impedancia (Torres *et al.*, Olaya, 2010).

Metodología

Aislamiento y caracterización de la bacteria marina

En 20 mL de caldo nutritivo suplementado con cloruro de sodio al 0.85 % (p/v) (CNS), se re-suspendió una muestra de 0.1 mg de sedimento marino, proveniente del Golfo de México. Posteriormente, se tomaron 100 µL de esta suspensión, evitando arrastrar los residuos sólidos, y se agregaron a 25 mL de CNS. El cultivo se incubó por 18 h a 23 °C con agitación constante a 100 rpm. Después, se realizó una dilución 1:10 de la suspensión incubada, y se sembró por estría cruzada en agar nutritivo suplementado con NaCl 0.8% (p/v) (ANS), a 23 °C durante 20 h. Las colonias obtenidas, se aislaron por estría cruzada hasta obtener un cultivo axénico.

La cepa aislada se caracterizó por tinción tipo Gram y se observaron en un microscopio óptico (microscopio Leika DM2000).

Condiciones de cultivo

Para evaluar la adherencia y formación de biopelícula sobre el acero al carbono recubierto con tres composiciones de epóxicos base zinc y nanotubos de carbono, los electrodos se sumergieron en celdas con medio de cultivo con y sin bacterias.

Se tomó una colonia de la cepa aislada y se diluyó en 20 mL de CNS (pre-inóculo) e incubó a 23 °C en agitación constante (100 rpm) por 18 h.

Los cultivos experimentales de cada celda electroquímica se ajustaron a 0.1 DO_{600nm} con el pre-inóculo en 25 ml de CNS. Los recubrimientos se incubaron a 23°C durante 29 días.

Montaje de los electrodos

Los experimentos se realizaron utilizando una celda electroquímica convencional de tres electrodos de 50 mL, como se muestra en la Figura 2. Las muestras de recubrimiento/acero se consideraron como el electrodo de trabajo. El área de los electrodos recubiertos es de 1 cm^2 y se encuentran recubiertos por una resina para únicamente estar 1 cm^2 de área expuesta. El acero recubierto es acero al bajo carbono UNSG10080. Los recubrimientos Zn-REP utilizados en este trabajo consistieron en: a) recubrimiento zinc-rich epoxy únicamente con contenido de nanopartículas de Zn (Zn), b) recubrimiento zinc-rich epoxy con nanopartículas de Zn y nanotubos de carbono (Zn-1xCNT), c) recubrimiento zinc-rich epoxy con nanopartículas de Zn y el doble de contenido de nanotubos de carbono (Zn-2xCNT). El electrodo de referencia es un electrodo de calomel saturado (SCE) y se utilizó una malla de platino como electrodo auxiliar.

El material de vidrio se esterilizó en autoclave, los electrodos de de referencia y el electrodo auxiliar se esterilizaron con etanol al 70% y acetona, posteriormente se dejaron bajo luz UV (por 45 min por lado).

Las celdas electroquímicas se midieron con un potenciostato/galvanostato. Los montajes experimentales de celdas electroquímicas consistieron en cuatro celdas electroquímicas que corresponden a cada recubrimiento añadiendo la cepa bacteriana y otras cuatro celdas sin bacterias (control negativo).



Figura 2 Esquema del arreglo de tres electrodos en la celda electroquímica

Medición electroquímica

El ensayo electroquímico consistió en una medición del Potencial a Circuito Abierto (OCP,) y medición con la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS,) en cada una de las celdas por un lapso de 29 días. El potencial a circuito abierto se midió durante 10 min antes de cada medición de impedancia. La EIS se realizó en un intervalo de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz, con siete puntos por década y 10 mV de amplitud. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron por duplicado para asegurar la reproducibilidad de OCP y EIS y todas las pruebas se realizaron a 23 °C.

Análisis superficial por SEM

Con el propósito de verificar y complementar los resultados obtenidos con las técnicas electroquímicas con respecto al deterioro de los electrodos y la influencia de los nanotubos de carbono, así como la influencia de la presencia de bacterias, se realizó un análisis superficial de todos los recubrimientos en intervalos de cada 7 días y al final del lapso de los 29 días, mediante análisis en microscopio electrónico de barrido (SEM; modelo JEOL JSM-7000F) y análisis por espectroscopía dispersiva de Rayos X (EDS).

