



Universidad de Córdoba-Colombia (Institución de origen) Universidad de Concepción-Chile (Institución albergante)

DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES CON PROPIEDADES ANTIFOULING BASADOS EN TIERRAS DIATOMEAS DOPADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Por

CLARA INÉS VILLALBA YÉPEZ

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO Universidad de Córdoba-Colombia

Director (Universidad de origen): MSc. Dairo E. Pérez Sotelo **Director (Universidad Albergante):** Dr. Manuel F. Meléndrez Castro

Enero 2023

Tesis de pregrado desarrollada mediante el convenio macro entre la Universidad de Concepción Chile y la Universidad de Córdoba Colombia, según el acuerdo de cooperación decreto UdeC N° 2014-057

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mi madre Ladimith, quien que me dio la fuerza para continuar cada día en este nuevo reto con su incondicional apoyo y amor en este nuevo reto, lejos de todos los que amo.

A mis padres, Manuel Esteban y Carlos Cuadrado, por apoyarme en todos los momentos de mi vida y depositar su confianza en mí.

Los amo con todo mi ser...

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi madre Ladimith, por ser mi fuente de poder y ejemplo, a mis padres Manuel y Carlos, que estuvieron en todos los momentos de esta etapa de mi vida. A mis hermanos Rusbell y Manuel, por ser mi apoyo incondicional.

Agradezco a la Universidad de Córdoba, a los profesores de mi institución de origen, Mary Montaño, por siempre creer en mí, Jennifer Lafont, Dairo Pérez, Adolfo Ensuncho y todos los que me apoyaron en mi formación, ya que ellos me enseñaron a valorar mi carrera y a superarme cada día. Y a los profesores y compañeros de la institución albergante, Manuel Meléndrez, Alexis Salas, Jesús Ramírez, Victoria Benítez, Nicolas Garrido y todos los demás integrantes del grupo GINA, por su apoyo y palabras de aliento.

Agradezco a la familia que me hizo parte de ella cuando llegue a Chile, a Patty y Alex. Sin duda fueron una pieza fundamental en esta etapa de mi vida.

Agradezco a todos mis amigos, Cristian, Bram, Edi, Camilo, Javier, Yahir, y tantos más con quien tuve momentos inolvidables. A mis queridas amigas Katiuska, Yare y Lina, por acompañarme durante toda mi carrera, siendo incondicionales y por creer en mí.

También quiero agradecer a mi amado compañerito Daniel, por escucharme a diario, apoyarme, darme ánimos, por su paciencia, inmenso amor y comprensión.

Finalmente, agradezco a los siguiente fondos y proyectos por el aporte para la realización de la presente tesis de pregrado: Fondef IT21i0006, 21CVC2-183657, Fondequip EQM150139, Fondequip EQM 190002, PIA/APOYO CCTE AFB170007 por el financiamiento de este proyecto. A la empresa MEHES-LAB por el aporte financiero para la manutención en Chile, en especial al Ing. Rogerd Escalup, Ing. Carlos Medina e Ing(a). Julieta Henríquez.

Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), Grupo Interdisciplinario de Nanotecnología Aplicada (GINA), Laboratorio de materiales híbridos y polímeros, laboratorio de nano espectroscopia, laboratorio de microscopía electrónica de barrido, centro GEA-UdeC, centro para la industria 4.0 y laboratorio de manufactura aditiva. Facultad de Odontología y Unidad de Microbiología de Materiales, Armada de Chile, Empresa DITNOVA.

Resumen

El océano como una industria importante para los seres humanos genera \$ 1,5 billones en 2022 y se espera que se duplique para 2030, todavía es un tema complicado sobre la biodiversidad, la calidad del agua y la contaminación ambiental. Por un lado, el biofouling es una de las mayores pérdidas para la economía marina. Por otro lado, el consumo de combustible causado por la resistencia al *biofouling* también tiene un impacto negativo en el medio ambiente. Con la actualización de los estándares contra la contaminación, los materiales funcionales que conducen a la protección del medio ambiente están cambiando gradualmente a la primera opción. En consecuencia, se ha prestado más atención a los recubrimientos antifouling amigables con el medio ambiente. Este trabajo presenta una nueva alternativa de recubrimientos antifouling de dos tipos, látex y esmalte, que incorporan un aditivo orgánico a base de diatomeas dopadas con iones y nanopartículas metálicas. Para esto se modificó superficialmente las diatomeas mediante la saturación con iones Cu2+ y Ag+; y la adición de nanopartículas de CuO. La caracterización de dicho aditivo se llevó a cabo mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas como SEM-EDS, FTIR-ATR, EAA, UV-VIS y BET. Una vez concluida esta etapa, se procedió a formular dos tipos de recubrimientos, látex y esmalte, que contaron con la adición del aditivo siendo caracterizados mediante ensayos de flexibilidad, adherencia, abrasión, poder cubriente y brillo. Finalmente, para medir su desempeño como *antifouling* y anticorrosivo se evaluaron mediante la exposición a ambiente salino, exposición en cámara de intemperismo y la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los recubrimientos exhibieron buenas propiedades mecánicas y excelentes propiedades de película, con un rendimiento anticorrosivo con |Z| del orden de 10⁷ y 10⁹, para látex y esmalte, respectivamente. Estos ensayos permiten concluir que los recubrimientos tipo esmalte. con Cu²⁺ más nanopartículas de CuO sin molienda, tipo esmalte presentan mejor comportamiento frente al biofouling y la corrosión al compararlo con el resto de las formulaciones.



Abstract

Ocean as a major industry for humans generates \$1.5 trillion in 2022 and is expected to double by 2030, it is still a complicated issue on biodiversity, water quality and environmental pollution. On the one hand, biofouling is one of the biggest losses to the marine economy. On the other hand, fuel consumption caused by biofouling resistance also has a negative impact on the environment. With the upgrading of antifouling standards, functional materials conducive to environmental protection are gradually shifting to the first choice. Consequently, more attention has been paid to environmentally friendly antifouling coatings. This work presents a new alternative of two types of antifouling coatings, latex and enamel, incorporating an organic additive based on ion-doped diatoms and metal nanoparticles. For this purpose, the diatoms were superficially modified by saturation with Cu²⁺ and Ag⁺ ions; and the addition of CuO nanoparticles. The characterization of this additive was carried out by microscopic and spectroscopic techniques such as SEM-EDS, FTIR-ATR, EAA, UV-VIS and BET. Once this stage was completed, two types of coatings, latex and enamel, were formulated with the addition of the additive and characterized by means of flexibility, adhesion, abrasion, hiding power and gloss tests. Finally, to measure their performance as antifouling and anticorrosive, they were evaluated by exposure to a saline environment, exposure in a weathering chamber and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The coatings exhibited good mechanical properties and excellent film properties, with an anticorrosive performance with |Z| in the order of 10⁷ and 10⁹, for latex and enamel, respectively. These tests allow concluding that the enamel type coatings, with Cu²⁺ and CuO nanoparticles without milling, enamel type, present better behavior against biofouling and corrosion when compared to the rest of the formulations.



Tabla de contenido

Dedicatori	ia	iii	
Agradecin	nientos	iv	
Resumen.	•••••	vi	
Abstrac	•••••	vii	
Lista de ta	ıblas	xi	
Lista de fig	guras	xii	
Abreviacio	ones	XV	
1. INT	FRODUC	CIÓN16	
2. HIPÓT	ESIS		
3. OBJET	IVOS		~
3.1	Objetivo	General	9
3.2	Objetivos	s Específicos1	9
4. ANTEC	EDENT	ES TEÓRICOS 19	
4.1	Fouling	2	0
4.2	Biofoulin	g2	2
	4.2.1	Temperatura2	5
	4.2.2	Salinidad2	6
	4.2.3	pH2	7
	4.2.4	Gases disueltos2	7
4.3	Recubrin	nientos A <i>ntifouling</i> 2	8
4.4	Cobr	e y Plata3	2
	4.4.1	Nano y micropartículas de cobre	4
	4.4.2	Partículas de cobre soportadas en sílice	5
	4.4.3	Plata	6
4.5	Diato	meas3	8
4.6	Aspeo	ctos generales sobre recubrimientos	9
	4.6.1	Recubrimiento o pintura	9
	4.6.2	Elementos que conforman una pintura	0

	4.6.3 Parámetros de Formulación	42
	4.6.4 Índice de Absorción de Aceite, ASTM D1483 (Método de p	rueba para
	la absorción de aceite de pigmentos por el método de Gardner-Co	leman)45
4.7	Instrumentación	
	4.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	45
	4.7.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	46
	4.7.3 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	47
	4.7.4 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	48
	4.7.5 Difracción de Rayos X (XRD)	49
	4.7.6 Espectroscopía de Absorción Atómica	49
	4.7.7 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS)	50
	4.7.8 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	50
	4.7.9 Cámara de Intemperismo acelerado	51
4.8	Caracterización de recubrimientos	
	4.8.1 Medición de espesor de película seca	52
	4.8.2 Ensayo de Abrasión	53
	4.8.3 Ensayo de Adherencia	54
	4.8.4 Ensayo de Flexibilidad	56
МЕТ	TODOLOGÍA	57
5.1 R	Reactivos	58
5.2 P	aso 1: Preparación del aditivo <i>antifouling</i>	
5.3 L	avado y Activación Superficial de las diatomeas	60
5.4	Saturación de Diatomeas con Iones de Cobre y Plata (Estudio de 1	Intercambio
de A	gentes Antimicrobianos)	60
5.5	Saturación de Diatomea Natural con Carga Iónica Saturada y	
Nano	opartículas de Óxido de Cobre (CuO)	
	r	

5.

	5.5.1	Diatomea Saturada Cu ²⁺	63
	5.5.2	Diatomea Saturada Ag ⁺	64
5.6	Carac	terización del Aditivo Antifouling	65
5.7	FORM	MULACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	66
	5.7.1	Selección del porcentaje de diatomeas aplicado	66
	5.7.2	Formulación	67
	5.7.3	Estudio del Índice de Absorción de Aceite (IAA)	69
	5.7.4	Preparación de los recubrimientos	70
	5.7.5	Aplicación y curado de los recubrimientos	72
	5.7.6 1	Pruebas de funcionalidad de los recubrimientos y caracterización	75
5.8	Propi	edades de película	77
	5.8.1	Granulometría	77
	5.8.2	Viscosidad	78
	5.8.3	Poder cubriente	78
	5.8.4	Espesor de película seca	79
5.9	Prueb	as Mecánicas	80
	5.9.1	Abrasión	80
	5.9.2	Flexibilidad	80
	5.9.3	Adherencia	81
	5.9.4	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	81
Result	tados v	análisis de resultados	
6.1 Pr	eparac	ión del Aditivo Antifouling	82
	6.1.1]	Lavado y Activación Superficial de las Diatomea Natural (DN)	82
	6.1.2 \$	Saturación de Diatomeas con Iones de Cobre y Plata (Estudio de	
	Interc	cambio de Agentes Antimicrobianos)	87
	6.1.3 I	Escalamiento del Aditivo	90
	6.1.4	Caracterización de las diatomeas saturadas con carga iónica y	
	nanop	oartículas	92
	6.1.5 l	Reducción de sales de cobre y plata a nanopartículas	93

6.

6.2.1 Propiedades de Película96
6.2.2 Evaluación del poder Antifouling y Resistencia a la Corrosión105

7.	Conclusiones	114
8.	REFERENCIAS	116

Lista de tablas

Tabla 1. Composición química de las diatomeas. Fuente: Diatomeas Chile.	58
Tabla 2. Composición química de las diatomeas. Fuente: Diatomeas Chile.	62
Tabla 3. Parámetros de ensayos, variación de la concentración de plata y cobre	62
Tabla 4. Nomenclatura de los recubrimientos	67
Tabla 5 . Composición de las materias primas utilizadas en las diferentes formulacion	ones a
evaluar	68
Tabla 6. IAA de los componentes sólidos de los recubrimientos.	70
Tabla 7. Composición química sustrato utilizado	73
Tabla 8. Medidas y normas de las placas de acero utilizadas	73
Tabla 9.Superficie específica y volumen de poros.	84
Tabla 10. Parámetros óptimos de saturación	90
Tabla 11. Viscosidad y espesor de película seca de los recubrimientos.	100
Tabla 12. Resistencia a abrasión de los recubrimientos Látex	101
Tabla 13. Resistencia a abrasión de los recubrimientos Esmalte.	101
Tabla 14. Resultados de ensayo de adherencia para t=0 h y t=100 h	103
Tabla 15. Resultados ensayo de flexibilidad para t=0 h y t=100 h	104

Lista de figuras

Figura 1. fijación y el crecimiento de los organismos acuáticos en estructuras sólidas 22
Figura 2. Representación esquemática del proceso de bioincrustación
Figura 3. Variación con la latitud de la temperatura superficial, salinidad y densidad promedio
para todos los océanos25
Figura 4. Esquema del comportamiento de un sistema antifouling a base de biocidas expuesto al
agua de mar
Figura 5. Composición interna y superficial de una partícula de cobre
Figura 6. Esquema de la formación de nanopartículas de cobre sobre partículas de sílice
cristalina
Figura 7. Morfología del film en función del PVC 43
Figura 8. Efecto del PVC en las propiedades de la película
Figura 9. Microscopio Electrónico de Barrido
Figura 10. Microscopio Electrónico de Transmisión
Figura 11. Espectrómetro FT-IR 48
Figura 12. Espectrofotómetro de absorción atómica
Figura 13. Espectrofotómetro UV-VIS
Figura 14. Cámara de Intemperismo acelerado QUV/Spray
Figura 15. Medidor de espesor seco de revestimientos
Figura 16. Máquina para ensayo de abrasión Taber 54
Figura 17. Tipos de fractura del ensayo de adherencia
Figura 18. Dispositivo de ensayo de Adherencia Positest
Figura 19. Comprobador de flexión con mandril cilíndrico

Figura 20. Resumen de la metodología aplicada en el proyecto de investigación	58
Figura 21. Proceso de preparación del aditivo.	59
Figura 22. Procedimiento de la activación de las diatomeas	60
Figura 23. Procedimiento de la variación de la cantidad de diatomea	61
Figura 24. Procedimiento de la variación de la concentración de iones	62
Figura 25. Procedimiento de la reducción de las diatomeas saturadas con Cu2+ y Ag	g+ 65
Figura 26. Técnicas de caracterización y sus propiedades, utilizadas para evaluar el a	aditivo.
	66
Figura 27. Procedimiento para la determinación del IAA.	69
Figura 28. Proceso de formulación Esmalte	71
Figura 29. Proceso de formulación Látex.	72
Figura 30. Izquierda: placa sin preparación de superficie. Derecha: placa tratada	74
Figura 31. Aplicación de los recubrimientos en sustratos metálicos con pistola con c	ompresor de
aire	74
Figura 32. Aplicación de los recubrimientos en pilotes	75
Figura 33. Estación de monitoreo para evaluación de poder antifouling de los recubi	imientos.
	76
Figura 34. Determinación del tamaño de partícula.	77
Figura 35. Viscosímetro de paleta Krebs	78
Figura 36. Aplicador rectangular de cuatro galgas. Esquema de funcionamiento	79
Figura 37. Equipo Elcometer, medidor de espesor de película seca de recubrimiento	s 80
Figura 38. A. Montaje de celda electroquímica para evaluación de recubrimientos, E	3. Jaula de
Faraday con montaje de la técnica electroquímica para recubrimientos	82
Figura 39. Caracterización de Diatomea Natural (DN) antes y después del tratamien	to ácido
(DA) mediante FTIR-ATR.	83
Figura 40. Isotermas de adsorción/desorción de N2 a 77 K.	84
Figura 41. a) Imágenes de SEM de la DN, b) imagen SEM de la DA, c) EDS DN y d	1) EDS DA.
	86
Figura 42. Evaluación de la Capacidad de intercambio iónico entre la diatomea natu	ral y la
diatomea activada	87

Figura 43. Estudio de la variación de solución de sales de Cobre y Plata (Porcentaje de
Intercambio)
Figura 44. Espectros FT - IR de la variación de la cantidad de arcilla
Figura 45. Proceso de obtención de las diatomeas saturadas con cobre más nanopartículas de
óxido de cobre
Figura 46. Imagen SEM
Figura 47. Espectro UV-VIS A) NPs de cobre y B) NPs plata
Figura 48. SEM A) Diatomea cobre reducido (D-Cu ⁰) y B) Diatomeas plata reducida (D-Ag ⁰),
EDS C) D-Cu ⁰ y D) D-Ag ⁰
Figura 49. Difractogramas de las muestras de diatomea estudiadas
Figura 50. Medida del tamaño de partícula97
Figura 51. Lenetas de contraste recubrimientos Esmalte
Figura 52. Lenetas de contraste recubrimientos Látex
Figura 53. Resistencia a Abrasión de los recubrimientos
Figura 54. Recubrimientos tipo Esmalte con molienda. Antes de sumergir 107
Figura 55. Recubrimientos tipo Esmalte sin molienda. Antes de sumergir 107
Figura 56. Recubrimientos tipo Látex con molienda. Antes de sumergir
Figura 57. Recubrimientos tipo Látex sin molienda. Antes de sumergir 108
Figura 58. Diagrama de Bode que indica las curvas con buena, intermedia y pobre resistencia a
la corrosión110
Figura 59. Gráfico de Bode para el módulo de impedancia, para todos los recubrimientos látex.
Figura 60. Gráfico de Bode para el módulo de impedancia, para todos los recubrimientos
esmalte112
Figura 61. Gráfico de Nyquist, para todos los recubrimientos látex
Figura 62. Gráfico de Nyquist, para todos los recubrimientos esmalte

Abreviaciones

A/F	Antifouling
AA	Absorción Atómica
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
AF	Recubrimientos antifouling
Ag^+	Ion plata
AgNO ₃	Nitrato de plata
AgNP	Nanopartículas de plata
BET	Brunauer, Emmet y Teller
CPVC	Concentración critica volumétrica de pigmento
Cu^{2+}	Ion cobre
Cu ₂ O	Óxido cuproso
CuO	Óxido de Cobre
DA	Diatomea tratada con ácido
DE	Tierra de diatomeas
DIMAT	Departamento de Ingeniería de Materiales
DN	Diatomea Natural
EDS	Detector de energía dispersiva
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
EPA	Agencia de protección Ambiental

EPS	Sustancias poliméricas extracelulares
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja
IAA	Índice de absorción de aceite
IMO	Organización Marítima Internacional
MIC	Corrosión influenciada microbiológicamente
NIR	Infrarroja cercana
PVC	Concentración de pigmento en volumen
R	Resistencia
RF	Resistencia al fouling
Rt	Resistencia de transferencia de carga
SBET	Superficie especifica
SCE	Electrodo de referencia de calomel saturado
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
Sg	Superficie especifica
TBT	Tributilestaño
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
UV	Ultravioleta cercana
UV-VIS	Espectrofotometría ultravioleta-visible
WE	electrodo de trabajo
XRD	Difracción de Rayos X

1. INTRODUCCIÓN

La bioincrustación o *biofouling*, es la unión de moléculas, microorganismos, plantas y macroorganismos indeseables que causan serios problemas a los cascos de los barcos, puentes, sistemas de enfriamiento de plantas de energía y/o materiales de acuicultura. Las estadísticas muestran que la bioincrustación ocasiona pérdidas a nivel mundial en industria marítima superando los 200 mil millones de dólares [1]. Por ejemplo, la Marina de los Estados Unidos gasta 1 mil millones de dólares por año para abordar los problemas de contaminación biológica [2] [3]. El *biofouling*, claramente causa pérdidas económicas considerables a la industria y es un problema importante para la producción acuática eficiente y sostenible [6]. Las estructuras marinas sumergidas como: puentes, muelles, instalaciones de campos petroleros y equipos mecánicos, pueden colapsar y producir daños estructurales comprometiendo la seguridad del personal [7].

El *biofouling* está formado por micro y macroorganismos adheridos a la superficie del metal y/o incrustados en una matriz orgánica gelatinosa denominada *biofilm* o biopelícula. Fenómenos de *biofouling* y biopelículas asociadas, están presentes en gran variedad de ambientes desde placas dentales hasta ambientes naturales y artificiales. En este sentido se han descrito problemas relacionados con el *biofouling* en los sistemas de distribución de agua potable, industrias marinas, plantas de generación de energía térmica, hidroeléctricas, plantas nucleares e industrias químicas [4], [5], [7], [9],[10], [63]. Por lo tanto, minimizar las pérdidas económicas, estructurales y ambientales producidas por el *biofouling* es de gran importancia a nivel científico e industrial.

Es por ello que existe una constante investigación para mitigar esta problemática [8]. Como solución se presentan los llamados recubrimientos *antifouling* (AF), definidos como un revestimiento o tratamiento superficial que es aplicado en un sólido para controlar o prevenir la

adhesión de organismos no deseados, en el cual su principal componente son biocidas. Uno de los biocidas más utilizados fue el tributilestaño (TBT), en el año 1950, el TBT, era utilizado como el principal compuesto biocida en los recubrimientos *antifouling* [14], pero diversos estudios científicos [73], [74], demostraron que, incluso a bajas concentraciones, este compuesto es muy persistente en el medio marino y altera significativamente la biología de una gran cantidad de organismos causando un impacto negativo en los mismos [12], [13], por esta razón, el uso de TBT fue prohibido por la Organización Marítima Internacional (IMO) en distintas partes del mundo [14] [75]. Tras la prohibición del uso de TBT, los recubrimientos AF a base de cobre se han convertido en el principal biocida utilizado en la mayoría de los revestimientos AF debido a su eficacia y resistencia hacia la bioincrustación [9], [10], [11], [14], [15].

En este sentido, se ha informado que los iones cobre (Cu^{2+}) tienen una capacidad antibacteriana de amplio espectro y de hecho se utilizan para mejorar las propiedades antibacterianas de estos recubrimientos *antifouling* [11], [13]. La EPA (*Environmental Protection Agency*) registró al cobre como un metal con propiedades antibacterianas, certificando que superficies de cobre metálico y sus aleaciones son antimicrobianos naturales, poseen eficacia antimicrobiana de larga duración, tienen un efecto autodesinfectante y son superiores a otros revestimientos disponibles en el mercado. De la misma manera los iones plata (Ag^+) presentan propiedades altamente conductoras como metal y se ha impuesto como un excelente agente antimicrobiano, siendo capaz de combatir bacterias in vitro e in vivo causantes de infecciones. Y a su vez, la capacidad antibacteriana de las nanopartículas de plata (AgNP) cubre bacterias gramnegativas y grampositivas, incluidas cepas multirresistentes. [16] En la actualidad, muchas matrices minerales naturales se han utilizado activamente como sustratos de soporte para partículas metálicas, en este caso se han utilizado las diatomeas como matriz de soporte. Se estima que las diatomeas producen incluso hasta el 25% de la materia orgánica en el océano y aproximadamente el 25% del oxígeno en la tierra [17]. Su pared celular está saturada de sílice, que tiene un gran potencial como materia prima. La principal fuente de biosílice es la llamada tierra de diatomeas (diatomita). El uso de ese material para fabricar compuestos a base de polímeros es una de las tendencias en el diseño de nuevos productos que contienen materias primas naturales [18].

La tierra de diatomeas contiene entre un 60% y un 95% de sílice amorfa. Estas son uno de los ejemplos más espectaculares de materiales nanoestructurados de origen biológico [17]. Cada frústula de diatomeas tiene características específicas de la especie dispuestas regularmente: poros, crestas y protuberancias [19]. El esqueleto de las diatomeas, conocido como frústula o caparazón silíceo, está hecho de sílice de tamaño nanométrico con una intrincada estructura tridimensional [18]. Además, se demostró que la energía requerida para romper las frústulas y el área de fractura era relativamente alta [20]. Debido a sus características peculiares, las diatomeas se han propuesto recientemente para ser empleadas en nanotecnología como rellenos [21]. Así mismo, se han utilizado como portadores de nanopartículas, mostrando propiedades antibacterianas activas, lo puede ser prometedor desde el punto de vista medioambiental y económico, puesto que, al ser un mineral natural, no es tóxico y es respetuoso con el medio ambiente. [22], [23]

En este sentido, el principal objetivo de esta investigación es el desarrollo de recubrimientos inteligentes con propiedades *antifouling*, basados en tierras diatomeas dopadas con nanopartículas

de plata (Ag^+) y cobre (Cu^{2+}) que exhiban alto rendimiento y funcionalidad en términos de propiedades *antifouling* de dichos recubrimientos.

2. HIPÓTESIS

1. Las diatomeas dopadas con carga iónica saturada y nanopartículas de cobre y plata, se pueden usar como aditivo para controlar el fouling.

2. Los aditivos basados en diatomeas dopadas con carga iónica saturada y nanopartículas de cobre y plata, pueden ser utilizados para la elaboración de formulaciones antifouling con poder cubriente y nivelación moderada.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

 Desarrollar recubrimientos inteligentes con propiedades *antifouling* basados en tierras diatomeas dopadas con carga iónica saturada y nanopartículas metálicas.

3.2 Objetivos Específicos

- Modificar la superficie de las diatomeas mediante el uso de iones y nanopartículas de plata y cobre.
- ✓ Formular recubrimientos inteligentes con propiedades *antifouling* mediante la incorporación de las diatomeas saturadas con cobre y nanopartículas de cobre.
- ✓ Evaluar el efecto *antifouling* de los recubrimientos expuestos a ensayos de campo.
- ✓ Determinar las propiedades funcionales de los recubrimientos expuestos a ensayos acelerados (cámara de intemperismo).

4. ANTECEDENTES TEÓRICOS

4.1 Fouling

La incrustación, también conocida como ensuciamiento o *fouling*, se refiere al asentamiento y, a veces, el crecimiento de materiales no deseados en superficies sólidas de una manera que reduce la eficiencia de la parte afectada. El *fouling* puede ser causado por el entorno operativo o por uno de los procesos del equipo. Deteriora los recubrimientos protectores de los metales y reduce la resistencia a la corrosión, así como las propiedades físicas y mecánicas del material. Este es un fenómeno común que ocurre en una amplia gama de equipos y entornos y puede ser causado por organismos vivos o por depósitos no vivos [25], [64].

El *fouling* se puede clasificar en dos grandes categorías: microencrustamiento y macroincrustamiento. La macroincrustación es causada por materia gruesa de origen inorgánico o biológico, como animales y plantas. Un ejemplo es lo que ocurre en los componentes de transferencia de calor en los intercambiadores de calor: la materia prima puede estar contenida en las aguas de enfriamiento contaminadas o los gases contaminados del viento. Este *fouling* puede causar obstrucciones o daños por rozamiento. La microincrustación es causada por bacterias y algas unicelulares (limo). Según el tipo de depósitos acumulados se clasifican en diferentes tipos de *fouling* [65]:

- 1. Fouling por precipitación o scaling cuando el depósito es materia inorgánica precipitada.
- Fouling orgánico es la deposición de sustancias orgánicas tales como aceites, proteínas, sustancias húmicas.
- 3. *Fouling* particulado, es la deposición de arcillas, sílice y otras partículas.
- Biofouling o fouling biológico, es la adhesión de microorganismos a superficies y desarrollo de biopelículas.

Según lo descrito por otros autores, existe una clasificación más restringida. Por ejemplo, Videla y Characklis [63] distinguen entre tres tipos de *fouling*: corrosión, *fouling* por precipitación y biológico. En el caso de la corrosión, el aumento de la acumulación de materiales procede del transporte y deposición abiótica de la fase acuosa sobre la superficie, por lo que el *fouling* puede ser controlado mediante la eliminación de los materiales acumulables de la fase líquida. Sin embargo, el caso de *biofouling* es muy diferente ya que los microorganismos pueden multiplicarse. Flemming [65] evidenció la complejidad de este fenómeno, describiendo que, si fuera posible eliminar el 99,9% de todas las bacterias de un sistema mediante pretratamiento todavía habría suficiente inóculo para entrar en él, adherirse a la superficie y multiplicarse a expensas de sustancias biodegradables. El fouling por precipitación implica la cristalización de sales sólidas, óxidos e hidróxidos a partir de soluciones. En la mayoría de los casos, se trata de soluciones acuosas, pero también se conocen incrustaciones por precipitación no acuosa. El fouling por precipitación es un problema muy común en las calderas e intercambiadores de calor que operan con agua dura y, a menudo, produce cal. A través de cambios de temperatura, o evaporación o desgasificación del solvente, la concentración de sales puede exceder la saturación, dando lugar a una precipitación de sólidos (generalmente cristales).

La fijación y el crecimiento de los organismos acuáticos en estructuras sólidas artificiales se denominan generalmente incrustación, conocida comúnmente como *Biofouling*. Se trata de un crecimiento indeseable que causa problemas a las superficies [24].



Figura 1. fijación y el crecimiento de los organismos acuáticos en estructuras sólidas. A) y B) Mejillones que formaron una colonia en la porción sumergida de un casco de barco. C) Biofouling marino en los flotadores y líneas de marisqueo. D) Instrumento de medición de corriente con incrustaciones de mejillones. Fuente: *Harnessing the power of sunlight and nanoparticles to combat biofouling*. Por: Craig Depree (2008) [85]. Y *Antifouling technology: past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*. Por: Yebra, D. et al. (2004) [14]

Generalmente, se considera que el origen del problema del *biofouling* está basado en la formación de biopelículas de tal forma que para entender los efectos y dinámica del *biofouling* y diseñar estrategias adecuadas, es importante entender la naturaleza del proceso de formación de las biopelículas y su desarrollo [67].

4.2 Biofouling

El *biofouling* ocurre cuando los microorganismos en el agua o en otro fluido, se adhieren a las superficies húmedas, se multiplican y cubren gradualmente la superficie con una biopelícula. Cualquier sustrato fresco, no tóxico, al encontrarse expuesto a un medio acuático no estéril desarrolla una capa fina de recubrimiento polimérico que posee sustancias degradas de animales y plantas muertas en la columna de agua [62]. Las proteínas son adhesivos excelentes que se adhieren

firmemente a las superficies sólidas húmedas. Existe un proceso notable de adhesión a las superficies sólidas húmedas utilizando proteínas adhesivas y los organismos *biofouling* dependen en gran medida de este proceso de adhesión [24].

La película de acondicionamiento que se forma inmediatamente después de la exposición del sustrato facilita la adhesión de las bacterias, principalmente los bacilos más pequeños y de los que tienen largos flagelos móviles [62], [2]. Estas bacterias representan la comunidad pobre en nutrientes y suelen ser los primeros organismos vivos en colonizar la superficie del sustrato. Se dice que parte importante de todas las bacterias del medio ambiente viven en *biofilms*. Con el paso del tiempo, las bacterias colonizadas crecen y secretan sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que forman la matriz de la película bacteriana. [26]

La película bacteriana crece en grosor durante un periodo de tiempo y está habitada por varias especies bacteria [27]. Este consorcio de bacterias imita en gran medida las propiedades de la superficie del sustrato y actúa como una capa rica en nutrientes para el crecimiento de organismos como las algas unicelulares. Esta película ahora se denomina *biofilm*, es una rica comunidad de organismos que incluye a los protozoos herbívoros. Las biopelículas actúan como una señal para la adhesión de propágulos de grandes organismos incrustantes como las algas y otros invertebrados. La Figura 2 muestra los acontecimientos de la acumulación de *biofouling*. Aunque la mayoría de las larvas de invertebrados se adhieren preferiblemente a las superficies cubiertas de *biofilms*, algunas especies pueden adherirse también a las superficies desnudas [7]. Se informó de que la biopelícula crece por la división de las inicialmente adheridas, en lugar de por la colonización fresca y continua de microbios procedentes del medio de cultivo. El desprendimiento

de los organismos *microfouling* desde la biopelícula hasta el medio en general como modo de dispersión de estos organismos [28].



Figura 2. Representación esquemática del proceso de bioincrustación Fuente: *From broad-spectrum biocides to quorum sensing disruptors and mussel repellents: antifouling profile of alkyl triphenylphosphonium salt.* Por Martín et al. (2015). [84].

La naturaleza irregular de la biopelícula en la superficie del sustrato da lugar a células concentradas en oxígeno, lo que conduce a la iniciación de un proceso de corrosión. Además, los subproductos metabólicos ácidos de los de los colonizadores de la biopelícula, como las bacterias reductoras de sulfato, también podrían iniciar la corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) de la superficie del sustrato [29].

Existen múltiples variables fisicoquímicas que influencian el crecimiento del *fouling* como: salinidad, temperatura, concentración de nutrientes y gases, profundidad, luminosidad, etc. A continuación, se describirá el significado y cuantía de estas variables en el ámbito marino y el efecto que tienen sobre el crecimiento del *fouling* [70], [71].



Figura 3. Variación con la latitud de la temperatura superficial, salinidad y densidad promedio para todos los océanos.

Fuente: *Nuclear energy: An introduction to the concepts, systems and applications of nuclear processes* (4th ed.) [68]

4.2.1 Temperatura

La temperatura de las aguas superficiales de los océanos tiende a variar directamente con la latitud, y el rango va desde aproximadamente -2 °C en los polos hasta 28 °C justo en el ecuador [70], aunque pueden alcanzar temperaturas de hasta 35 °C [71]. En comparación con la masa terrestre, la temperatura del agua se ve menos afectada por el clima. En las zonas templadas las variaciones rondan los 10 °C y hasta los 18 °C en las zonas de influencia continental (próximas a los continentes, pequeñas áreas mediterráneas, mares marginales, etc.) o 2 °C en las regiones ecuatoriales y polares [69]. Las variaciones diurnas de temperatura en mar abierto casi nunca superan los 0,4 °C Nuevamente, el agua superficial muestra mayores cambios de temperatura a lo

largo del año debido a la absorción de radiación solar, la emisión de radiación superficial del océano al aire, la evaporación, las lluvias y el intercambio de calor con la atmósfera [69].

4.2.2 Salinidad

El rasgo más característico del agua de mar es su alto contenido en sal, que forma una complicada solución que contiene la mayoría de los elementos conocidos. Este hecho se cuantifica a través del concepto de salinidad. Capurro [69] define la salinidad como "el total de materias sólidas en gramos en 1 kg de agua de mar cuando todo el carbonato se haya convertido en óxido, el bromo y el yodo reemplazados por cloro, y toda la materia orgánica completamente oxidada". En otras palabras, la concentración de las sales disueltas se designa como un solo soluto. Esta definición puede estar obsoleta debido al desarrollo de métodos de medición más precisos basados en la clorinidad y, más recientemente, la conductividad, pero es adecuada para comprender el significado del concepto en cuestión. El contenido de sal de las aguas del mar abierto, lejos de las influencias costeras como el derretimiento del hielo, los ríos de agua dulce y las áreas de alta evaporación, es notablemente constante y rara vez está fuera del rango de 3,3 a 3,8 % en peso. Si solo consideramos el agua de mar por debajo de los 4000 m, los valores de salinidad generalmente están entre 3,46 y 3,48% en peso [69]. Hay varias razones para la mayor divergencia de los valores de salinidad cerca de la superficie, pero entre ellas, la lluvia y la evaporación son los procesos dominantes [69], [70]. Este hallazgo concuerda con la Fig. 4, que muestra valores de salinidad más altos en la región de alta presión atmosférica (alta tasa de evaporación y poca lluvia) alrededor de 30°N y 30°S y un mínimo local cerca del ecuador (tasa de evaporación máxima compensada). por fuertes lluvias). Se acepta globalmente un valor de 3,5 % en peso para describir la salinidad del agua de mar, aunque se pueden encontrar grandes variaciones anuales en las capas superficiales en algunas regiones (p. ej., cerca del hielo). Otra característica importante del agua de mar es que

la composición salina, independientemente de la concentración absoluta, tiene proporciones prácticamente constantes para los diferentes constituyentes mayoritarios. [69], [70], [71].

4.2.3 pH

El agua de mar es normalmente alcalina y el pH de las capas superficiales del océano, donde el agua está en equilibrio con el dióxido de carbono de la atmósfera, se encuentra entre 8,0 y 8,3, y en mar abierto es, de nuevo, una propiedad muy constante. [69]. La presencia del sistema de carbonatos (CO_2 , HCO_3^{-} , $CO_3^{2^-}$) imparte una capacidad amortiguadora al agua de mar. En áreas con una actividad microbiológica considerable, puede haber algunas variaciones debido a la producción de sulfuro de hidrógeno (pH más bajo) o la eliminación de CO ₂ por las algas (aumento del pH). La temperatura también modifica el valor del pH, generalmente reduciéndolo a medida que aumenta la temperatura a menos que haya demasiado CO_2 se desorbe, lo que conduce a un aumento del pH. Se pueden encontrar valores de pH ligeramente diferentes en aguas muy contaminadas o localmente dentro del recubrimiento debido a la disolución de algunos de los componentes de este (por ejemplo, Cu_2O). [71]

4.2.4 Gases disueltos

Los gases disueltos pueden ser importantes para la determinación de las tasas de corrosión [32] y el crecimiento biológico en el agua de mar [2]. Una suposición básica es que el agua superficial está saturada con los gases atmosféricos (principalmente O_2 , N_2 y CO_2), pero los procesos biológicos como la respiración y la fotosíntesis pueden alterar sus concentraciones. De hecho, la actividad de las algas puede conducir a la sobresaturación de las capas superiores [31]. La concentración de oxígeno varía de 0 a 0,8 % en volumen, aunque rara vez se encuentra fuera del rango de 0,1 a 0,6% en volumen [31].

4.3 Recubrimientos Antifouling

La tecnología *antifouling* se ha desarrollado en estrecha asociación con el incremento de la industria del transporte marítimo, debido a que la presencia del *fouling* sobre el casco de los barcos aumenta su peso y consumo de combustible. Tempranamente los Fenicios (1500-300 antes de Cristo) se les acredita el primer avance con un recubrimiento de cobre y plomo para prevenir el *biofouling* en sus botes de madera. Desde el comienzo del siglo 18 hasta el 19, recubrimientos de cobre, arsénico y mercurio fueron aplicados con mayor frecuencia en los cascos de los buques [10].