Preparación de las muestras para SEM

Los electrodos de acero al carbón recubiertos con Zn, Zn1xCNT, estuvieron inmersos en presencia de la cepa bacteriana se prepararon para su análisis en SEM. Las muestras se lavaron dos veces con 1 mL de PBS (1X) (NaCl, KCl, Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 y dH_2O) y se fijaron con glutaraldehído al 2,5% en solución de PBS durante 24 horas a 4 °C. Las muestras se lavaron nuevamente con 1 mL de PBS (1X) tres veces más, seguido de agua desionizada. Posteriormente, las muestras se deshidrataron en una serie de diluciones etanol/agua destilada de 50, 75, 95, y 100% de etanol, con 10 min cada dilución. Las muestras se almacenaron en viales de vidrio sellados herméticamente antes de secado de punto crítico en un desecador con drierita. Inmediatamente después del proceso de secado, los electrodos se recubrieron con partículas de oro/paladio y se observaron con los microscopios JEOL JSM-7000F.

Resultados y discusión

Aislamiento y caracterización de la cepa

La cepa se caracterizó morfológicamente por tinción de Gram. Posterior al aislamiento en ANS, se caracteriza con las células a partir de una colonia. En la Figura 3 se muestra la presencia diplobacilos Gram positivos.

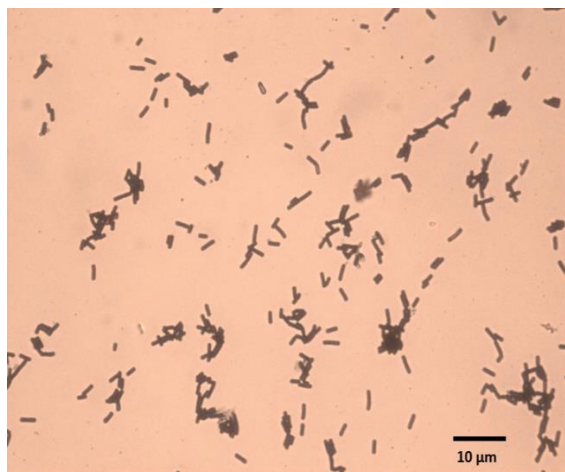


Figura 3 Micrografía de la cepa MGG14

Medición electroquímica

Potencial de Circuito Abierto, OCP

Los experimentos electroquímicos se efectuaron en tres celdas separadas, una para cada tipo de recubrimiento. Se determinó el OCP para cada celda experimental a partir del día 1 de cultivo (Figuras 4-6).

Los resultados que se muestran en los Gráficos 1 y 2, indican que la cepa MGG 14 en este tipo de recubrimientos tanto Zn y Zn1xCNT, sólo promueven el efecto de protección de barrera (característico de un recubrimiento aislante), por su valor de potencial el cual se encuentra en el intervalo de -0.77 V vs. ECS. En comparación con el recubrimiento Zn2xCNT el cual se muestra en el gráfico 3, y que muestra que la cepa MGG 14 promueve los efectos barrera y de protección catódica simultáneamente, dado por los valores que oscilan entre -0.77 y -1.1 V vs. ECS de acuerdo con Schwerdtfeger en 1959.

Por tanto el recubrimiento Zn2xCNT es el que mejor interactúa con la cepa marina MGG 14, para brindar mayor efecto contra la corrosión.

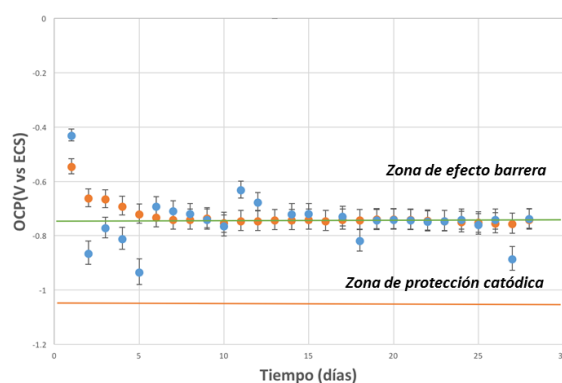


Gráfico 1 OCP del recubrimiento base Zn en ausencia (puntos azules) y presencia de la cepa MGG 14 (puntos naranjas). La líneas verde y naranja indican los potenciales de protección

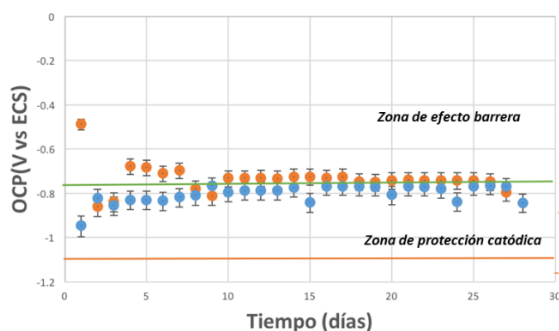


Gráfico 2 OCP del recubrimiento base Zn-1xCNT en ausencia (puntos azules) y presencia de la cepa MGG14 (puntos naranjas). Las líneas verde y naranja indican los potenciales de protección