Se han adoptado muchos enfoques para prevenir la adhesión microbiana. Se presentan tecnologías *antifouling* "no tóxicas" y naturales. Como ejemplo, se aplican superficies con efecto loto [30]. Este efecto se relaciona con la "pureza del loto sagrado" (que también comparten las hojas de col), basado en la estructura particular de las capas de cera en la superficie de la hoja. Un patrón de agujas altamente hidrofóbico evita que el agua humedezca la superficie, debido a las interacciones fisicoquímicas de tres fases: sólida, líquida y gaseosa. En la naturaleza, este efecto no se logra con superficies sumergidas. Además, tan pronto como las sustancias tensioactivas cubren el patrón hidrofóbico, la superficie la tensión disminuye y el agua ya no es repelida, por lo tanto, el efecto de loto solo ofrece una ventaja en las interfaces aire-sólido y solo cuando no se utilizan tensioactivos. [10]

También, se encuentran los compuestos naturales *antifouling*, los cuales se han aislado principalmente de plantas marinas que no han sido colonizadas por bacterias. Pero estos compuestos presentan ciertos problemas, pues la mayoría de estos apenas están disponibles, son difíciles de aplicar a una superficie de forma consistente y seleccionan los organismos que pueden

28

superar el efecto. Además, estos compuestos deben someterse a una evaluación según el procedimiento de directrices sobre biocidas de la Unión Europea, dicha evaluación tiene un costo de aproximadamente 5 millones de euros por cada sustancia. [31]

Así mismo, se encuentran los recubrimientos *antifouling*. Los sistemas *antifouling* se pueden definir como el recubrimiento, la pintura y el tratamiento superficial que se utiliza en un sólido (p. ej., el casco de un barco) para controlar o prevenir la adhesión de organismos no deseados. Los componentes principales de estas composiciones son biocidas, que lentamente se "filtran" en el agua de mar, matando percebes y otras especies marinas que se han adherido a la superficie sólida. La mayoría de los acabados *antifouling* pueden liberar fungicidas y causar la inactivación del ácido nucleico o la proteína dentro de la bacteria [32]. Estos, normalmente, contienen pigmentos que liberan constantemente sustancias que inhiben el proceso de corrosión. La lixiviación constante del inhibidor de corrosión, directamente incorporado a la matriz orgánica, reduce el tiempo de vida de protección del revestimiento. Por estas razones, hoy en día existe un interés especial para el desarrollo de nuevos sistemas anticorrosivos inteligentes que, además de mejorar la eficacia y eficiencia del mecanismo de protección, aumenten la vida útil de los recubrimientos. [33] [72]

Hasta el presente, el modo más efectivo para controlar la presencia del "*biofouling*" en estructuras sumergidas es, indudablemente, aplicando recubrimientos a*ntifouling* a base de biocidas que son lentamente lixiviados al agua y que generan una interfase altamente concentrada que evita la fijación de organismos. Los recubrimientos *antifouling* se consideran candidatos pragmáticos sin intervención manual, se utilizan cada vez más en una variedad de aplicaciones en las industrias médica, textil, de transporte, de construcción, militar, electrónica, de aviación y varias otras para proporcionar diferentes funcionalidades además de proteger contra la corrosión. El objetivo de los

recubrimientos *antifouling* está dirigido a mejorar la eficiencia de un sistema al reducir los tiempos de inspección, reduciendo significativamente los costos de mantenimiento y el tiempo de inactividad del equipo en muchas aplicaciones industriales. Es una clase de recubrimientos capaces de impactar en la sociedad de manera significativa. [34], [35], [36], [37].

En la década de 1950, se comenzó a utilizar el tributilestaño (TBT), un compuesto organometálico que durante aproximadamente dos décadas se encontró en un gran porcentaje de barcos alrededor del mundo [14], pero que, a pesar de representar beneficios económicos, demostró en bajas concentraciones, un impacto negativo en los organismos marinos. A modo de ejemplo, se ha demostrado que concentraciones extremadamente bajas de tributilestaño (TBT) provocan un crecimiento defectuoso de la concha en la ostra *Crassostrea gigas* (20 ng/l) e imponen el desarrollo de características masculinas en los genitales femeninos, en el buccino del perro *Nucella*sp. (1 ng/l) [73], [74]. Se han observado malformaciones en muchas otras especies y la Organización Marítima Internacional (OMI) también reporta acumulación en mamíferos y debilitamiento de las defensas inmunológicas en peces. Estos hechos forzaron el desarrollo de compuestos que contienen TBT en buques de menos de 25m de eslora; la restricción de las tasas de liberación de compuestos que contienen TBT de las pinturas y la eliminación del uso de compuestos libres de TBT en pinturas. [75]

Además, después de una Convención Internacional celebrada el 5 de octubre de 2001, las partes de la convención se prohibió la aplicación de pinturas antiincrustantes (A/F) a base de TBT a partir del 1 de enero de 2003, y la presencia de dichas pinturas en la superficie de las embarcaciones [76]. Por lo tanto, la industria de la pintura comenzó a desarrollar productos libres de TBT capaces

de reemplazar a los mismos pero que produzcan los mismos beneficios económicos y causen menos efectos nocivos para el medio ambiente. Las principales empresas de pinturas antiincrustantes (por ejemplo, International Marine Coatings, Hempel's Marine Paints, Jotun, Ameron, Chugoku Marine Paints) decidieron cumplir con el reglamento eliminando todas las pinturas basadas en TBT de su gama de productos a partir del 1 de enero de 2003. La otra parte interesados, las compañías navieras. [77]

Algunos biocidas que lo han reemplazado son compuestos a base de cobre como el tiocianato cuproso y el óxido cuproso [39], siendo este último el más utilizado en formulaciones para pinturas antiincrustantes. En investigaciones recientes se ha propuesto el uso de nanomateriales porque no solo ayudaría a reducir la concentración del biocida utilizado, sino que también evitaría efectos nocivos para otras especies marinas y la resistencia de algunos microorganismos a los antiincrustantes que ya están en el mercado. [40]

En los últimos años, las leyes y reglamentos sobre las composiciones de los materiales *antifouling* son cada vez más estrictos, la posterior toxicidad en los efectos endocrinos, inmunológicos, neurotóxicos y genéticos sobre las especies marinas por la liberación de TBT resulta de una prohibición mundial [41], [42]. Sin embargo, los recubrimientos *antifouling* que contienen agentes *antifouling* de baja toxicidad, como el óxido cuproso (Cu₂O), todavía pueden usarse.

Por otra parte, se ha demostrado que las reacciones químicas y los fenómenos de difusión son mecanismos clave en el rendimiento de los recubrimientos antifouling (A/F) a base de biocidas, y que estas pueden verse notablemente afectadas por las condiciones del agua de mar [78]. Los recubrimientos mencionados anteriormente se basan en la liberación de varios biocidas, que están unidos o, más a menudo, incrustados en una matriz orgánica formadora de película (ver Fig. 4). El

agua de mar tiene que penetrar en el recubrimiento, disolver estos biocidas y volver a difundirse en la fase a granel. Para evitar la acumulación de rutas de difusión largas y, en consecuencia, la disminución de las tasas de liberación, la matriz orgánica está diseñada para una reacción lenta con el agua de mar (y los iones de agua de mar) dentro de los poros del recubrimiento. Una vez que esta reacción ha alcanzado una cierta conversión en la interfase agua de mar-recubrimiento, se libera la fase aglomerante, controlando así el espesor de la capa empobrecida en biocida (capa lixiviada). [79], [80]



Figura 4. Esquema del comportamiento de un sistema *antifouling* a base de biocidas expuesto al agua de mar.

4.4 Cobre y Plata

Debido a las propiedades biocidas del cobre, él y sus compuestos se han utilizado durante siglos para la protección de los cascos de los barcos. A lo largo de los siglos se han cumplido dos propósitos diferentes en la protección de cascos de barcos a base de cobre. En los primeros barcos de madera, se usaba un revestimiento de cobre metálico para proteger la madera de la invasión de gusanos de barco conocidos como teredos o gusanos que perforan la madera y debilitan su

estructura. Simultáneamente, los barcos revestidos de cobre estaban protegidos del crecimiento de percebes y algas que aumentaban la resistencia por fricción del agua contra el casco y disminuían la velocidad del barco. De hecho, se afirmó que la velocidad de los barcos revestidos de cobre del almirante Nelson contribuyó a la victoria británica en Trafalgar. Los gusanos de barco no son un problema en los cascos de barcos modernos de acero, aluminio y plástico; sin embargo, el crecimiento de organismos marinos que causan la fricción es perjudicial.

Los compuestos de cobre comúnmente aprobados y utilizados en antiincrustantes para la protección de fondos de barcos son: óxido de cobre (I), tiocianato de cobre (I); cobre metálico en polvo o en escamas; cobre bronce (una aleación de cobre con estaño); naftenato de cobre; resinato de cobre (un nombre industrial para el producto de reacción de hidróxido de carbonato de cobre y colofonia); y sulfuro de cobre (I). Las pinturas antiincrustantes de hoy en día contienen típicamente del orden del 40 por ciento en peso de compuesto de cobre y son de color marrón oscuro o rojo oscuro. Se ofrecen varios productos de óxido de cobre (I) especializados para su uso en diversas aplicaciones de servicio. Además de los productos de óxido de cobre estándar del tipo que produce el color marrón o rojo tradicional, también hay disponibles productos de óxido de cobre (I) que permiten que la pintura se pigmente con otros colores. Estos últimos productos se utilizan principalmente en antiincrustantes para yates.

El cobre es ideal para usar como antiincrustante, ya que es un material natural que es un elemento esencial requerido para el crecimiento normal de todas las plantas y animales. Como tal, es un componente normal del ecosistema tanto en el suelo como en el agua, donde su presencia se debe en parte a los subproductos metabólicos de las plantas y los animales. Además, la química del cobre puede cambiar en el medio ambiente, lo que afecta su biodisponibilidad. En general, se acepta que es el ion cúprico, Cu (II), el principal responsable de la bioactividad del cobre. Por otro lado, numerosos estudios han demostrado que la mayor parte del cobre presente en ambientes marinos no está presente como ion cúprico. De hecho, la concentración de ion cúprico en las aguas naturales es un orden de magnitud menor que la concentración de cobre "disuelto" o total. La mayor parte del cobre disuelto forma complejos con compuestos orgánicos tanto en ambientes marinos como de agua dulce. Esta complejación reduce o inhibe completamente la biodisponibilidad del cobre y, por tanto, su toxicidad para los organismos marinos.

La sedimentación elimina los compuestos de cobre en partículas de la columna de agua y los introduce en los sedimentos del fondo. Un factor clave en el aspecto ambiental de los antiincrustantes a base de cobre es que la forma activa, el ion cúprico, existe solo brevemente mientras está en la superficie del recubrimiento. Durante ese tiempo cumple su deber impidiendo el asentamiento de la vida orgánica; después de lo cual, se desactiva por reacción con materia orgánica suspendida en el agua. por lo tanto, su toxicidad para los organismos marinos. La sedimentación elimina los compuestos de cobre en partículas de la columna de agua y los introduce en los sedimentos del fondo [37, 38].

4.4.1 Nano y micropartículas de cobre

Las nanopartículas pueden ser definidas como partículas cuyo diámetro es menor a 100 nm y son un heterogéneo grupo de materiales con diferentes características y propiedades fisicoquímicas. Dada la definición anterior, el tamaño es decisivo para muchas de sus propiedades, incluyendo su reactividad superficial y toxicidad. Partículas más pequeñas tienen una mayor relación áreavolumen. Esta propiedad puede afectar su toxicidad, modificando la manera en que las células las captan o la manera en que estas se corroen [47,48]. Las partículas de cobre tanto de tamaño nanométrico como micrométrico están compuestas de un recubrimiento estratificado formado por un núcleo de cobre envuelto por dos capas de óxido de cobre, una interior de Cu_2O y otra exterior CuO (Figura 5) [45,48]. En algunos casos las partículas de cobre pueden estar envueltas exclusivamente de CuO o Cu2O, dependiendo de su síntesis e historial pasado [49].



Figura 5.Composición interna y superficial de una partícula de cobre. [48]

4.4.2 Partículas de cobre soportadas en sílice

El nombre de sílice contempla un gran número de productos con fórmula general SiO_2 o SiO_2 . xH_2 , pudiendo tener una estructura cristalina u amorfa. Dependiendo de su aplicación, sus características deseables son la porosidad, superficie activa, dureza, tamaño de partícula y comportamiento reológico [55]. Las nanopartículas metálicas son sintetizadas en forma pura o como compósitos formados por el metal y una matriz. Las esferas de sílice son un substrato conveniente para la deposición de metales, debido a su gran resistencia química y gran superficie activa. Nanopartículas metálicas pueden obtener mejoras en su estabilidad química y dispersión, a través de la deposición sobre sílice [56].

El posible mecanismo de formación de las nanopartículas de cobre sobre las partículas de óxido de silicio, utilizando una base débil se puede ver en el esquema de la Figura 6. La base ayuda a desprotonar la superficie de la sílice, para producir un ataque electrofílico posterior de los iones
cúpricos disueltos para formar el nanocompuesto. Se encontró que los nanocompuestos sintetizados por esta metodología tienen mejores propiedades antimicrobiales que los compuestos que son fabricados sin la adición de la base débil. [51, 52].



Figura 6. Esquema de la formación de nanopartículas de cobre sobre partículas de sílice cristalina. El estado de oxidación de estas partículas de cobre no fue establecido con claridad.

[51]

4.4.3 Plata

Los antimicrobianos son sustancias naturales o sintéticas, orgánicas o inorgánicas, que inhiben el crecimiento de los microorganismos (bacterias y hongos y levaduras, virus, protozoos). Su eficacia depende de parámetros como su concentración, tipo de microorganismo y de sustrato además de temperatura, pH, humedad y niveles de oxígeno. Para ser eficaces, los iones de plata deben interaccionar con el microorganismo y penetrar en él. La plata se introduce en el interior de la

célula a través de unos transportadores de metales presentes en su membrana compitiendo con ellos por los lugares de captación.

Los iones de plata actúan interfiriendo en la permeabilidad gaseosa de la membrana (respiración celular) y una vez en el interior de la célula, alteran su sistema enzimático, inhibiendo su metabolismo y producción de energía y modificando su material genético. El resultado es que el microorganismo pierde rápidamente toda capacidad de crecer y reproducirse. De esta manera se evita el desarrollo de microorganismos patógenos como '*Salmonella*', '*Legionella*', '*Escherichia coli*' y '*Staphylococcus aureus*', entre otros. [87]

Una de las virtudes de la plata es que constituye un antimicrobiano de amplio espectro. La plata iónica destruye las bacterias, hongos, virus y protozoos, aunque es menos activa frente a microorganismos más resistentes, como las esporas. Además, los estudios revelan que es muy poco probable que los microorganismos desarrollen algún tipo de resistencia al tratamiento. Son ecológicos, permanentes y no contaminantes. Los iones de plata quedan atrapados en un sustrato matriz o film protector desde donde actúan. A diferencia de otros productos desinfectantes químicos, su actividad es continua y duradera, no eliminándose a través de la limpieza del producto tratado. Además, su efecto es limpio e inocuo para otros seres vivos. No tienen efectos tóxicos en las células humanas 'in vivo' [87]. Por otra parte, Las nanopartículas de plata (AgNP) tienen una mayor afinidad hacia la membrana celular microbiana que muchas otras nanopartículas metálicas, aunque el ion de plata posee actividad antimicrobiana, se desactiva fácilmente al precipitarse como cloruro de plata en el ambiente marino. Las nanopartículas de plata actúan como una mejor alternativa para la plata iónica y la nanoplata es menos tóxica para los animales superiores [81].

Un ejemplo menos costoso de agente antimicrobiano basado en metales es el de las nanopartículas de cobre. En general, las NP de CuO son más estables que las NP de Ag^0 y Cu^0 , que son sensibles al O₂ ya la luz solar. Incluso para las NP de cobre y óxido de cobre, el mecanismo de su acción biocida se ha relacionado con la inducción de estrés oxidativo, el desmontaje de virus o membranas bacterianas y degradación del ADN. Según algunas investigaciones, las NP de Cu y las NP de CuO ejercen una acción diferente sobre los microbios. En particular, las NP de Cu son más propensas a interactuar con la membrana de las bacterias, comprometiendo su integridad. Por otro lado, las NP de CuO tienden a penetrar la membrana de las bacterias dependiendo de la forma de la NP y luego la liberación de iones de cobre dentro de la célula permite la generación de compuestos tóxicos para los microbios [51].

4.5 Diatomeas

En la actualidad, muchas matrices minerales naturales se han utilizado activamente como sustratos de soporte para nanopartículas metálicas, por ejemplo, nanopartículas de plata, en la producción de nanocompuestos con propiedades químicas y biológicas específicas. El interés por las matrices minerales surge del hecho que, en el caso de la síntesis convencional de nanopartículas metálicas en forma de soluciones coloidales, se revelan problemas como la inestabilidad de las nanopartículas y su posterior aglomeración [52], [53]. Además, los minerales naturales como portadores de nanopartículas metálicas no son tóxicos y son respetuosos con el medio ambiente [53], [54].

La tierra de diatomeas (DE) es un compuesto mineral natural hecho de fosilizadas diatomeas y consiste principalmente en dióxido de silicio amorfo. Hay muchas especies de diatomeas con una variedad de morfologías inusuales y tamaños en el rango de menos de una micra a más de un

38

milímetro [81], [82]. DE ha atraído considerable atención debido a su estructura porosa, baja densidad, partículas finas, inercia química, y rugosidad superficial significativa. El bajo costo, la abundancia, la fácil disponibilidad, la excelente biocompatibilidad, la no toxicidad, la estabilidad térmica y la inercia química hacen de la tierra de diatomeas un material intrigante para varias aplicaciones que incluyen los recubrimientos. Debido a estas propiedades las tierras diatomeas extienden los pigmentos primarios, agrega volumen y fuerza, y mejora la adhesión del recubrimiento [59], [60], [61].

El uso de matrices minerales naturales, en este caso, las diatomeas como portadores de nanopartículas puede ser prometedor desde el punto de vista medioambiental y económico. Las aplicaciones prácticas de tales compuestos pueden ser varias. Los compuestos a base de sílice se utilizan como adsorbente para purificar agua de iones de mercurio [55], en sistemas catalíticos [56] y como biopelículas antibacterianas [57]. La tierra de diatomeas recubierta con nanopartículas se utiliza para el tratamiento antimicrobiano del agua y estudios demostraron que los compuestos que contienen nanopartículas metálicas en diatomeas poseen propiedades antibacterianas activas [22], [23] [58].

4.6 Aspectos generales sobre recubrimientos.

4.6.1 Recubrimiento o pintura

Se puede definir una pintura o recubrimiento como una composición líquida coloreada que al ser aplicada sobre una superficie se adhiere firmemente formando al cabo de un tiempo una película continua de cualidades protectoras. El uso de recubrimientos orgánicos como pinturas es una manera efectiva de protección contra la corrosión, dado que forman una barrera física entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo. Las pinturas cumplen con una amplia gama de servicios y funciones, las cuales dependen directamente de la cantidad y tipo de componentes que se seleccionan en el diseño de su formulación [88].

4.6.2 Elementos que conforman una pintura

En la industria de la pintura se pueden encontrar 5 grupos de elementos que la conforman, no siendo todos de orden obligatorio, estos son: Pigmentos, Cargas, Resinas, Solventes y Aditivos. A continuación, una breve descripción de cada uno.

4.6.2.1 Pigmentos

Corresponden a sustancias opacas e insolubles utilizadas para aportar color, poder cubriente a la pintura y brillo. Contribuyen también de cierta forma a aumentar propiedades mecánicas como dureza y resistencia a la abrasión. Pueden ser de tipo natural o sintético y a su vez, orgánicos o inorgánicos. Los de tipo orgánico cumplen generalmente una función colorante, mientras que los inorgánicos posen propiedades anticorrosivas. En función de las características que se quieran en el recubrimiento a obtener se realiza la correcta elección de estos [89].

4.6.2.2 Cargas

Son de naturaleza inorgánica en general y aportan cuerpo, materia sólida, dan estructura, viscosidad y reología; pueden mejorar la dureza de la pintura y el rendimiento de los pigmentos. También aportan con propiedades anticorrosivas y permiten disminuir el nivel de absorción de aceites. Algunos ejemplos de cargas son: Sulfato de bario (elevada dureza, baja absorción de aceites) Carbonato de calcio (bajo costo, resistencia buena al exterior, buena opacidad en seco), caolín, talco, mica, etc. [89].

4.6.2.3 Resina (o ligante)

Ofrece un medio para mantener unidos al resto de los componentes involucrados en la formulación de la pintura una vez seca. Es el componente de mayor relevancia en aportar las características al producto final. Aporta a la pintura principalmente brillo, tiempos de secado, resistencia a la intemperie, resistencia al agua, resistencia al roce, y resistencia a productos químicos. Las resinas más usadas son: resinas alquídicas, resinas acrílicas termoplásticas, resinas amínicas, PU, resinas epoxi, caucho clorado, resinas de silicona y silicatos. Cada una de estas presenta variaciones diversas que pueden modificar de forma abrupta a las propiedades de la pintura que constituyen [88, 89].

4.6.2.4 Solventes

Los solventes tienen la función de disolver los demás elementos presentes en la formulación de la pintura con el fin de dar una consistencia apta para el tipo de aplicación, ajustando la reología según el método de aplicación elegido. El conjunto formado por el solvente más los elementos disueltos en esta (pigmentos, aditivos, cargas o resinas), recibe el nombre de vehículo. Luego de la aplicación de la pintura el solvente se evapora, por ende, tiene una influencia directa en el tiempo de secado. Debido a esto es común el uso de componentes que presentan alta volatilidad en el medio donde se efectuara la aplicación. Los solventes más utilizados en la formulación de pinturas son: agua, alcoholes y glicoles, éteres y ésteres, cetonas, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, naftas y disolventes clorados. Se debe tener en cuenta la peligrosidad en la manipulación de los solventes [89].

4.6.2.5 Aditivos

Productos que conforman cantidades pequeñas en la formulación (<2% en masa de la pintura húmeda) pero aportan características únicas con respecto a los elementos anteriores. Los aditivos humectantes ayudan a mojar los pigmentos y cargas estabilizando el sistema; los aditivos dispersantes distribuyen de forma pareja los sólidos en la formulación, eliminando la formación de grumos durante el secado de la pintura. A su vez existen aditivos antiespumantes, antisedimentantes, agentes reológicos y espesantes para facilitar la aplicación de la pintura [88].

4.6.3 Parámetros de Formulación

En cualquier formulación existe una relación entre pigmento y resina, que puede expresarse en distintas formas. La relación puede ser en peso o en volumen o puede expresase en forma de concentración de uno de los elementos sobre el total de la formulación. Así mismo, estas relaciones se pueden expresar en referencia a la pintura líquida o el film seco. Cada una de estas posibilidades permite tener una idea de cómo será el producto formulado. Normalmente se determinan dos relaciones, pigmento/resina y concentración de pigmento en volumen (PVC). La relación PVC (por sus siglas en ingles *pigment volumen concentration*), nos da una información importante sobre la composición física del film seco. La concentración de pigmento expresada en volumen calculada sobre el total del film seco se puede establecer en porcentaje mediante la fórmula:

$$PVC = \frac{Volumen \ de \ solidos}{Volumen \ de \ solidos + Volumen \ de \ resina} x \ 100\%$$

Ecuación 1. Ecuación del PVC

En la Figura 7 se ilustra la morfología del film seco en función del PVC, en el siguiente esquema se supone todas las partículas de pigmento son de la misma medida y de forma esférica. En el caso

donde el PCV es igual a cero, se observa que solo existe una película de resina, mientras que en un PVC igual a 100%, solo hay pigmento, en el caso D la resina es la justa para mantener unidas las partículas de pigmento, en C la resina ha llenado los espacios ocupados inicialmente por el aire y en B existe un excedente de resina que esta sobrante [89, 90].



Figura 7. Morfología del film en función del PVC. [89]

Cada visión conlleva a una serie de características de la pintura que se esquematiza en la Figura 8, a nivel organoléptico, el punto E de la Figura 7 la principal característica del recubrimiento sería un alto poder cubriente, el cual implica la capacidad de cubrir las imperfecciones del sustrato en con determinado espesor, pero con un tizado al momento de estar en contacto con otro sustrato o manipulación, esto se refleja como una superficie polvorienta, C es una película cohesionada, ya que se han llenado todos los intersticios del recubrimiento, en cuanto a brillo puede ser entre una sensación mate o satinada) y B, además de cohesionada, tendrá brillo debido a su exceso de resina que forma una superficie uniforme capas de reflejar la luz. [89]

El parámetro de PVC es ampliamente utilizado en el rubro de las pinturas, dependiendo de su valor se pueden tener especulaciones de su desempeño en condiciones establecidas de operación. En el caso de los imprimantes el mejor desempeño se observa cuando se logra una película con comportamiento membrana, con capacidad de ser permeable al vapor de agua para evitar a formación de ampollas con almacenamiento de electrolitos, pero a su vez con la capacidad de ser impermeable a los agentes externos. Los mejores valores obtenidos de PVC para un imprimante se encuentran entre un 30 y 40% según el tipo de ligante y pigmento utilizado. [90]

Una vez calculado el valor del PVC del recubrimiento es muy importante determinar el valor optimo, esto se logra por medio de la relación λ (λ =PVC/CPVC), la cual se determina por medio de la concentración critica volumétrica de pigmento (CPVC), dicha relación se puede identificar como el punto D de la Figura 7, y que justo coincide con el punto de inflexión (línea punteada) de varias propiedades señaladas en la Figura 8. [90]



Figura 8. Efecto del PVC en las propiedades de la película. [90]

El CPVC varía en función del grado de dispersión del sistema pigmentario, cuando aumenta el grado de dispersión aumenta también el valor del CPVC debido a que el volumen de intersticios es menor.

4.6.4 Índice de Absorción de Aceite, ASTM D1483 (Método de prueba para la absorción de aceite de pigmentos por el método de Gardner-Coleman)

La absorción de aceite se define como la cantidad de aceite de linaza necesario para empastar 100 g de pigmento hasta producir una pasta consistente. El índice de absorción de aceite es una propiedad fundamental del pigmento, nos proporciona una idea de la facilidad de dispersión y de la cantidad de pigmento que podemos utilizar en la formulación de la pintura. Está íntimamente relacionado con la superficie específica. Cuanto más baja sea la absorción de aceite más fácil será la dispersión y se puede formular con más pigmento (mayor relación pigmento/vehículo o resina). A mayor absorción tendremos mayor viscosidad. [92]

El método Gardner-Coleman para la determinación del índice de absorción de aceites involucra tanto la absorción de aceite por parte de las partículas como aquel que se ubica entre los espacios existentes entre ellas. Esta capa de aceite actúa separando las partículas de pigmento. La cantidad mínima de resina a utilizar viene determinada por la absorción del aceite por parte del pigmento, de esta manera será necesario utilizar la cantidad suficiente para asegurar el recubrimiento total de las partículas dispersadas. La absorción del aceite varía mucho según el tipo de pigmento con el que estemos trabajando [92].

4.7 Instrumentación

En este capítulo se presentan las técnicas de ensayo más relevantes que se utilizaron en este trabajo, a fin de caracterizar las diatomeas modificadas superficialmente y las formulaciones.

4.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este microscopio permite la exploración de la superficie de un material punto por punto, generando imágenes "tridimensionales" del objeto. Se basa en un haz incidente de electrones que son acelerados desde un filamento incandescente dentro del microscopio y aplicados sobre el material de estudio, generando de esta forma electrones secundarios, retrodispersados y Auger. El microscopio posee detectores que captan los electrones secundarios, midiendo su energía y transformando ésta en imágenes e información sobre las fases presentes. A su vez, un detector de energía dispersiva (EDS) permite colectar los rayos X generados por la muestra y realizar un análisis químico de los elementos presentes [91]. En la Figura 9 se muestra la imagen de un equipo SEM equipado con EDS.



Figura 9. Microscopio Electrónico de Barrido.

4.7.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Este microscopio permite la obtención de imágenes amplificadas consiguiendo aumentos de 100.000 X. Consiste en un haz de electrones que impactan el objeto de estudio generando señales. Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. Las muestras a analizar, deben cortarse en capas finas de no más de un par de miles de angstroms [35]. En la Figura 10 se muestra una imagen de un equipo TEM.



Figura 10. Microscopio Electrónico de Transmisión.

4.7.3 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Este ensayo entrega un espectro de reflexión de las bandas de grupos funcionales de sustancias orgánicas e Inorgánicas y con ello permite una identificación de estos. Los grupos funcionales absorben la radiación infrarroja provocando la excitación de sus distintos modos vibracionales lo que genera señales que permiten deducir la naturaleza química de la sustancia en estudio. Sólo las vibraciones que producen un cambio en el momento dipolar se pueden observar como señales en el espectro IR. Se muestra una imagen de un Espectrómetro FT-IR tipo en la Figura 11.



Figura 11. Espectrómetro FT-IR

4.7.4 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo explicar la adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una técnica de análisis importante para la medición del área superficial específica de los materiales. La teoría BET se aplica a los sistemas de adsorción multicapa y generalmente utiliza gases de prueba que no reaccionan químicamente con las superficies del material como adsorbatos para cuantificar el área superficial específica. El nitrógeno es el adsorbato gaseoso más utilizado para el sondeo de superficies mediante métodos BET. Por esta razón, el análisis BET estándar se realiza con mayor frecuencia a la temperatura de ebullición de N₂ (77 K). También se utilizan adsorbatos de sondeo adicionales, aunque con menor frecuencia, lo que permite la medición del área de superficie a diferentes temperaturas y escalas de medición. Estos han incluido argón, dióxido de carbono y agua. El área de superficie específica es una propiedad dependiente de la escala, sin un valor verdadero único de área de superficie específica definible y, por lo tanto, las cantidades de área de superficie específica determinadas mediante la teoría BET pueden depender de la molécula de adsorbato utilizada y su sección transversal de adsorción. [93]

4.7.5 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se produce al hacer interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, en una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (manteniendo la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Según sea el ordenamiento de los átomos en el sistema cristalino del material, las posiciones de refuerzo de intensidad o de extinción quedarán matemáticamente definidas en el diagrama de difracción y serán recogidas por una placa fotográfica, permitiendo de esta forma la determinación de los compuestos existentes en el material. Es posible obtener un difractograma a partir de este ensayo, el cual se puede analizar y procesas mediante softwares especializados como *X'Pert HighScore*. [53]

4.7.6 Espectroscopía de Absorción Atómica

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica de análisis instrumental para el análisis rápido de metales traza. Se basa en la absorción de luz de longitud de onda específica del elemento por parte de los átomos en estado fundamental en la llama o en el horno de grafito electrotérmico [54]. En la figura 12 se muestra un espectrofotómetro de absorción atómica.



Figura 12. Espectrofotómetro de absorción atómica

4.7.7 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS)

Es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. [94]

La espectroscopia UV-VIS se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados [94]. En la figura 13 se muestra un espectrofotómetro UV-VIS.



Figura 13. Espectrofotómetro UV-VIS

4.7.8 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Técnica electroquímica en la cual se aplica una señal de corriente alterna al sistema, específicamente al electrodo de trabajo, y se analiza la respuesta electroquímica que responde a dicha perturbación, normalmente se aplica una pequeña señal de voltaje y se mide una corriente,

permitiendo el estudio de los procesos de electrodo y transferencia de masa. Por otro lado, es muy utilizada ya que proporciona buenos resultados en cuanto a la resistencia a la corrosión de los metales, además de los fenómenos involucrados, formación de productos de corrosión, etc. De este modo, el EIS permite estudiar el comportamiento de la interfase metal-solución, brindando una vista general de los fenómenos que ocurren en el sistema. Para analizarlo se realiza una analogía con un circuito eléctrico, en donde la resistencia (R) se encuentra relacionada con la resistencia del electrolito y de las capas superficiales de los productos de corrosión, Rt es la resistencia de transferencia de carga (resistencia a la transferencia de electrones) y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión. Las representaciones más usadas de frecuencia de un sistema lineal son:

-Diagrama de Nyquist

-Diagrama de Bode

4.7.9 Cámara de Intemperismo acelerado

La cámara de ensayo de intemperismo acelerado QUV/spray (Norma ASTM D-5894) simula condiciones cíclicas agresivas de humedad, temperatura, radiación ultravioleta, y lluvia. Permite reproducir en unos días o semanas el daño que ocurre durante meses o años de exposición al ambiente de materiales [39,40]. Esta cámara somete a las placas pintadas a ciclos alternados de radiación ultravioleta y humedad a temperaturas elevadas simulando de esta forma los efectos de luz solar junto con humedad de condensación y rociado con agua. Luego del ensayo se puede ver qué tan afectado se mostró la película notando cambios de coloración, pérdida de brillo, oxidación, etc. En la Figura 14 se muestra una representación de la cámara utilizada.



Figura 14. Cámara de Intemperismo acelerado QUV/Spray

4.8 Caracterización de recubrimientos

4.8.1 Medición de espesor de película seca

Es probablemente la medida más crítica en la industria de los revestimientos. Ofrece importante información en cuanto a la vida prevista del sustrato, la idoneidad del producto a la finalidad esperada y su aspecto, además de asegurar el cumplimiento de Normas Internacionales. Existen medidores de tipo mecánico, destructivo y digital, siendo estos últimos unos de los más utilizados actualmente por ser simples y precisos. En la Figura 15 se muestra un ejemplo de estos medidores digitales. Este ensayo se rige por la norma ASTM B499 "Método de prueba estándar para la medición de espesores de recubrimiento por método magnético: recubrimientos no magnéticos en metales de base magnética" **[42].**



Figura 15. Medidor de espesor seco de revestimientos

4.8.2 Ensayo de Abrasión

El ensayo de abrasión Taber es un método utilizado para determinar la capacidad de un material para soportar desgaste. Utiliza dos ruedas abrasivas en las que el material en evaluación es colocado sobre una plataforma rotatoria y gira durante un tiempo y carga determinadas, permitiendo conocer principalmente el índice de desgaste del material. Es importante en la evaluación de materiales recubiertos dado que el desgaste en estos produce una exposición del material base al medio ambiente y producirá una falla prematura debido a la corrosión. Se rige por la norma ASTM D-4060 "Método de prueba estándar para la resistencia a la abrasión de recubrimientos orgánicos por Abrasador Taber" [43]. Se puede observar una representación de la máquina utilizada en la Figura 16, donde aparece una probeta lista para ser ensayada.



Figura 16. Máquina para ensayo de abrasión Taber

4.8.3 Ensayo de Adherencia

El ensayo de adherencia por tracción evalúa la adhesión de un revestimiento determinando la mayor fuerza de tensión por tracción que puede soportar antes de separarse [45]. Se rige por la norma ASTM D4541 "Método de prueba estándar para la resistencia al desprendimiento de recubrimientos mediante el uso de probadores portátiles de adherencia" [46]. Este ensayo consiste en la adherencia de una sufridera (o dolly) en la superficie del recubrimiento mediante un pegamento, al cual se le debe dar tiempo para su curado. Luego, se extrae el exceso de pegamento con una herramienta de corte para aislar la prueba. Mediante un dispositivo que puede ser manual o automático se ejerce una carga de extracción normal a la superficie, la cual va en aumento y se monitorea de formar gradual hasta que el dolly se desprende de la superficie, determinando de esta forma el valor de rotura de la capa o resistencia al desprendimiento (en psi o MPa). Posterior al

ensayo se reportan las variables que influyen en este resultado y de manera visual la naturaleza de la fractura que ocurrió, la cual puede ser de tres tipos:

- **Fractura Cohesiva:** cuando la fractura tiene lugar en una capa del recubrimiento (mismo recubrimiento en la cara del Dolly y superficie recubierta)
- **Fractura Adhesiva:** cuando la fractura ocurre en la zona de contacto entre capas (recubrimiento en la cara del Dolly no es igual al recubrimiento de la superficie).
- Falla de cohesión o pegamento: Cuando se observa separación visible del propio adhesivo en el recubrimiento o Dolly (no se ve recubrimiento en el Dolly). Ocurre en general cuando el pegamento no se mezcla de forma correcta o la superficie recubierta no se prepara adecuadamente.

En la Figura 17 se muestra una representación de estos tipos de fracturas o fallas, los cuales se deben reportar con el correspondiente porcentaje de falla observado.



Figura 17. Tipos de fractura del ensayo de adherencia

En la Figura 18 se muestra el dispositivo Positest AT utilizado con sus correspondientes accesorios.



Figura 18. Dispositivo de ensayo de Adherencia Positest

4.8.4 Ensayo de Flexibilidad

Llamado también Ensayo de Doblado, permite determinar las propiedades de elasticidad, adherencia y alargamiento de revestimientos sobre sustratos metálicos los que permiten, a su vez, evaluar resistencia al cuarteamiento, agrietamiento y/o desprendimiento de este. Consiste en un bastidor con una palanca de flexión que posee rodillos intercambiables de diferentes diámetros. Las placas a ensayar se fijan al bastidor logrando que estas se doblen perfecta y regularmente mostrando algún tipo de daño en su superficie. Este ensayo se rige por la norma ASTM D522-93a "Métodos de prueba estándar para la prueba de flexión de mandril de recubrimientos orgánicos adheridos" [47]. Una imagen de una máquina de doblado cilíndrico con sus rodillos puede verse en la Figura 19.



Figura 19. Comprobador de flexión con mandril cilíndrico

5. METODOLOGÍA

Para el cumplimiento de los objetivos de este proyecto de investigación, se aplicaron diferentes metodologías, que incluyeron variadas etapas de trabajo de laboratorio, análisis de resultados y repetición de experimentos. La matriz experimental del presente proyecto se dividió en 2 fases: Inicialmente se preparó el aditivo *antifouling*, seguido de su caracterización. Posterior a esto se formularon los recubrimientos y finalmente estos se evaluaron mediante ensayos de campo, pruebas mecánicas y propiedades de película (Ver figura 20). Las etapas antes mencionadas implicaron un trabajo multidisciplinario, llevándose a cabo en diversos laboratorios del Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), tales como, el Laboratorio de Polímeros y Materiales Híbridos, Laboratorio de Corrosión y Procesos Electroquímicos, Laboratorio de Pulvimetalurgia y el Laboratorio de Mecánica. Las metodologías y etapas antes mencionadas se describen a continuación con mayor detalle.



Figura 20. Resumen de la metodología aplicada en el proyecto de investigación.

5.1 Reactivos

Sulfato de Cobre pentahidratado (99.8 %, Merck), Nitrato de plata (99.8 %, Merck), Ácido sulfúrico (95 %, Merck), Nanopartículas de Óxido de Cobre (40 nm) y agua destilada, Ácido Ascórbico (Merck) y Citrato de Sodio (Merck) (Laboratorio de materiales híbridos).

Diatomea Natural (DN): la diatomea natural utilizada como materia prima y que se utilizará como aditivo en los recubrimientos es la diatomea natural extraída en Chile, comprada a la empresa Diatomeas Chile, con las siguientes características de composición químicas y físicas (Ver tabla 1).

Compuestos	Composición %
SiO_2	96,40
Al ₂ O ₃	0,40

 Tabla 1. Composición química de las diatomeas. Fuente: Diatomeas Chile.

Fe ₂ O ₃	0,21
MgO	0,09
Na ₂ O	0,07
CaO	0,26
K_2O	0,07
TiO_2	0,72
PPC	2,5

5.2 Paso 1: Preparación del aditivo antifouling

En la figura 19 se muestra los procedimientos para la preparación del aditivo a*ntifouling*, iniciamos con la modificación de la diatomea natural para generar sitios activos y variación de parámetros para soportar la carga iónica. Posteriormente se soportó la carga iónica y las nanopartículas metálicas en la diatomea. Finalmente se escalaron los aditivos.



Figura 21. Proceso de preparación del aditivo.

5.3 Lavado y Activación Superficial de las diatomeas

- 1. En un vaso precipitado se contactaron 5g de diatomea y 20ml de ácido clorhídrico (0.5 M).
- La solución se calentó a 80°C hasta ebullición durante 2 horas, pasado el tiempo la solución se dejó decantar y enfriar.
- Una vez enfriado se lavó con abundante agua destilada para eliminar el exceso de ácido (hasta obtener un pH neutro).
- La solución se centrifugó a 9000 rpm por 15 min. El sólido se secó en una estufa a 60°C por 24horas. Pasado el tiempo, las diatomeas activadas se analizaron por medio de FTIR y Área Bet.