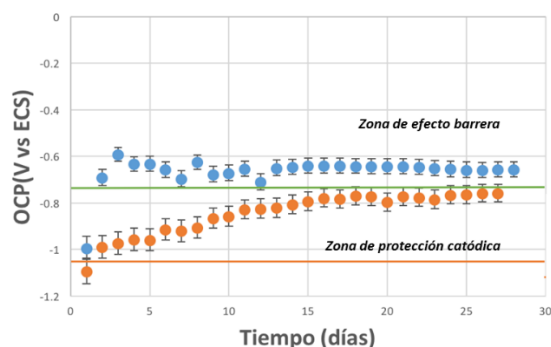


Gráfico 3 OCP del recubrimiento base Zn-2xCNT en ausencia (puntos azules) y presencia de la cepa MGG14 (puntos naranjas). Las líneas verde y naranja indican los potenciales de protección

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS

Se empleó la técnica de EIS para evaluar el comportamiento de los tres diferentes tipos de recubrimiento como se muestran en las Figuras 7-9.

La técnica de EIS muestra que los recubrimientos presentan una resistencia al transporte iónico y de carga que se encuentra en contacto con el recubrimiento (Walter, 1986). Básicamente de barrera como se indican en los gráficos 4 y 5.

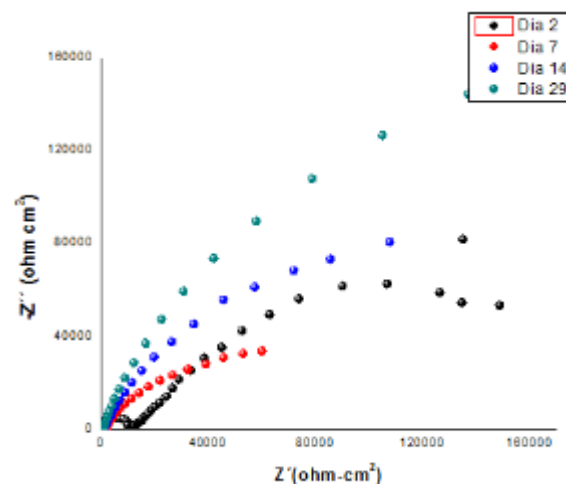


Gráfico 4 Diagrama de Nyquist del recubrimiento base Zn en presencia de la cepa MGG14. Los círculos indican el tiempo de cultivo

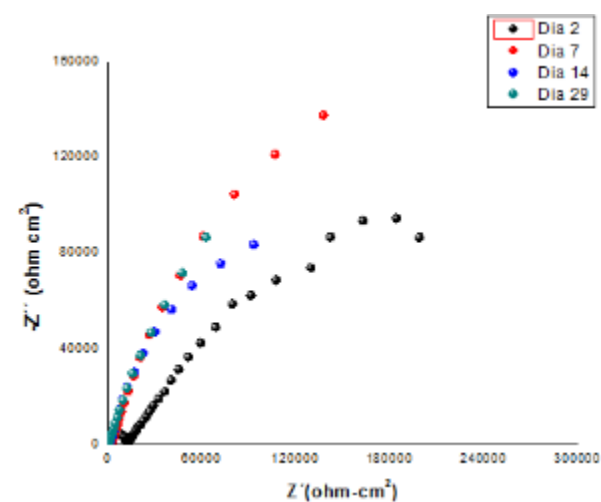


Gráfico 5 Diagrama de Nyquist del recubrimiento base Zn-1xCNT en presencia de la cepa MGG14. Los círculos indican el tiempo de cultivo

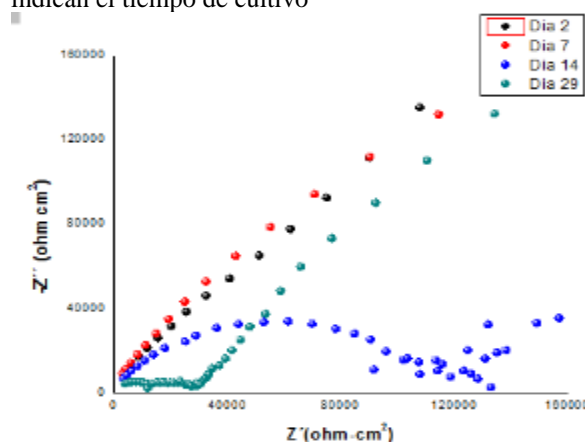


Gráfico 6 Diagrama de Nyquist del recubrimiento base Zn-2xCNT en presencia de la cepa MGG14. Los círculos indican el tiempo de cultivo