Figura 22. Procedimiento de la activación de las diatomeas

5.4 Saturación de Diatomeas con Iones de Cobre y Plata (Estudio de Intercambio de Agentes Antimicrobianos)

Para los ensayos de saturación de diatomeas se consideró el efecto de dos variables para lograr la mayor capacidad de intercambio por parte de los iones plata y cobre. Para esto se evaluó la capacidad de intercambio, variando el contenido de diatomeas y la concentración de iones cobre y plata. Para estos parámetros se procedió de la siguiente manera:

- Se contacto cierta cantidad de diatomea con una cantidad de solución de plata, a partir de nitrato de plata (AgNO₃, 99,8%) y para cobre, a partir sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O, 99,8%) manteniendo de forma constante una agitación durante 24 h a 200 rpm. Para los estudios de variación de los gramos de diatomeas (ver tabla 2 y Figura 23) y la variación en la concentración de iones (Ver tabla 3 y Figura 24).
- Al cabo del tiempo determinado en cada ensayo, las muestras se centrifugaron a (9000 rpm) por 15 min y se almacenaron las soluciones para ser analizadas mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).
- Los sólidos resultantes de las diatomeas saturadas se colocaron en una estufa a 60 °C por 24 horas.
- 4. Estando secos dichos sólidos se almacenaron en recipientes herméticos para ser analizados por FT-IR, para esto se tomó una pequeña muestra y se colocó cuidadosamente en el prisma del equipo, aplicando una fuerza de 20 y se leyó el espectro infrarrojo en el monitor.



Figura 23. Procedimiento de la variación de la cantidad de diatomea.



Figura 24. Procedimiento de la variación de la concentración de iones

Plata				
ID	Concentració n (ppm)	Diatomea (g)	Volumen (mL)	Tiempo (h)
DAg01	13500	0,1	15,0	24,0
DAg025	13500	0,25	15,0	24,0
DAg05	13500	0,5	15,0	24,0
DAg075	13500	0,75	15,0	24,0
DAg1	13500	1,0	15,0	24,0
DAg2	13500	2,0	15,0	24,0
		Cobre		
DCu01	13500	0,1	15,0	24,0
DCu025	13500	0,25	15,0	24,0
DCu05	13500	0,5	15,0	24,0
DCu075	13500	0,75	15,0	24,0
DCu1	13500	1,0	15,0	24,0
DCu2	13500	2,0	15,0	24,0

Tabla 2. Composición química de las diatomeas. Fuente: Diatomeas Chile.

Tabla 3. Parámetros de ensayos, variación de la concentración de plata y cobre.

Plata				
	Concentración			
ID	(ppm)	Diatomea (g)	Volumen (mL)	Tiempo (h)
DAg5	5000	2,0	15,0	24,0
DAg 10	10000	2,0	15,0	24,0

DAg15	15000	2,0	15,0	24,0
DAg20	20000	2,0	15,0	24,0
DAg30	30000	2,0	15,0	24,0
DAg40	40000	2,0	15,0	24,0
DAg50	50000	2,0	15,0	24,0
DAg80	80000	2,0	15,0	24,0
DAg100	100000	2,0	15,0	24,0
		Cobre		
DCu5	5000	2,0	15,0	24,0
DCu10	10000	2,0	15,0	24,0
DCu15	15000	2,0	15,0	24,0
DCu20	20000	2,0	15,0	24,0
DCu30	30000	2,0	15,0	24,0
DCu40	40000	2,0	15,0	24,0
DCu50	50000	2,0	15,0	24,0

5.5 Saturación de Diatomea Natural con Carga Iónica Saturada y Nanopartículas de

Óxido de Cobre (CuO)

Una vez fijos los parámetros para lograr la mayor capacidad de intercambio iónico se procedió de la siguiente manera:

5.5.1 Diatomea Saturada Cu²⁺

Se contactó 2 gramos de diatomea, previamente seca, con 15 mL de solución del ion Cu^{2+} , a partir de CuSO₄.5H₂O, con una concentración de 50000 ppm. La solución se agitó a 200 rpm por 24 horas. Posteriormente a esto, se separó la diatomea de la solución por centrifugación. La diatomea se secó a 60 °C por 24 horas, y finalmente se maceró hasta eliminar todos los grumos.

5.5.2 Diatomea Saturada Ag⁺

Se procedió de igual forma que en el punto 8.2.3.1. Aquí la concentración del ion Ag⁺ fue de 54000 ppm, a partir de AgNO₃.

Para la reducción de sales de cobre a nanopartículas y estas a su vez ser soportadas sobre la diatomea, se optó por el siguiente procedimiento (Figura 25):

- 1. Se tomó 3 g de diatomea saturada con Cu^{2+} y se le adicionó 30 ml de agua para dispersarla.
- A esta dispersión se le añadió 5 ml de Ácido Ascórbico 0.2 M, el cual se utilizó como reductor y estabilizador de las nanopartículas.
- Esta mezcla heterogénea se expuso a una lámpara UV-Vis de 365nm por un periodo de 6 horas.
- Se usó como control, una dispersión de diatomea saturada con Cu²⁺ sin la utilización del agente reductor y se hizo seguimiento a un cambio de color de beige a rojizo.

Para la reducción de la diatomea saturada con plata:

- 1. Se tomó 3 g de diatomea saturada con Ag^+ y se le adicionó 30 mL de agua para dispersarla.
- A esta dispersión se le añadió 5 mL de Citrato de sodio 0.1 M, el cual se utilizó como reductor y estabilizador de las nanopartículas.
- Esta mezcla heterogénea se expuso a una lámpara UV-Vis de 365nm por un periodo de 5 horas.

 Se usó como control, una dispersión de diatomea saturada con Ag⁺ sin la utilización del agente reductor y se hizo seguimiento a un cambio de color de beige a negro.



Figura 25. Procedimiento de la reducción de las diatomeas saturadas con Cu2+ y Ag+ Las diatomeas con cobre y plata reducidos se analizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de Rayos X y UV-Vis.

5.6 Caracterización del Aditivo Antifouling

A continuación (Figura 26), se describen las técnicas de caracterización y sus propiedades que se utilizaron para la evaluación del aditivo *antifouling*.



Figura 26. Técnicas de caracterización y sus propiedades, utilizadas para evaluar el aditivo.

5.7 FORMULACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

5.7.1 Selección del porcentaje de diatomeas aplicado

Para la formulación se consideraron dos tipos recubrimientos base agua a evaluar; esmalte y látex. En estos recubrimientos se evaluó la adición de concentración de 2,5% de diatomeas naturales, diatomeas soportadas en cobre y diatomeas saturadas con cobre más nanopartículas de CuO y se compararon con los blancos respectivos (la concentración de aditivo fue seleccionada teniendo en cuenta un estudio anteriormente realizado por el grupo GINA, donde se demostró que al aditivar al 2,5% los recubrimientos presentan los mejores comportamientos mecánicos) además los recubrimientos se realizaron por duplicado, unos con molienda y otros sin molienda. La molienda se realizó con el fin de obtener una pasta con un grado de finura determinado, que nos garantizara que el producto final no tuviera partículas sólidas de espesor grueso, lo que generaría una imperfección en el acabado final. La nomenclatura para identificar las probetas se muestra en la Tabla 4.

]	LATEX	ESMAI	LTE
BLANCO I L-D(CM): LATEX+DIATOMEAS	ATEX: B-L L-D(SM): LATEX+DIATOMEAS	BLANCO ESM E-D(CM): ESMALTE+DIATOMEAS	ALTE: B-E E-D(SM): ESMALTE +DIATOMEAS SIN
CON MOLIENDA L-DCu ²⁺ (CM): LATEX +DIATOMEAS Cu ²⁺ CON MOLIENDA	SIN MOLIENDA L-DCu ²⁺ (SM): LATEX +DIATOMEAS Cu ²⁺ SIN MOLIENDA	CON MOLIENDA E-DCu ²⁺ (CM): ESMALTE+DIATOMEAS Cu ²⁺ CON MOLIENDA	MOLIENDA E-DCu ²⁺ (SM): ESMALTE +DIATOMEAS Cu ²⁺ SIN MOLIENDA
L-DCu ²⁺ /NPsCuO (CM): LATEX+DIATOMEAS Cu ²⁺ /NPs CuO CON MOLIENDA	L-DCu ²⁺ /NPsCuO (SM): LATEX+DIATOMEAS Cu ²⁺ /NPs CuO SIN MOLIENDA	E-DCu ²⁺ /NPsCuO (CM): ESMALTE +DIATOMEAS Cu ²⁺ /NPs CuO CON MOLIENDA	E-DCu ²⁺ /NPsCuO (SM): ESMALTE +DIATOWEAS Cu ²⁺ /NPs CuO SIN MOLIENDA

 Tabla 4. Nomenclatura de los recubrimientos

5.7.2 Formulación

La formulación se realizó considerando los factores de PVC, CPVC y λ , los cuales son determinantes en las propiedades a nivel general de la pintura, es decir, la relación entre el sistema pigmentario formado por pigmentos cubrientes y cargas y el ligante o resina es un factor del que dependen directamente todas las características de la pintura, como el brillo, la textura, el color, la

admisión de pastas colorantes, la opacidad o poder cubriente tanto en seco como en húmedo, la permeabilidad, la resistencia al frote en húmedo y en seco así, como las resistencias químicas y mecánicas.

Formulaciones			
Esmalte		Látex	
Componentes	Composición	Componentes	Composición
	%		%
Agua	39.71	Agua	35.80
Tripolifosfato de Na	0.23	Tripolifosfato	0.14
Natrosol hh250	0.60	Natrosol hhbr250	0.53
Amp 95	0.10	Antiespumante	0.21
Dispersante Acrílico	0.20	Amp-95	0.21
Biocida	0.30	Caoliz pz600	22.58
Espesante acrílico	0.12	Tiza sambui	19.75
Antiespumante	0.10	Resina W394	10.00
AY-215	15.00	Biocida	0.40
Pz 600	8.00	Texanol	0.35
Agua	1.00	Aguarrás	1.00
Antiespumante	0.10	Espesante acrílico	0.30
Resina W-394	25.00	Propilenglicol	1.00
Aguarrás	0.60	Agua	7.72
Propilenglicol	1.00		
Texanol	1.25		
Agua	6.69		
Total	100.00		100

Tabla 5. Composición de las materias primas utilizadas en las diferentes formulaciones a evaluar.

El proceso de formulación radica en el estudio de los diferentes componentes que estarán presentes en el recubrimiento, por lo cual, fue necesario el estudio del índice de absorción de aceite (IAA) de los componentes sólidos, la densidad de la resina y los aditivos, como también la adecuada adición de los componentes. La Tabla 5 muestra las composiciones para la preparación de los recubrimientos a evaluar.

5.7.3 Estudio del Índice de Absorción de Aceite (IAA)

Para conocer el IAA de cada uno de los componentes sólidos de las formulaciones se adicionó cuidadosamente, gota a gota, aceite de linaza a 1g del componente sólido, homogenizando suavemente (norma ASTM D1483-Método Gardner-Coleman) hasta producir una pasta blanda (ver Figura 27). La cantidad de aceite necesaria para formar la pasta se usó para calcular el valor del porcentaje de absorción, la Tabla 5 muestra los IAA de cada uno de los componentes sólidos de las formulaciones y la densidad de los mismos, la cual fue recuperada de las fichas técnicas de estos componentes.

$$A = \frac{[Mx0, 93]}{P} x100$$

Ecuación 1. Cálculo del porcentaje de absorción de aceite.

Donde:

A= porcentaje de absorción de aceite.

M= mililitros de aceite gastados.

0,93= densidad del aceite de linaza.

P= gramos del pigmento



Figura 27. Procedimiento para la determinación del IAA.

Componente Sólido	Índice de Absorción de Aceite (%)	Densidad (g/ml)
Tripolifosfato	65.1	2.52
Natrosol	55.8	1.38
Caoliz PZ-600	46.5	4.23
Tiza Sambui AY-215	32.55	2.7
Diatomea Natural	156	2.2

 Tabla 6. IAA de los componentes sólidos de los recubrimientos.

5.7.4 Preparación de los recubrimientos.

La preparación de los recubrimientos fue realizada en una dispersora cowles a velocidades entre 600-1000 rpm, donde se agregaron cada uno de los componentes de los recubrimientos con la finalidad de mezclar, moler y homogenizar las distintas materias primas y se consideró un orden respectivo de adición de cada componente en función del índice de aceite y las propiedades de cada producto.

5.7.4.1 Para los recubrimientos esmalte

Inicialmente se agregó el 50% del agua total a utilizar, más el tripolifosfato (dispersante, emulsificante y estabilizante), con una agitación de 600rpm durante 2 min, seguido de esto se agregó el Natrosol, el cual cumple la función de aglutinante, esto se mantuvo en agitación hasta la formación de un gel. Posteriormente se agregó la AMP-95 (una amina neutralizante y codispersante), manteniendo la misma velocidad de agitación durante 5 minutos. Luego se agregó el dispersante acrílico seguido del biocida (proxel), el espesante acrílico y el antiespumante, en este punto se aumentó la velocidad de agitación a 600 rpm. Después se agregaron las cargas, es decir el carbonato de calcio, caolín y las diatomeas (las cuales aportan dureza, matizado y poder cubriente al recubrimiento) aumentando la velocidad de agitación a 800rpm y agregando un 25% del agua para lograr una completa dispersión. Luego se agregó el ligante o vehículo el cual es la resina acrílica aumentando la velocidad de agitación a 1000rpm durante 5 minutos, seguido de esto se agregó el resto de los diluyentes, es decir el aguarrás y el 25% del agua faltante y finalmente los aditivos (texanol y propilenglicol).



Figura 28. Proceso de formulación Esmalte

5.7.4.2 Para los recubrimientos Látex

Inicialmente se agregó el 50% del agua total a utilizar, más el tripolifosfato (dispersante, emulsificante y estabilizante), con una agitación de 600rpm durante 2 min, seguido de esto se agregó el Natrosol, esto se mantuvo en agitación manteniendo la misma velocidad hasta la formación de un gel. Posteriormente se agregó la AMP-95 y el antiespumante, manteniendo la misma velocidad de agitación durante 5 minutos. Luego se agregaron las cargas (caolín, carbonato de calcio y diatomeas) aumentando la velocidad de agitación a 800rpm durante 5 minutos, después se agregó la resina, se agitó la mezcla durante 5 minutos, posteriormente se agregó el biocida, se agitó durante 2 minutos y se agregó el texanol y el aguarrás aumentando la velocidad de agitación a 1000rpm. Seguido de esto, se agregó el espesante acrílico, el propilenglicol y el 50% del agua faltante, la mezcla se mantuvo en agitación a la misma velocidad hasta la completa homogenización de los componentes.


Figura 29. Proceso de formulación Látex.

5.7.4.3 Para los recubrimientos con molienda

Una vez finalizada la formulación, se agregaron perlas de zirconio a estos recubrimientos y se aumentó la velocidad de agitación a 1600 rpm durante 4 horas. Durante el proceso de formulación se midió el tamaño de partícula para lograr un mejor acabo superficial. La medición del tamaño de partícula durante la molienda se hizo con un grindómetro, aplicando la norma ASTM D-333 hasta alcanzar un valor de número de 5 Hegman en relación con la formulación patrón de los recubrimientos (esmalte y látex).

5.7.5 Aplicación y curado de los recubrimientos

5.7.5.1 Composición química del acero

Las probetas de acero utilizadas como sustrato metálico para la aplicación de los distintos tipos de recubrimientos corresponden a un SAE 1020. Su composición se puede ver a continuación en la tabla 7.

Tabla 7. Composición química sustrato utilizado

	%C	%Mn	%Si	% P	%S	
Se	0,185	0,424	0,0102	0,0168	0,0109	realizó

el corte de las placas en las medidas requeridas según las normas correspondientes para cada tipo de ensayo a realizar, las cuales se muestran en la tabla 8.

Ensayo	Medidas	Norma
Abrasión	Abrasión $10x10 \text{ cm}^2$ con orificio centralde	
	6,5 mm de diámetro	
Embutición	$10x10 \text{ cm}^2$	ISO 1520
Adherencia	$15x7,5 \text{ cm}^2$	ASTM D4541
Flexibilidad	$15x5,5 \text{ cm}^2$	ASTM D522
Impedancia	$15x7,5 \text{ cm}^2$	

Tabla 8. Medidas y normas de las placas de acero utilizadas

5.7.5.2 Preparación de la superficie metálica

La preparación de superficie del acero se realizó según norma SSPC-SP-1 y SSPC-SP-10, para mejorar el perfil de anclaje. El proceso de preparación comienza con la eliminación de óxidos, grasas, polvo y demás impurezas a través de la limpieza con solvente. A continuación, se secan las probetas, para ser sometidas a un proceso de limpieza donde son decapadas mecánicamente mediante el chorro abrasivo de arena (granallado). Posteriormente las probetas fueron limpiadas nuevamente con solvente acrílico para eliminar el exceso de arena. Las placas se dejaron secar por 30 minutos a temperatura ambiente, de este modo se eliminó toda suciedad que haya podido quedar adherida en las superficies trabajadas. Esta preparación se realiza para lograr una adherencia excelente entre la superficie del acero y el recubrimiento, al lado izquierdo de la Figura 30 se muestra una placa sin preparación de superficie, mientras que en el lado derecho se muestra una placa ya tratada.



Figura 30. Izquierda: placa sin preparación de superficie. Derecha: placa tratada

5.7.5.3 Aplicación de los recubrimientos

Las diferentes formulaciones de recubrimiento se aplicaron con pistola con compresor sobre los sustratos, haciendo un total de 2 manos del recubrimiento (Ver figura 31). Todas las probetas se dejaron curar por 1 semana en condiciones ambientales normales. También se aplicaron los recubrimientos en pilotes de madera, para ello las diferentes formulaciones se aplicaron con brocha sobre los pilotes, haciendo un total de 3 manos del recubrimiento (Ver figura 32).



Figura 31. Aplicación de los recubrimientos en sustratos metálicos con pistola con compresor de aire.



Figura 32. Aplicación de los recubrimientos en pilotes.

5.7.6 Pruebas de funcionalidad de los recubrimientos y caracterización

5.7.6.1 Exposición a ambiente salino

La estación de monitoreo para evaluar el poder antifouling de los recubrimientos fue sumergida en Talcahuano, comuna y ciudad de la zona central de Chile, es uno de los puertos más importantes del país, ubicada en la Región del Biobío. La estación de monitoreo se consideró ser evaluada al mes, a los 3 meses y a los 6 meses de estar sumergida. Para ello, se fabricaron bastidores para insertar las probetas a evaluar, estos bastidores fueron cubiertos con redes de pesca para evitar la posible pérdida de las placas (Ver figura 33). Para evaluar el crecimiento del biofouling se contempló la Norma ASTM D6990-05, "Práctica estándar para evaluar la resistencia a la bioincrustación y el rendimiento físico de los sistemas de revestimiento marino", la cual establece una práctica para evaluar el grado de asentamiento de biofouling y el rendimiento físico de los sistemas de recubrimientos marinos cuando los paneles revestidos con dichos sistemas de recubrimiento se someten a condiciones de inmersión en un entorno marino.



Figura 33. Estación de monitoreo para evaluación de poder antifouling de los recubrimientos.

5.7.6.2 Exposición al aire libre

Los recubrimientos también fueron expuestos al aire libre para determinar su resistencia ante condiciones reales de temperatura, luz solar y lluvia. Para ello se enterraron los pilotes en el suelo durante 1 mes de exposición, pasado el tiempo, se realizó la inspección visual de los pilotes y se determinó si hubo cambios en las propiedades de película de los recubrimientos.

5.7.6.3 Cámara de Intemperismo acelerado

Los recubrimientos fueron caracterizados antes y después de ser expuestos a la cámara de Intemperismo Acelerado, midiendo las propiedades de película y mecánicas. El tiempo de exposición fue de 100 horas. El ensayo se rigió bajo la norma ISO 11507, "Pinturas y barnices. Exposición de los recubrimientos a envejecimiento artificial. Exposición a lámparas de UV fluorescente y al agua", la cual especifica las condiciones de exposición para recubrimientos de pintura expuestos a la intemperie artificial en aparatos que incluyen lámparas UV fluorescentes y condensación o rociado de agua.

5.8 Propiedades de película

5.8.1 Granulometría

Para determinar el tamaño de partícula se colocaron unas gotas del recubrimiento en la parte más profunda de las ranuras y con la rasqueta en posición ligeramente inclinada se empujó el recubrimiento, extendiéndolo hacia los extremos de las ranuras, con la graduación mínima (Ver figura 34). La medición del tamaño de partícula se hizo aplicando la norma ASTM D-333 hasta alcanzar un valor de número de 5 Hegman en relación con la formulación patrón de los recubrimientos.



Figura 34. Determinación del tamaño de partícula.

5.8.2 Viscosidad

La viscosidad fue medida mediante la norma UNE 48076 a través de un viscosímetro Krebs-Stormer, determinando la resistencia que opone la pintura a fluir. La medición se realizó por triplicado con la finalidad de garantizar la reproducibilidad. La Figura 35 muestra el equipo utilizado.



Figura 35. Viscosímetro de paleta Krebs

5.8.3 Poder cubriente

La prueba se realizó bajo lo establecido por la norma ASTM D344. Se utilizaron cartulinas de contraste de la marca Leneta, las cuales permiten determinar el poder cubriente de los recubrimientos, la calidad de estos, su poder de penetración, su velocidad de dispersión y su opacidad.

Como soporte para las aplicaciones se utilizaron cartulinas de contraste, en este caso de fondo blanco y negro, sin barnizar. Para poder conseguir un espesor de película uniforme debe utilizarse un tipo de utillaje llamado aplicador, en este caso de tipo rectangular con cuatro medidas de ranura. La Figura 36 muestra esta herramienta con un detalle de su sección a modo de esquema de funcionamiento.



Figura 36. Aplicador rectangular de cuatro galgas. Esquema de funcionamiento.

5.8.4 Espesor de película seca

Para la medición del espesor de película seca se utilizó un equipo certificado denominado "Medidor de Espesor de Recubrimientos" de la marca Elcometer (Figura 37) que tiene la capacidad de presentar los valores en Mils o en μ m. A efectos de realizar el control de medición del recubrimiento aplicado, fue pertinente efectuar un muestreo, que consistió en la toma de determinado número de mediciones en puntos seleccionados de acuerdo con los criterios establecidos en el código SSPC-PA2. El código establece que para una superficie de 10 m² se deben definir cinco spots con tres puntos de medición en cada caso.



Figura 37. Equipo Elcometer, medidor de espesor de película seca de recubrimientos.

5.9 Pruebas Mecánicas

5.9.1 Abrasión

El ensayo de abrasión Taber es un método utilizado para determinar la capacidad de un material para soportar desgaste. En este ensayo se tuvo en cuenta la norma ASTM D-4060 "Método de prueba estándar para la resistencia a la abrasión de recubrimientos orgánicos por Abrasador Taber". Todas las probetas fueron evaluadas antes y después de la exposición en la cámara de intemperismo acelerado.

5.9.2 Flexibilidad

Este ensayo se rigió por la norma ASTM D522 93a "Métodos de prueba estándar para la prueba de flexión de mandril de recubrimientos orgánicos adheridos". Todas las probetas fueron evaluadas antes y después de la exposición en la cámara de intemperismo acelerado.

5.9.3 Adherencia

Para este ensayo se utilizó un medidor de adherencia automático Positest con Dollys de 20 mm de diámetro, pegamento epóxico Resinlab EP11HT de dos componentes, tiempo de curado de 24 horas y una velocidad de carga de 1,0 MPa/s. El ensayo se realizó siguiendo las indicaciones de la Norma ASTM D4541, la cual da instrucciones sobre la preparación de la superficie, de los Dollys a utilizar y de la aplicación del pegamento para realizar el ensayo. Se realizaron ensayos por triplicado para cada una de las formulaciones. Todas las probetas fueron evaluadas antes y después de la exposición en la cámara de intemperismo acelerado.

5.9.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las probetas muestreadas fueron sometidas a Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) usando un controlador computarizado tipo VersaSTAT 3 (Pricenton Aplication Research), la probeta era el electrodo de trabajo (WE) con un área expuesta de 8.55 cm², un contra electrodo de grafito, el cual posee un área de exposición en la solución superior a 85 cm² y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE), el montaje empleado es el ilustrado en la Figura 38. Todo el montaje se instala dentro de una jaula de Faraday para bloquear señales parasito que puedan provenir del exterior, como celulares o líneas eléctricas. Para todas las probetas se buscó potencial de circuito abierto estable, los parámetros de la medición de EIS fueron en un rango de frecuencia de 0.1 Hz y 50000 Hz realizando, con una amplitud de 50mV. Toda la información fua analizada por medio del software VersaStudio.



Figura 38. A. Montaje de celda electroquímica para evaluación de recubrimientos, B. Jaula de Faraday con montaje de la técnica electroquímica para recubrimientos.

6. Resultados y análisis de resultados

6.1 Preparación del Aditivo Antifouling

6.1.1 Lavado y Activación Superficial de las Diatomea Natural (DN).

Una vez realizado el tratamiento ácido a la Diatomea Natural, se procedió a caracterizarla mediante diferentes técnicas (FTIR-ATR, BET y SEM-EDS). El espectro FTIR (Figura 25) muestra claramente los picos característicos de la frústula de diatomeas, que incluye la flexión de Si–O–Si a 797 cm⁻¹, el estiramiento de Si–O–Si a 1056 cm⁻¹ y el estiramiento de los grupos hidroxilo O–H unidos a la superficie a 3361 cm⁻¹, que incluiría agua unida y Si–O–H. También representa un contenido muy bajo de C en el esqueleto de las diatomeas evidenciado por un pequeño pico de C-H a 1680 cm⁻¹ y un pico alrededor de 480 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento de Si-H. Los resultados obtenidos mostraron que, aunque todos los picos en ambos espectros coinciden bien entre sí en términos de posición, algunas diferencias son claras en su intensidad. Las intensidades relativas de Si-O y Si-O-Si y las vibraciones de estiramiento en la diatomea tratada con ácido (DA) son superiores a las de la diatomea natural (DN); por el contrario, las intensidades de algunos otros picos (como C-C y -CH) en DA son más bajas que las de DN, lo que puede atribuirse a la

eliminación de materiales orgánicos del esqueleto de las frústulas durante el proceso de activación dando como resultado la exposición de sitios de adsorción adicionales.



Figura 39. Caracterización de Diatomea Natural (DN) antes y después del tratamiento ácido (DA) mediante FTIR-ATR.

Para determinar la superficie especifica (Sg) de la diatomea activada y la natural, para ello se procedió a realizar ensayos de adsorción de nitrógeno gas a temperatura de 77. Para determinar superficie específica (Sg) y porosidad, previo a cada medida se realizó la desgasificación requerida para este tipo de análisis a una temperatura relativamente baja (120 °C) durante 3 h, que permitiera

la eliminación del agua y posibles gases adsorbidos, que pudieran afectar el análisis. En la Tabla 9, se muestran los valores de isotermas de adsorción-desorción de N_2 para la Diatomea Natural (DN) y Diatomea Activada (DA). Los valores de superficie especifica (SBET) obtenida por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) indicaron que corresponden a muestras porosas con presencia de microporos con un aumento del 70 % en el área superficial y un aumento en el volumen de poro en la DA, esto se debe a eliminación de materia orgánica e impurezas en el proceso de activación de la diatomea natural. (Figura. 41d).

 Tabla 9.Superficie específica y volumen de poros.

Muestra	SBET m ² g ⁻¹	Volumen poro (cm ³ /g)
Diatomea Natural	28	0.032
Diatomea Activada	47	0.047



Figura 40. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K.

También se caracterizó morfológicamente la Diatomea Natural y Activada (DN y DA) mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) en compañía de un análisis elemental mediante una espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS). En la Figura 41a y Figura 41b se presentan las imágenes SEM y espectros EDS (Figura 41c y 41d) de la Diatomea Natural y Diatomea Activada, respectivamente.





Figura 41. a) Imágenes de SEM de la DN, b) imagen SEM de la DA, c) EDS DN y d) EDS DA.

Las morfologías de DN y DA se caracterizaron mediante análisis SEM. La Fig. 41a muestra las imágenes SEM de la diatomea natural antes del tratamiento con ácido sulfúrico. En la Diatomea no tratada las células tenían una estructura en forma penada y alargada con estrías en su alrededor, estas frústulas estaban rodeadas por algunas impurezas. Como se puede ver en la Fig. 41b, después de tratar las células de diatomeas con el proceso ácido, no solo se eliminaron las impurezas, sino que también se eliminaron los materiales orgánicos que cubrían la pared celular de las frústulas. Aunque el tratamiento con ácido no cambió la estructura morfológica en forma penal de sus células, las frustulas resultantes tenían superficies limpias, poseyendo poros uniformes. Los resultados obtenidos de las imágenes SEM concuerdan con los del análisis de adsorción-desorción de N₂. El análisis EDS se empleó además para estudiar la composición elemental de las muestras. Los espectros EDS de DN y DA, junto con los resultados cuantitativos, se muestran en la Fig. 41 (c y d), respectivamente. Los resultados cuantitativos demostraron que la DN contiene elementos C, O, Si y Ca con un porcentaje en peso (% en peso) de 11.32, 76.26, 16.07 y 0.24%, respectivamente. Según la figura 41d, después del tratamiento con ácido, el % en peso del elemento C disminuyó significativamente del 11.32 % al 8,23 % y el % en peso de Si aumentó del 16.07 % al 38.42 %. Esto se puede atribuir a la eliminación de la matriz orgánica de la superficie de las frustulas.

6.1.2 Saturación de Diatomeas con Iones de Cobre y Plata (Estudio de Intercambio de Agentes Antimicrobianos)

Con respecto a la saturación de la diatomea con iones plata y cobre, se observa en la Figura 42, en el estudio de la variación de la dosis de diatomea manteniendo constante la concentración de cobre y plata. Los resultados obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica mostraron que la diatomea posee una mayor capacidad de intercambio de iones al utilizar una dosis de 2,0 g, alcanzando porcentajes de intercambio del 28.701 % para cobre y 27.3077% para plata. Por otra parte, se tomaron 2,0 g de la diatomea activada y se comparó con la diatomea natural, donde la diatomea natural tuvo un mayor porcentaje de intercambio en comparación con la diatomea activada debido a una disminución en el pH en la diatomea activada, por tal razón los grupos silanol se encuentran protonados dando como resultado una competencia de iones, por lo tanto, hay una menor disponibilidad para portar los metales investigados. Por esta razón la investigación se continuó con la diatomea natural.



Figura 42. Evaluación de la Capacidad de intercambio iónico entre la diatomea natural y la diatomea activada. A) Diatomea saturada con cobre y B) Diatomea saturada con plata.

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de la variación del contenido de diatomea se procedió a tomar 2,0 g de diatomea natural y se evaluó con diferentes concentraciones de las sales en cuestión que variaron desde 5.000 ppm hasta los 50.000 ppm. De los resultados, se observa que la concentración donde se presenta la mayor capacidad de intercambio de mg de cobre por gramo de diatomea es a la concentración de 50.000 ppm de solución, con una capacidad de intercambio de 22.484 mg Cu²⁺ por gramo diatomea y para plata al utilizar una solución de concentración de 54.000 ppm presentó una capacidad de adsorción de 18.2466 mg de Ag⁺ por gramo de diatomea, Figura 43.



Figura 43. Estudio de la variación de solución de sales de Cobre y Plata (Porcentaje de Intercambio).

Con los resultados de la caracterización mediante FTIR-ATR se observó un aumento proporcional en la intensidad de las bandas del espectro y estas se pueden asociar a un aumento de contenidos de iones soportados en las diatomeas, ya que al haber mayor cantidad de diatomeas hay una mayor área superficial (Figura 44).



Figura 44. Espectros FT - IR de la variación de la cantidad de arcilla a) cobre y b) plata.

Con los resultados mencionados se obtuvo la optimización de los parámetros para la saturación de la Diatomea Natural para iones cobre y plata (Tabla 10). A partir de estos resultados se procedió a la preparación final del aditivo, es decir las diatomeas saturadas con cobre (Cu^{2+}) más nanopartículas de óxido de cobre (CuO). Se decidió continuar la investigación con cobre, debido a que el costo del nitrato de plata es de 19 veces más que sulfato de cobre, además el rendimiento del ion cobre fue mayor con respecto a los resultados del ion plata.

Parámetro	Valor						
	Optimizado						
Cantidad de diatomea	2 g						
Concentración del ion Cu2+,	50000						
ppm							
(para la solución de saturación)							
Concentración del ion Cu ²⁺	2800						
soportado en la diatomea, ppm							
Concentración del ion Ag ⁺ ,	54000						
ppm							
(para la solución de saturación)							
Concentración del ion Ag ⁺	2440						
soportado en la diatomea, ppm							

Tabla 10. Parámetros óptimos de saturación

6.1.3 Escalamiento del Aditivo

Se realizó el montaje de un reactor de 10 L, se calculó que para 1 Kg de diatomea fueron necesarios 7.5 L de solución de Cu^{2+} a 50000 ppm (para la solución de Cu^{2+} a 50000 ppm, se pesó 1.5 kilogramos de CuSO₄·5H₂O y se mezcló con 7.5 L de agua destilada). Esta solución se mantuvo en agitación durante 24 horas a 200 rpm. Pasado el tiempo, la solución se centrifugó a 9000 rpm durante 15 min. El sólido se secó en una estufa a 60°C por 72 horas. Posteriormente, se realizó una mezcla sólido-sólido de las diatomeas saturadas con cobre más las nanopartículas de óxido de cobre. En la Figura 45 se muestra el procedimiento realizado.

Para una concentración final de Cu²⁺ de 100000 ppm, la cantidad de diatomea saturada Cu²⁺ y de NPs CuO necesaria se calculó de la siguiente manera:

Sea: X: Kg de diatomea saturada con Cu²⁺ Y: Kg de NPs CuO Z: Kg de diatomea saturada Cu²⁺ + NPs CuO

2800
$$\frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}}$$
 X + 798869 $\frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}}$ Y = 100000 $\frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}}$ Z (1)

Los gramos requeridos de diatomea saturada Cu^{2+} + NPs CuO fueron 2 gramos, esto se convirtió a la unidad de kilogramos, así Z = 0.002 Kg y se remplazó Z en (1)

$$2800 \frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}} X + 798869 \frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}} Y = 100000 \frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}} (0.002 \text{ Kg}) (2)$$
$$X = Z - Y (3)$$

Se resolvió el producto en (2) y se colocó Y en función de X, entonces se remplazó (3) en (4)

$$2800 \ \frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}} \ (0.002 \text{ Kg} - \text{Y}) + 798869 \ \frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}} \text{ Y} = 200 \text{ mgCu}^{2+} \ (4)$$

Se resolvió por distribución y se agruparon los términos semejantes en (5)

$$-2800 \ \frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}} \text{ Y} + 798869 \ \frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}} \text{ Y} = 200 \ \text{mgCu}^{2+} - 5.6 \text{mgCu}^{2+} \ (5)$$

Se despejó Y en (6) y se resolvió en (7)

796069
$$\frac{\text{mg Cu}^{2+}}{\text{Kg}}$$
 Y = 194.4mgCu²⁺ (6)
Y = 0.000244 Kg (7)

Finalmente, se reemplazó (7) en (3)

X = 0.0017



Figura 45. Proceso de obtención de las diatomeas saturadas con cobre más nanopartículas de óxido de cobre.

6.1.4 Caracterización de las diatomeas saturadas con carga iónica y nanopartículas.

Para la diatomea saturada con iones, con las micrografías SEM se puede evidenciar un cambio morfológico de las frústulas analizadas en comparación con la diatomea natural. Se puede observar en las imágenes SEM la presencia de capas superficiales de la sal tanto de cobre como plata utilizada en los procesos de saturación y con el espectro EDS se corrobora la presencia de estos iones en la superficie de las frústulas de las diatomeas. Además, se realizó un mapping en las imágenes SEM se pudo observar la distribución homogénea de los iones en la diatomea. En la Figura 46 se presentan los resultados tanto para diatomea saturada con plata y diatomea saturada con cobre respectivamente.



Figura 46. Imagen SEM a) Diatomea Natural, b) D. Saturada $Cu^{2+} y c$) D. Saturada Ag^+ , y análisis elemental d) D. Natural, e) D. Saturada $Cu^{2+} y f$) D. Saturada Ag^+ .

6.1.5 Reducción de sales de cobre y plata a nanopartículas

Ahora se muestran los resultados de la diatomea con nanopartículas de cobre y plata a partir del proceso de reducción de la diatomea saturada con estos iones. En la Figura 47 se presentan los espectros Uv-Vis de las nanopartículas de cobre y plata soportadas en la diatomea después del proceso y en la Figura 48 se imágenes SEM-EDS de las diatomeas después del proceso.



Figura 47. Espectro UV-VIS A) NPs de cobre y B) NPs plata



Figura 48. SEM A) Diatomea cobre reducido (D-Cu⁰) y B) Diatomeas plata reducida (D-Ag⁰), EDS C) D-Cu⁰ y D) D-Ag⁰.

Las imágenes SEM mostraron la presencia de las nanopartículas de ambos iones en la superficie de las diatomeas, esto se puedo corroborar con el análisis elemental EDS donde se evidencia el contenido de cobre y plata en las diatomeas. Así mismo, los espectros Uv -Vis confirmaron la presencia de nanopartículas soportadas en las frústulas de las diatomeas, debido a la exhibición de un plasmón superficial característico de cada ion, en este caso se presentó en una longitud de onda de 423 para plata y entre 570 y 600 nm para cobre.

También se realizó la caracterización cristalográfica de las diatomeas estudiadas (D-N, D-SatAg, D-SatCu, D-NpsAg, D-NpsCu y D-Nps CuO) mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), cuyos resultados se presentan en la Figura 49. Los difractogramas muestran que las diatomeas tienen una estructura amorfa de cuarzo y cristobalita (sílice amorfa) con picos de se muestra en los picos de 21.8, 27.55 y 31.23°. En cuanto los patrones DRX de las muestras de diatomea con iones y nanopartículas indicaron la aparición de nuevos picos correspondientes a las nanopartículas, con aumentos significativos en estos, confirmando el soporte de las nanopartículas en la superficie de las diatomeas.



Figura 49. Difractogramas de las muestras de diatomea estudiadas.

6.2 Caracterización de los recubrimientos.

6.2.1 Propiedades de Película

6.2.1.1 Granulometría

Los resultados obtenidos en las propiedades de película dependieron del tamaño de partícula obtenido después de la molienda de los recubrimientos alcanzando el parámetro de molienda, el cual debe ser de 5 Hegman. En las formulaciones de esmalte y látex blanco con molienda, el tamaño de partícula obtenido fue de 5 Hegman (Fig.50). Mientras en las formulaciones a las que no se realizó molienda el tamaño de partícula obtenidos fue por debajo de los 5 Hegman, debido a

que no se utilizaron perlas de molienda para disminuir el tamaño, para evaluar si estas podían romper las diatomeas soportadas en cobre y se disminuir su actividad como agente antifouling.



Figura 50. Medida del tamaño de partícula.

6.2.1.2. Poder Cubriente

Posteriormente se realizó una inspección visual de los recubrimientos evaluados a través de la reducción de la opacidad presentada en cartulinas de contraste. La Fig. 51 y 52 muestra las cartulinas de contraste para los recubrimientos formulados en esmalte y látex, respectivamente. En la formulación de recubrimientos de esmalte, se observó una película continua donde aumentó el poder cubriente en las diferentes formulaciones, resaltando los recubrimientos con el aditivo

(diatomeas saturadas con cobre más nanopartícula de CuO) los cuales presentaron un mayor poder cubriente con respecto a los demás (Fig.51). Por otra parte, en la formulación de recubrimientos de látex, el poder cubriente disminuyó en comparación con los recubrimientos esmalte, pero aumentó el brillo, comportándose el recubrimiento como si fuera un barniz (Fig.52). De igual manera, en los recubrimientos látex la adición de nanopartículas de CuO aumentó el poder cubriente de los recubrimientos, resaltando entre los demás. Con respecto a la prueba realizada en los pilotes de madera, después de 2 meses de exposición los recubrimientos mantuvieron su brillo y poder cubriente, además en estos no hubo rastro de crecimiento de *fouling* por lo que estos también podrían ser utilizados en madera, presentando una alta resistencia ante los cambios climáticos.