El diagrama de Nyquist de impedancia mostrado en el gráfico 6 confirma los hallazgos preliminares obtenidos en OCP, en el sentido de la doble protección como aislante del recubrimiento y con efecto de protección catódica por las partículas de zinc y mejorado por el efecto de la presencia de CNTs que aumentan la interconectividad entre las partículas de zinc para proporcionar el efecto galvánico de protección de acuerdo a lo observado previamente por Galicia y colaboradores (2017).

Análisis superficial por SEM

Para evidenciar la presencia de bacterias y su potencial interacción con las superficie de los recubrimientos, las muestras de distintos tiempo de cultivo se analizaron por SEM.

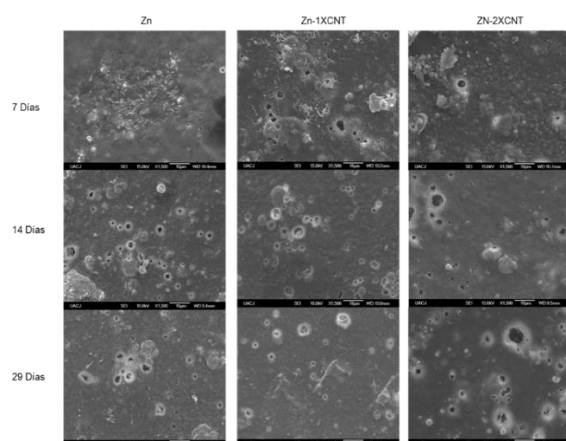


Figura 4 Imágenes de SEM de la superficie de los recubrimientos en presencia de bacterias. Los electrodos base Zn, Zn-1xCNT y Zn-2xCNT se incubaron en presencia de la cepa MGG14. Las imágenes corresponden al día 7, 14 y 29 inmersión.

Las imágenes de SEM ilustran, en todos los recubrimientos, la formación de una biopelícula. A tiempos cortos de inmersión (7 días) es evidente la presencia de bacilos embebidos en una matriz exopolimérica (EPS, por sus siglas en inglés). Estas biopelículas contiene microcanales característicos (1-5 μm) para el intercambio de nutrientes con el medio circundante.

Adicionalmente, se observan huecos de mayor tamaño (5-10 μm), los cuales podrían corresponder a la disolución de partículas de Zn de los recubrimientos. Esto concuerda con los resultados de OCP (Figura 4-6) e EIS (7-9) donde los electrodos manifiestan la protección galvánica esperada.

La formación de biopelícula de la cepa MGG14 es independiente del tiempo de inmersión. Es decir, no sufre modificaciones considerables después de 29 días de incubación, independientemente del tipo de recubrimiento. Lo que concuerda con el constante efecto barrera de los electrodos base Zn (Figura 4) y Zn-1xCNT (Figura 5). En los electrodos Zn-2xCNT este efecto se alcanza hasta los 15 días de cultivo (Figura 6).

Conclusiones

La cepa marina MGG14 se adiere a los tres tipos de recubrimientos híbridos.

En las condiciones de estudio, se observó el efecto galvánico asociado a las partículas de zinc de los tres recubrimientos híbridos.

El recubrimiento base Zn-2xCNT mostró el mejor desempeño en presencia de bacterias.

Agradecimiento

Un agradecimiento a Ivan Salcido por la obtención de imágenes del SEM en el CICTA de IIT de UACJ. Este trabajo se realizó con equipo adquirido por "PROGRAMA INTEGRAL DE FORTALECIMIENTO INSTITUCIONAL (PIFI) 2007-2008 20905001-004-092

Referencias

Andrade, C. y Feliu S. "Fundamentos teóricos de la corrosión" en Corrosión y protección

metálicas. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.

Arzola, S., “Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de un acero al carbono: influencia de la concentración de Na_2SO_4 ”, Tesis de maestría en metalurgia, UNAM, Facultad de Química, 2001

Ávila, J. y Genescá, J. (2016). *Corrosion inducida por contaminación del agua*. En línea: <http://lectura.ilce.edu.mx>. Consultado: 9.noviembre 2016.

Ávila, J. y Genescá, J. (2016). *Protección catódica con ánodos galvánico*. En línea: <http://lectura.ilce.edu.mx>. Consultado: 20 octubre. 2016.

Beech, I.B, y Gaylarde, C.C. 1989. Adhesion of *Desulfovibrio desulfuricans* and *Pseudomonas fluorescens* to mild steel surfaces. *J. Appl. Bacteriol.* 67: 201-207.

Brasher, D.M. y Kingsbury, A.H., *J. Appl. Chem.*, 4, 62 (1954).

Comisión Nacional del Agua., Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. 2007. Protección catódica y recubrimientos anticorrosivos. En línea: www.cna.gob.mx. Consulta: Octubre 2016

Andreatta, F. et al., “Development and industrial scale-up of ZrO_2 coatings and hybrid organic-inorganic coatings used as pre-treatments before painting aluminium alloys,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, no. 1-2, pp. 3-14, 2011.

Ford T y Mitchell R (1990) The ecology of microbial corrosion.

Forsgren, A. *Corrosion control through organic coatings*. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2006.

Giudice, Carlos A. y Pereyra, Andrea M. ^[1] *Tecnología de pinturas y recubrimientos. componentes, formulación, manufactura y calidad*. 1a ed. Buenos Aires. Edutecne, 2009.

Galicia, M.; Salazar, M. y Lopez-Veneroni, D. 2009. Prospective and potential impact of biological communities in southern Gulf of Mexico shallow and deepwater offshore metallic structures. NACE International. Corrosion conference and expo. Paper No. 09526.

Galicia, M; Aguirre, M; Valencia, V. 2017. Interfacial and Corrosion Characterization of Zinc Rich-Epoxy Primers with Carbon Nanotubes Exposed to Marine Bacteria.

Gomez de Leon, Felix Cesareo, (2004). Manual basico de corrosion para ingenieros. Murcia: Universidad de Murcia

Hernández, M. A., “Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn- In en función de la concentración de NaCl”, Tesis de maestría en Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM, Facultad de Química, 2001.

Liu, Y. y Weyers R.E. Modelling of the Time to Corrosion Cracking in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures. *ACI Materials Journal*, Vol. 95, 1998, pp. 675-681.

Marchebois, H.; Joiret, S.; Savall, C.; Bernard, J. y Touzain, S. Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*. 2002, vol. 157, núms. 2-3, pp. 151-161

Morcillo M., Almeida E., Rosales B., Uruchurtu J. y Marrocos M. (1999). Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica, Parte I: Mapa de Iberoamérica de corrosividad atmosférica. CYTED, Madrid, 128 p.

NACE International (2007) Glossary of Corrosion-Related Terms. En línea: <http://www.nace.org/nace/content/pubsonline/freeGLOSSARY.PDF> Consulta: octubre 2016

Orozco Cruz, Ricardo. (2011) Recubrimientos anticorrosivos. En línea: <https://www.uv.mx/personal/roozco/files/2011/05/6-UNIDAD-4-RECUBRIMIENTOS-ANTICORROSIVOS-INICIO.pdf> Consultado: octubre 2016

Orozco, R. “Corrosión de aleaciones utilizadas en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos”, Tesis de maestría en ciencia de materiales, UNAM, Facultad de Química, 2001.

Pope, D. y Zintel T.P. 1989. Method for investigating underdeposit microbiologically influenced corrosion. Mater. Perform. 28(11): 46-51.

Qian, M. Soutar, A. Tan, X. Zeng, X. y Wijesinghe, S. Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel. *Thin Solid Films*. 2009, vol.517, núm. 17, pp. 5237-5242.

Reisch MS (1996) Paints and coatings. Chem. Eng. News 74: 44–60 Scully JR & Hensley ST (1994) Lifetime prediction for organic coatings on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods. Corrosion 50: 705–716

Saavedra, J. J. “Estudio de la corrosión por métodos electroquímicos de acero estructural 1010 causada por una mezcla de microorganismos anaerobios”, Tesis de Maestría en Microbiología, UNAM- F. E.S.C., México, 1998

Schwerdtfeger, W.J. Current and Potential Relations for the Cathodic Protection of Steel in a High Resistivity Environment, J. Res. Natl. Bur. Stand. 63C:1(1959) 104-112.

W.J. Schwerdtfeger, Current and potential relation for the cathodic protection of steel in salt water. J. Research NBS GO, 153 (1958) RP2833; Corrosion 14, 446t

Torres, M. y Olaya, J. J. Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas. M. S. tesis, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2010.

Videla, H.A. (2001) Microbially induced corrosion: an updated overview. Int Biodeterior Biodegradation 48: 176-201.