Figura 51. Cartulinas de contraste recubrimientos Esmalte. a) Esmalte Blanco, b) E+Dnatural (c.m), c) E+DCu²⁺ (c.m), d) E+D Cu²⁺ /NPsCuO (c.m), e) E+Dnatural (s.m), f) E+DCu²⁺ (s.m), g) E+D Cu²⁺ /NPsCuO (s.m).



Figura 52. Cartulinas de contraste recubrimientos Látex. a) Látex Blanco, b) L+Dnatural (c.m), c) L+DCu²⁺ (c.m), d) L+DCu²⁺ /NPsCuO (c.m), e) L+Dnatural (s.m), f) L+DCu²⁺ (s.m), g) L+D Cu²⁺ /NPsCuO (s.m).

6.2.1.3 Viscosidad

Las viscosidades y espesor de película seca se muestran en la Tabla 11. Según lo reportado en la literatura [91] los recubrimientos base agua para su aplicación en ensayos de control de calidad, deben poseer viscosidades con un rango de 80-100KU para lograr su aplicación con pistola de

presión, por tal razón los recubrimientos fueron acondicionados dentro de este rango de viscosidades. Así mismo, los espesores de película establecidos se mantuvieron en un rango de 100-189 µm, según lo reportado en la literatura [91], los recubrimientos evaluados en condiciones de inmersión deben mantener un espesor en este rango para lograr una barrera protectora adecuada.

Famalta	Espesor seco (µm)		Viscosidad		Látar	Espesor seco (µm)		Viscosidad	
Esmane	x	σ	KU	Cp.	Latex	x	σ	KU	Cp.
B-E	99.72	0.01	85.7	1095	B-L	101.5	0.01	89.8	1133
E-D C.M	125.9	0.04	89.2	1033	L-D C.M	136.0	0.11	89.6	961
E-D S.M	142.4	0.03	88.90	974	L.D S.M	123.5	0.03	89.8	1138
E-DCu C.M	131.3	0.07	87.3	1012	L-DCu C.M	173.6	0.01	88.7	941
E-DCu S.M	129.3	0.08	89.7	1128	L-DCu S.M	172.6	0.12	84.5	898
E-DNPs C.M	100	0.04	88.6	1097	L-DNPsC.M	178.0	0.03	89.8	1084
E-DNPs S.M	109.1	0.07	90	1143	L-DNPs S.M	167.8	0.04	88.4	1126

 Tabla 11. Viscosidad y espesor de película seca de los recubrimientos.

6.2.2 Pruebas Mecánicas

6.2.2.1 Resistencia a Abrasión

La resistencia a la abrasión de los recubrimientos se llevó a cabo según norma ASTM 4060, donde los esquemas fueron sometidos a 1000 ciclos con una velocidad del disco de 60 rpm y una carga de 1000 gramos, en condiciones de temperatura de $23 \pm 2^{\circ}$ C y $50\pm5\%$ de humedad, tal como lo establece la norma. El equipo utilizado para la medición es el TABER 5135. La evaluación finalizar cuando el ciclado devela parte del sustrato y ser registra la pérdida de peso con el índice de desgaste de los recubrimientos. Los resultados obtenidos del ensayo de abrasión en los recubrimientos de esmalte y látex en se observan en la Tabla 12 y 13. La Fig. 53 muestra los diagramas de barras de las pérdidas de masa en el ensayo de abrasión de los dos sistemas de recubrimientos. Según la norma ASTM D4060, cuanto menor es el índice de desgaste (I), mejor es la resistencia a la abrasión.

LÁTEX	Ciclos Soportados	Pérdida mg
BLANCO	1000	155.4
L-D(C.M)	1000	143.2
L-DCu(C.M)	1000	149.8
L-DCu/NPs(C.M)	1000	129.2
L-D(S.M)	1000	179.4
L-DCu(S.M)	250	81.07
L-DCu/NPs(S.M)	1000	131.1

 Tabla 12. Resistencia a abrasión de los recubrimientos Látex.

Tabla 13. Resistencia a abrasión de los recubrimientos Esmalte.

ESMALTE	Ciclos Soportados	Pérdida mg
BLANCO	1000	80.3
E-D(C.M)	1000	68.2
E-DCu(C.M)	1000	68.5
E-DCu/NPs(C.M)	1000	65.6
E-D(S.M)	1000	65.8
E-DCu(S.M)	1000	85
E-DCu/NPs(S.M)	1000	65.8



Figura 53. Resistencia a Abrasión de los recubrimientos. a) Látex con molienda, b) Látex sin molienda, c) Esmalte con molienda, d) Esmalte sin molienda

Como podemos observar, los recubrimientos tipo esmalte poseen un índice de desgaste menor que los recubrimientos látex, pero sin embargo para ambos casos, el índice de desgaste es bajo después de los mil ciclos, demostrando que los recubrimientos preparados poseen buena resistencia a la abrasión. Así mismo, observamos que los recubrimientos a los que se le aditivo las diatomeas saturadas con más nanopartículas de óxido de cobre, con molienda y sin molienda (E-DNPs1, E-DNPs2, L-DNPs1 y L-DNPs2) poseen una tendencia a la disminución del índice de desgaste. Esta disminución indica una resistencia a la abrasión cada vez mayor, lo que puede atribuirse a que la incorporación de NPs en el recubrimiento, estas logran una mayor interacción con la estructura del recubrimiento, resultando así un recubrimiento más compacto y aumentando la resistencia contra la acción abrasiva. Se destacan así para este ensayo, los recubrimientos con nanopartículas de óxido de cobre, con los menores índices de desgaste.

6.2.2.2 Adherencia de los recubrimientos

La evaluación de la adhesión en los dos tipos de sustratos fue realizada según la norma ASTM D4541, para el cual se realizó un ensayo de tracción por triplicado utilizando el PosiTes en las probetas a tiempo 0 h y 100 h expuestas a cíclicos de intemperismo. Los resultados de los ensayos de adherencia obtenidos en el sustrato de madera para los dos tipos de recubrimiento se muestran en la Tabla 14.

De la Tabla 14 notamos que para t=0 h el valor de carga de ruptura de los recubrimientos de tipo esmalte destacan por sobre las demás formulaciones tipo látex, a pesar de su bajo espesor de película, alcanzando un valor de 3,84 y 3,88 MPa para los recubrimientos de esmalte más DCu²⁺/NPs CuO con molienda y esmalte DCu²⁺/NPs CuO sin molienda, respectivamente. Los demás recubrimientos esmalte también presentaron valores de carga de ruptura altos, exhibiendo

así que los recubrimientos de tipo esmalte poseen una buena adherencia y que la adición de NPs de CuO a los recubrimientos aumenta su resistencia. Con respecto a los recubrimientos tipo látex la adherencia de los recubrimientos es baja, sin embargo, los recubrimientos que poseen las nanopartículas presentaron valores de carga de ruptura de 2,24 y 2,66 MPa.

Transcurridos el tiempo de exposición de 100 horas de intemperismo, la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento disminuye como resultado de la exposición a los ciclos de radiación ultravioleta, rociado y condensación. Desde este punto de vista, la mayor disminución de la adhesión a 100 horas para los recubrimientos esmalte corresponde al Esmalte con DCu^{2+} sin molienda y para los recubrimientos de tipo látex la mayor disminución de la adhesión corresponde al Látex con DCu^{2+} sin molienda. En ambos casos la mayor falla se presenta en los recubrimientos que poseen como aditivo las diatomeas con Cu^{2+} sin molienda, esto podría deberse al tamaño de partícula del recubrimiento, al no realizarse el proceso de molienda, el tamaño de partícula es menor a los 5 Hegman, a pesar de que solo implica una transformación física de los compuestos sólidos, sin alterar su naturaleza, es de suma importancia, ya que el tamaño de las partículas afectara al acabado final y a la resistencia de la película ya seca.

	t	=0 h	t	=100h
_	Carga (Mpa)	% Falla	Carga (Mpa)	% Falla
Blanco Látex	1,9	100% Cohesiva	1,13	70% Cohesiva
L-D C.M	2,073	60% Cohesiva	1,53	100% Cohesiva
L-D S.M	1,86	100% Adhesiva	0,91	70% Cohesiva
L-DCu C.M	0,29	100% Cohesiva	0,2	100% Cohesiva
L-DCu S.M	1,57	100% Adhesiva	0,14	100% Cohesiva
L-DNPs C.M	2,66	80% Cohesiva	0,86	100% Cohesiva

Tabla 14. Resultados de ensayo de adherencia para t=0 h y t=100 h

L-DNPs S.M	2,24	85% Cohesiva	0,54	70% Cohesiva
Blanco Esmalte	3,42	90% Adhesiva	3,24	70% Cohesiva
E-D C.M	3,58	90% Cohesiva	2,91	80% Cohesiva
E-D S.M	3,67	85% Adhesiva	3,53	100% Cohesiva
E-DCu C.M	3,51	90% Adhesiva	3,08	80% Cohesiva
E-DCu S.M	3,56	90% Adhesiva	2,24	90% Cohesiva
E-DNPs C.M	3,84	90% Cohesiva	3,68	50% Cohesiva
E-DNPs S.M	3,88	90% Cohesiva	3,14	80% Cohesiva

6.2.2.3 Flexibilidad

El ensayo de flexibilidad con mandril cilíndrico reportado en la Tabla 13, se realizó bajo la norma ISO 1519: 2011. En ella se muestran los diámetros a los cuales se presentó el agrietamiento/desprendimiento del recubrimiento.

Tabla 15. Resultados ensay	o de flexibilidad	para t=0 h y t=100 h
----------------------------	-------------------	----------------------

Composición	Tamaño de (diáme	e mandril 16 tro mm)	Tamaño de mandril 20 (diámetro Ø en mm)	
	Tiempo 0 hrs	Tiempo 100 hrs	Tiempo 0 hrs	Tiempo 100 hrs
Blanco Látex	Pasa	Pasa	No pasa	No pasa
L-D C.M	Pasa	Pasa	No pasa	No pasa
L-D S.M	Pasa	Pasa	No pasa	No pasa
L-DCu C.M	No pasa	No pasa	Pasa	Pasa
L-DCu S.M	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa
L-DNPs C.M	No pasa	No pasa	Pasa	Pasa
L-DNPs S.M	No pasa	No pasa	Pasa	Pasa
Blanco Esmalte	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa
E-D C.M	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa
E-D S.M	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa
E-DCu C.M	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa
E-DCu S.M	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa
E-DNPs C.M	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa
E-DNPs S.M	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa

Como se puede observan en los resultados, los recubrimientos de tipo esmalte no poseen flexibilidad ni antes ni después del ensayo de cámara de intemperismo, sin embargo, los recubrimientos de tipo látex en el caso de los que poseen como aditivo las diatomeas naturales con molienda y sin molienda poseen una buena flexibilidad a Ohrs y después de las 100hrs, así mismo el látex con diatomeas dopadas con Cu²⁺ con molienda y los que poseen Cu²⁺/NPs CuO también pasaron la prueba de flexibilidad. La falla presentada en los recubrimientos con respecto a su flexibilidad podría deberse al bajo espesor de los recubrimientos o al alto contenido de sólidos que poseen las formulaciones. Según lo descrito en la literatura [91] los recubrimientos base agua suelen presentar fallas con respecto a su flexibilidad.

6.2.3 Actividad Antifouling y Resistencia a la Corrosión (EIS)

El desempeño de los recubrimientos se estableció mediante la calificación de la resistencia al *fouling*, la integridad del *antifouling* y de la película anticorrosiva de acuerdo con la norma ASTM D36-78a.

6.2.3.1 Resistencia al *fouling (RF):* En la Figura 54 y 55 se observan los recubrimientos tipo esmalte con molienda y sin molienda, respectivamente, después del tiempo de inmersión. En la Figura 56 y 57 se observan los recubrimientos tipo látex con molienda y sin molienda, respectivamente, después del tiempo de inmersión. A partir del primer monitoreo (1 mes de exposición) los cupones control no presentaron crecimiento de *biofouling* por lo que podría atribuirse un alto poder *antifouling* de los recubrimientos. Sin embargo, también podría asociarse al corto tiempo de inmersión, ya que el proceso de bioincrustación puede tomar meses en formarse, inicialmente al entrar en contacto la superficie revestida con el agua de mar, en minutos la materia orgánica disuelta se adhiere a la superficie del material creando una película de acondicionamiento,

al pasar las horas llegan los colonizadores primarios (bacilos) formando una biopelícula bacteriana. La película bacteriana crece en grosor durante semanas y estará habitada por colonizadores secundarios, este consorcio de bacterias imita en gran medida las propiedades de la superficie del sustrato y actúa como una capa rica en nutrientes para el crecimiento de organismos como las algas unicelulares, finalmente esta película ahora se denomina *biofilm*, es una rica comunidad de organismos que incluye a los protozoos herbívoros, actuando como señal para la adhesión de propágulos de grandes organismos incrustantes como las algas y otros invertebrados. Por esta razón no es posible asegurar un alto poder *antifouling* por parte de los recubrimientos, con solo un mes de exposición.

Ahora, teniendo en cuenta que la corrosión está directamente ligada al *fouling* ya que, debajo de caparazones de cirripedios muertos se produce corrosión por picado debido a la formación de celdas de concentración de oxígeno, otras condiciones favorables para la corrosión son las generadas por productos metabólicos, particularmente óxidos y sulfuros, además, las bacterias sulfato reductores promueven la corrosión anaeróbica. En las figuras 54, 55, 56 y 57 se observa que los recubrimientos tipo esmalte y látex presentaron corrosión por cloruros, a excepción del recubrimiento tipo esmalte que posee como aditivo DCu²⁺ más nanopartículas de óxido de cobre (NPs CuO) sin molienda. La corrosión puede ocurrir si la porosidad y la microestructura no densa de un recubrimiento permiten la penetración de electrolitos y el contacto electroquímico entre el recubrimientos podría atribuirse a una diferencia de potenciales electroquímicos entre el recubrimiento y el sustrato, donde cobre puede actuar como cátodo y promover una corrosión galvánica de un material base anódico, cuando el medio circundante contiene iones de cloruro, la superficie de Cu se polarizará y formará productos de corrosión porosos. El recubrimiento tipo

esmalte que posee las NPsCuO da como resultado una película del recubrimiento microestructura densa y no porosa, este comportamiento puede deberse al bloqueo de los orificios y poros de la pintura por adsorción de NPsCuO, evitando así la corrosión.



Figura 54. Recubrimientos tipo Esmalte con molienda. Antes de sumergir a) Blanco Esmalte, b) E+D C.M, c) E+DCu C.M, D) E-DNPs C.M. Después de sumergir. e) Blanco Esmalte, f) E+D C.M, g) E+DCu C.M, h) E-DNPs C.M



Figura 55. Recubrimientos tipo Esmalte sin molienda. Antes de sumergir a) Blanco Esmalte, b) E+D S.M, c) E+DCu S.M, D) E-DNPs S.M. Después de sumergir. e) Blanco Esmalte, f) E+D S.M, g) E+DCu S.M, h) E-DNPs S.M


Figura 56. Recubrimientos tipo Látex con molienda. Antes de sumergir a) Blanco Látex, b) L-D C.M, c) L-DCu C.M, D) L-DNPs C.M. Después de sumergir. e) Blanco Látex, f) L-D C.M, g) L-DCu C.M, h) L-DNPs C.M

a)Blanco Látex	b)L-D S.M	c)L-DCu S.M	d)L-DNPs S.M	Sumergir	Antes de
e)Blanco Látex	DL-D S.M	g)L-DCu S.M	h)L-DNPs S.M	Sumergir	Después de

Figura 57. Recubrimientos tipo Látex sin molienda. Antes de sumergir a) Blanco Látex, b) L-D S.M, c) L-DCu S.M, D) L-DNPs S.M. Después de sumergir. e) Blanco Látex, f) L-D S.M, g) L-DCu S.M, h) L-DNPs S.M.

6.2.3.2 Ensayo Cuantitativo de Muerte Celular

Como se puede observar en la figura 58, todos los recubrimientos tanto látex como esmalte (excepto los blancos y ED-Cu²⁺/NPs CuO S.M) poseen un alto poder antibacteriano, pues se presentó una reducción completa de la densidad celular inicial de la suspensión bacteriana hasta 0 a 1 hora, para la cepa probada. El recubrimiento tipo esmalte más Cu²⁺/NPsCuO sin molienda, no presentó actividad antibacteriana, posiblemente porque el material debía haber sido pintado por todas sus caras. Como no todas las caras estaban protegidas, las desprotegidas soltaban algo de óxido durante las etapas de experimentación, lo que puede haber influenciado en los resultados. Además, es posible que el material se disolviera en algunas etapas de la experimentación lo que también pudo haber alterado resultados. En general, se espera que los recubrimientos presenten un alto poder antifouling debido a su alta actividad antibacteriana.





* Withouth antimicrobial activity p>0.05

Figura 58. Actividad Antibacteriana de los recubrimientos evaluados

6.2.3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La utilización de EIS, en la caracterización de los recubrimientos permite determinar o conocer los procesos físicos que ocurren en la interfase metal recubrimiento, haciendo posible determinar algunos parámetros eléctricos que se relacionan con dichos procesos. De este modo, las mediciones se realizaron al tiempo 0 hrs, correspondiente a las probetas sin exposición a cámara de intemperismo y a las 100 hrs de exposición a intemperismo acelerado. La determinación de este módulo a 0,1 Hz de frecuencia permite saber si una la protectora posee o no acción anticorrosiva, según la literatura [95] que puede resumirse en la Figura 59.



Figura 59. Diagrama de Bode que indica las curvas con buena, intermedia y pobre resistencia a la corrosión.

Con las gráficas del módulo de impedancia (Figura 60) se determinó el recubrimiento con mejor desempeño frente a la corrosión. Es así como para las probetas antes del ensayo de intemperismo, el recubrimiento tipo Látex todos los recubrimientos (excepto Látex DCu²⁺/NPsCuO con molienda) presentaron un valor de |Z| superior a 10⁷ Ω ·cm² lo cual indica que la protección del recubrimiento contra la corrosión se considera de tipo intermedia – buena siendo el que mejor

rendimiento tuvo el que poseía diatomeas Cu²⁺ sin molienda con un valor de |Z| fc superior a 10⁹ $\Omega \cdot cm^2$, seguido del Látex con DCu²⁺/NPsCuO sin molienda. A las 100 horas de exposición de los recubrimientos látex observamos que se mantuvieron por encima de 10⁷ $\Omega \cdot cm^2$, lo cual indica que la protección de los recubrimientos podría eficiente contra la corrosión en condiciones reales, sin embargo, esto no concuerda con los resultados reales después de la inmersión de las probetas, como se describió anteriormente, todos los recubrimientos tipo látex presentaron corrosión (Fig. 56 y Fig.57).



Figura 60. Gráfico de Bode para el módulo de impedancia, para todos los recubrimientos látex. a) Antes del ensayo de cámara de intemperismo (tiempo 0 hrs) B) Después del ensayo (100hrs)

Para los recubrimientos de tipo esmalte en las gráficas del módulo de impedancia (Figura 61) se determinó el recubrimiento con mejor desempeño frente a la corrosión, dando como resultado en las muestras antes del ensayo de intemperismo que el esmalte más $DCu^{2+}/NPsCuO$ sin molienda posee un valor de |Z| superior a $10^9 \ \Omega \cdot cm^2$ lo cual indica que la protección del recubrimiento

contra la corrosión se considera de tipo bueno, siendo el que mejor rendimiento tuvo, este resultado coincide con el descrito anteriormente (Figura 55) donde E- $DCu^{2+}/NPsCuO$ sin molienda no presentó corrosión después del primer mes de inmersión, corroborando su alta resistencia a la corrosión. Así mismo, todos los recubrimientos tipo esmalte presentaron módulos de impedancia por encima de $10^7 \ \Omega \cdot cm^2$ (intermedia-buena), por lo que se esperaría su resistencia a la corrosión. A las 100 horas de exposición de los recubrimientos esmalte observamos que se mantuvieron por encima de $10^7 \ \Omega \cdot cm^2$ (excepto el blanco, E+D C.M y E+DCu²⁺/NPsCuO C.M) y se destacó nuevamente el E- DCu²⁺/NPsCuO sin molienda, confirmando que la adición de NPsCuO da como resultado una película del recubrimiento microestructura densa y no porosa debido al bloqueo de los orificios y poros de la pintura por adsorción de NPsCuO, evitando así la corrosión.



Figura 61. Gráfico de Bode para el módulo de impedancia, para todos los recubrimientos esmalte. a) Antes del ensayo de cámara de intemperismo (tiempo 0 hrs) b) Después del ensayo (100hrs)

Con respecto a los gráficos de Nyquist de los recubrimientos tipo látex y esmalte (Figura 61 y 62), los Nyquist de las muestras (a excepción de esmalte-D C.M y blanco látex) tienen perfiles similares que se componen de un semicírculo en la región de alta frecuencia y una línea inclinada en la región de baja frecuencia. El semicírculo de alta frecuencia está relacionado con la resistencia de transferencia de carga en la interfaz del material activo, mientras que la línea inclinada en la baja frecuencia indica la impedancia de Warburg causada por una difusión semi-infinita de iones de sodio (Na⁺) disociados en el medio. Por otra parte, para un comportamiento capacitivo puro, el diagrama de Nyquist consiste en una línea recta paralela al eje imaginario (y-eje) en la región de baja frecuencia. Cada desviación del comportamiento ideal hace que la pendiente de la línea recta disminuya y se acerque a 45° en el diagrama de Nyquist. La desviación se atribuye al aumento de la impedancia de Warburg, que está relacionada con la cinética de la difusión de iones en la solución y con la adsorción de los iones en la interfaz electrodo/electrolito, lo cual se observa en el comportamiento del recubrimiento Esmalte-D (C.M) y blanco látex, el cual presentó una tendencia lineal en el espectro, lo que indica un fenómeno de difusión. Respecto a la capacitancia tiende a aumentar, si se compara la medición al tiempo 0 con la respectiva a las 100 hrs, esta tendencia se debe a una relajación del recubrimiento, debido a reacciones químicas y el agua retenida en el volumen libre dentro del recubrimiento debido a la presencia de poros. En otras palabras, al tiempo cero las muestras tienden a presentar un comportamiento capacitivo lo que se refleja en curvas más pronunciadas (Figura 62a y Figura 63a) y después de la exposición de las probetas, debido a que el recubrimiento deja de comportarse como un condensador perfecto, se abre paso a que le electrolito llegue incluso a alcanzar la interfase promoviendo procesos corrosivos en la interfase.



Figura 62. Gráfico de Nyquist, para todos los recubrimientos látex. a) Antes del ensayo de cámara de intemperismo (tiempo 0 hrs) b) Después del ensayo 100 (hrs)



Figura 63. Gráfico de Nyquist, para todos los recubrimientos esmalte. a) Antes del ensayo de cámara de intemperismo (tiempo 0 hrs) b) Después del ensayo 100 (hrs)

7. Conclusiones

✓ Se logró la modificación superficial de las diatomeas mediante el uso de iones y nanopartículas de plata y cobre.

- Las diatomeas funcionan como soporte de nanopartículas metálicas y pueden ser utilizadas como aditivo *antifouling*.
- Se logró la formulación de los recubrimientos con la incorporación del aditivo (Diatomeas Cu/NPsCuO), en concentraciones de 2,5%.
- ✓ Los recubrimientos obtenidos poseen un buen poder cubriente, brillo y buena textura. Sin embargo, se evidenció que los recubrimientos tipo esmalte poseen mejores propiedades mecánicas con respecto al tipo látex.
- ✓ La incorporación de NPsCuO mejoró las propiedades mecánicas del recubrimiento, lo cual se demostró con las propiedades obtenidas en las probetas ensayadas después de la exposición al ensayo de intemperismo, las cuales cumplen y superan los estándares de recubrimientos comerciales.
- ✓ Todos los recubrimientos poseen un alto efecto antimicrobiano por lo que se concluye que poseen un alto poder antifouling.
- ✓ Finalmente, los análisis electroquímicos demuestran que los recubrimientos con diatomeas dopadas con Cu²⁺/NPsCuO proporcionan una excelente protección contra la corrosión, sin embargo, los datos de EIS proponen que existen defectos que sirven de rutas eficaces para la difusión de electrolito a través del recubrimiento hasta llegar al sustrato metálico. En particular cabe destacar, el desempeño del recubrimiento esmalte con la adición de diatomeas dopadas con Cu²⁺/NPsCuO, con las mejores propiedades mecánicas y poder anticorrosivo, antes y después de los ensayos de inmersión y exposición en cámara de intemperismo.

8. REFERENCIAS

[1] Hertiani, T., Edrada-Ebel, R., Ortlepp, S., van Soest, R. W. M., de Voogd, N. J., Wray, V., Hentschel, U., Kozytska, S., Müller, W. E. G., & Proksch, P. (2010). From anti-fouling to biofilm inhibition: new cytotoxic secondary metabolites from two Indonesian Agelas sponges. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, *18*(3), 1297–1311. <u>https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.12.028</u>

[2] Callow, M. E., & Callow, J. E. (2002). Marine biofouling: a sticky problem. *Biologist (London, England)*, 49(1), 10–14.

[3] Flemming, H.-C. (2011). Microbial biofouling: Unsolved problems, insufficient approaches, and possible solutions. In *Springer Series on Biofilms* (pp. 81–109). Springer Berlin Heidelberg.

[4] Nerlović, V., Perić, L., Slišković, M., & Jelić Mrčelić, G. (2018). The invasive Anadara transversa (Say, 1822) (Mollusca: Bivalvia) in the biofouling community of northern Adriatic mariculture areas. *Management of Biological Invasions: International Journal of Applied Research on Biological Invasions*, 9(3), 239–251. <u>https://doi.org/10.3391/mbi.2018.9.3.06</u>

[5] Types of heat exchanger fouling. (2021). *World Pumps*, 2021(1), 20–22. https://doi.org/10.1016/s0262-1762(21)00022-5

[6] Fitridge, I., Dempster, T., Guenther, J., & de Nys, R. (2012). The impact and control of biofouling in marine aquaculture: a review. *Biofouling*, 28(7), 649–669. https://doi.org/10.1080/08927014.2012.700478

[7] Chen, L., Duan, Y., Cui, M., Huang, R., Su, R., Qi, W., & He, Z. (2021). Biomimetic surface coatings for marine antifouling: Natural antifoulants, synthetic polymers and surface microtopography. *The Science of the Total Environment*, 766(144469), 144469. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144469

[8] Steinberg, P. D., Schneider, R., & Kjelleberg, S. (1997). *Biodegradation*, 8(3), 211–220.
 <u>https://doi.org/10.1023/a:1008236901790</u>

[9] Alam, J., Riaz, U., & Ahmad, S. (2008). Development of nanostructured polyaniline dispersed smart anticorrosive composite coatings. *Polymers for Advanced Technologies*, *19*(7), 882–888. https://doi.org/10.1002/pat.1054

[10] Armstrong, E., Boyd, K. G., Pisacane, A., Peppiatt, C. J., & Burgess, J. G. (2000). Marine microbial natural products in antifouling coatings. *Biofouling*, 16(2–4), 215–224. <u>https://doi.org/10.1080/08927010009378446</u>

[11] Tian, L., Jin, E., Yu, B., Sun, H., Shang, Y., & Bing, W. (2020). Novel anti-fouling strategies of live and dead soft corals (Sarcophyton trocheliophorum): Combined physical and chemical mechanisms. *Journal of Bionic Engineering*, *17*(4), 677–685. <u>https://doi.org/10.1007/s42235-020-0072-x</u>

[12] Kannan, K., Senthilkumar, K., Elliott, J. E., Feyk, L. A., & Giesy, J. P. (1998). Occurrence of butyltin compounds in tissues of water birds and seaducks from the united states and canada. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *35*(1), 64–69. https://doi.org/10.1007/s002449900350

[13] Laughlin, R. B., Jr. (1996). Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. In *Organotin* (pp. 331–355). Springer Netherlands.

[14] Yebra, D. M., Kiil, S., & Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, *50*(2), 75–104. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001

[15] Castro, Í. B., Iannacone, J., Santos, S., & Fillmann, G. (2018). TBT is still a matter of concern in Peru. *Chemosphere*, 205, 253–259. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.097</u>

[16] Williams, B. C. (2015). Plata a nanoescala para el control de infecciones. *Nursing*, *32*(1), 59–60. <u>https://doi.org/10.1016/j.nursi.2015.02.017</u>

[17] Maeda, H., Aoyama, M., & Kasuga, T. (2021). Potential of diatoms as phase change materials. *Materials Letters*, 282(128673), 128673. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128673</u>

[18] Guan, Y., Chen, R., Sun, G., Liu, Q., Liu, J., Yu, J., Lin, C., & Wang, J. (2021). Secretion mechanism and adhesive mechanism of diatoms: Direct evidence from the quantitative

analysis. *Micron* (*Oxford*, *England*: 1993), 140(102951), 102951. https://doi.org/10.1016/j.micron.2020.102951

[19] Gültürk, E. A., Güden, M., & Taşdemirci, A. (2013). Calcined and natural frustules filled epoxy matrices: The effect of volume fraction on the tensile and compression behavior. *Composites. Part B*, *Engineering*, 44(1), 491–500. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.03.022

[20] Crawford, S. A., Higgins, M. J., Mulvaney, P., & Wetherbee, R. (2001). Nanostructure of the diatom frustule as revealed by atomic force and scanning electron microscopy. *Journal of Phycology*, *37*(4), 543–554. <u>https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2001.037004543.x</u>

[21] De Stefano, L., Maddalena, P., Moretti, L., Rea, I., Rendina, I., De Tommasi, E., Mocella, V., & De Stefano, M. (2009). Nano-biosilica from marine diatoms: A brand new material for photonic applications. *Superlattices and Microstructures*, 46(1–2), 84–89. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2008.10.031

[22] Gao, L., Wang, L., Yang, L., Zhao, Y., Shi, N., An, C., Sun, Y., Xie, J., Wang, H., Song, Y., & Ren, Y. (2019). Preparation, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticle/graphene oxide/diatomite composite. *Applied Surface Science*, 484, 628–636. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.153

[23] Xia, Y., Jiang, X., Zhang, J., Lin, M., Tang, X., Zhang, J., & Liu, H. (2017). Synthesis and characterization of antimicrobial nanosilver/diatomite nanocomposites and its water treatment application. *Applied Surface Science*, *396*, 1760–1764. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.222

[24] Nandakumar, K., & Yano, T. (2003). Biofouling and its prevention: A comprehensive overview. *Biocontrol Science*, 8(4), 133–144. <u>https://doi.org/10.4265/bio.8.133</u>

[25] Vinagre, P. A., Simas, T., Cruz, E., Pinori, E., & Svenson, J. (2020). Marine biofouling: A European database for the marine renewable energy sector. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(7), 495. <u>https://doi.org/10.3390/jmse8070495</u>

[26] Guerrero Correa, M., Martínez, F. B., Vidal, C. P., Streitt, C., Escrig, J., & de Dicastillo, C.
L. (2020). Antimicrobial metal-based nanoparticles: a review on their synthesis, types and antimicrobial action. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *11*, 1450–1469. https://doi.org/10.3762/bjnano.11.129

[27] Aiman Syafiq Mohd Hamidi, N., Mohamad Ikhmal Wan Mohamad Kamaruzzaman, W., Amirah Mohd Nasir, N., Syaizwadi Shaifudin, M., & Sabri Mohd Ghazali, M. (2022). Potential application of plant-based derivatives as green components in functional coatings: A review. *Cleaner Materials*, 4(100097), 100097. <u>https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100097</u>

[28] Chen, L., Duan, Y., Cui, M., Huang, R., Su, R., Qi, W., & He, Z. (2021). Biomimetic surface coatings for marine antifouling: Natural antifoulants, synthetic polymers and surface microtopography. *The Science of the Total Environment*, 766(144469), 144469. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144469

[29] Sreekumari Nair, P., Revaprasadu, N., Radhakrishnan, T., & Kolawole, G. A. (2001). Preparation of CdS nanoparticles using the cadmium(II) complex of N,N'bis(thiocarbamoyl)hydrazine as a simple singlesource precursor. *Journal of Materials Chemistry*, *11*(6), 1555–1556. <u>https://doi.org/10.1039/b100697p</u>

[30] Neinhuis, C. (1997). Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, *79*(6), 667–677. <u>https://doi.org/10.1006/anbo.1997.0400</u>

[31] Terlizzi, A., Conte, E., Zupo, V., & Mazzella, L. (2000). Biological succession on silicone fouling-release surfaces: Long-term exposure tests in the harbour of ischia, Italy. *Biofouling*, *15*(4), 327–342. <u>https://doi.org/10.1080/08927010009386322</u>

[32] Lagerström, M., Ytreberg, E., Wiklund, A.-K. E., & Granhag, L. (2020). Antifouling paints leach copper in excess – study of metal release rates and efficacy along a salinity gradient. *Water Research*, *186*(116383), 116383. <u>https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116383</u>

[33] Kovalenko, V., Kotok, V., & Stathopoulos, V. N. (2022). Smart Coatings Against Corrosion.In *Encyclopedia of Smart Materials* (pp. 400–413). Elsevier.

[34] Hosseini, M., & Hamdy Makhlouf, A.S. (2016). Industrial applications for intelligent polymers and coatings. <u>https://doi.org/10.1007/978-3-319-26893-4</u>

[35] Challener, C. (2017). Smart coatings: Reaching the big time with many more opportunities. American Coatings Association. <u>https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/smart-</u> coatings-reaching-big-time-many-opportunities/

[36] Makhlouf, A. (2014). Handbook of Smart Coatings for Materials Protection., Woodhead Publishing Limited, Oxford, United Kingdom. <u>http://doi.org/10.1533/9780857096883</u>

[37] Ulaeto, S. B., Pancrecious, J. K., Rajan, T. P. D., & Pai, B. C. (2019). Smart Coatings.
En Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles (pp. 341–372). Elsevier.
<u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814134-2.00017-6</u>

[38] Martín-Rodríguez, A. J., Babarro, J. M. F., Lahoz, F., Sansón, M., Martín, V. S., Norte, M., & Fernández, J. J. (2015). From broad-spectrum biocides to quorum sensing disruptors and mussel repellents: antifouling profile of alkyl triphenylphosphonium salts. *PloS One*, *10*(4), e0123652. <u>https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123652</u>

[39] Okamura, H., & Mieno, H. (2006). Present Status of Antifouling Systems in Japan: Tributyltin Substitutes in Japan. En The Handbook of Environmental Chemistry (pp. 201–212). Springer Berlin Heidelberg.

[40] Abiraman, T. y Balasubramanian, S. (2017). Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre decoradas con quitosano a gran escala (<2 nm) y su aplicación en revestimientos antiincrustantes. Investigación química industrial y de ingeniería, 56 (6), 1498–1508. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04692

[41] Selim, M. S., Shenashen, M. A., El-Safty, S. A., Higazy, S. A., Selim, M. M., Isago, H., & Elmarakbi, A. (2017). Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings. *Progress in Materials Science*, 87, 1–32. <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.02.001</u>

[42] Lejars, M., Margaillan, A., & Bressy, C. (2012). Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. *Chemical Reviews*, *112*(8), 4347–4390. https://doi.org/10.1021/cr200350v [43] Wu, W., Zhao, W., Wu, Y., Zhou, C., Li, L., Liu, Z., Dong, J., & Zhou, K. (2019). Antibacterial behaviors of Cu2O particles with controllable morphologies in acrylic coatings. *Applied Surface Science*, 465, 279–287. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.184</u>

[44] Augustin, G. (2018). Urologic Emergencies. In *Acute Abdomen During Pregnancy* (pp. 711–749). Springer International Publishing.

[45] Ashraf, P. M., & Edwin, L. (2016). Nano copper oxide incorporated polyethylene glycol hydrogel: An efficient antifouling coating for cage fishing net. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *115*, 39–48. <u>https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.07.015</u>

[46] Kiaune, L., & Singhasemanon, N. (2011). Pesticidal copper (I) oxide: environmental fate and aquatic toxicity. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, *213*, 1–26. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9860-6_1

[47] Liu, Y., Suo, X., Wang, Z., Gong, Y., Wang, X., & Li, H. (2017). Developing polyimidecopper antifouling coatings with capsule structures for sustainable release of copper. *Materials & Design*, *130*, 285–293. <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.075</u>

[48] Crisan, C. M., Mocan, T., Manolea, M., Lasca, L. I., Tăbăran, F.-A., & Mocan, L. (2021).
Review on silver nanoparticles as a novel class of antibacterial solutions. *Applied Sciences (Basel, Switzerland)*, *11*(3), 1120. <u>https://doi.org/10.3390/app11031120</u>

[49] Makvandi, P., Jamaledin, R., Jabbari, M., Nikfarjam, N., & Borzacchiello, A. (2018). Antibacterial quaternary ammonium compounds in dental materials: A systematic review. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, *34*(6), 851–867. https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.03.014

[50] Ficai, A., & Grumezescu, A. M. (Eds.). (2017). *Nanostructures for Antimicrobial Therapy*. Elsevier - Health Sciences Division.

[51] Ermini, M. L., & Voliani, V. (2021). Antimicrobial nano-agents: The copper age. ACS Nano, 15(4), 6008–6029. <u>https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10756</u>

[52] Zhu, H. Y., Orthman, J. A., Li, J.-Y., Zhao, J.-C., Churchman, G. J., & Vansant, E. F. (2002). Novel composites of TiO2 (anatase) and silicate nanoparticles. *Chemistry of Materials: A* PublicationoftheAmericanChemicalSociety, 14(12),5037–5044.https://doi.org/10.1021/cm0205884

[53] Vamanu, E., Ene, M., Biță, B., Ionescu, C., Crăciun, L., & Sârbu, I. (2018). In vitro human Microbiota response to exposure to silver nanoparticles biosynthesized with mushroom extract. *Nutrients*, *10*(5), 607. https://doi.org/10.3390/nu10050607

[54] Hillenkamp, M., Domenicantonio, G. D., Eugster, O., & Félix, C. (2007). Instability of Ag nanoparticles in SiO2at ambient conditions. *Nanotechnology*, 18(1), 015702. https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/1/015702

[55] El-Tawil, R. S., El-Wakeel, S. T., Abdel-Ghany, A. E., Abuzeid, H. A. M., Selim, K. A., & Hashem, A. M. (2019). Silver/quartz nanocomposite as an adsorbent for removal of mercury (II) ions from aqueous solutions. *Heliyon*, 5(9), e02415. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02415

[56] Pergolese, B., Muniz-Miranda, M., & Bigotto, A. (2007). Catalytic activity of Ag/Pd bimetallic nanoparticles immobilized on quartz surfaces. *Chemical Physics Letters*, *438*(4–6), 290–293. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.03.033

[57] Mitzel, M. R., & Tufenkji, N. (2014). Transport of industrial PVP-stabilized silver nanoparticles in saturated quartz sand coated with Pseudomonas aeruginosa PAO1 biofilm of variable age. *Environmental Science & Technology*, 48(5), 2715–2723. https://doi.org/10.1021/es404598v

[58] Sprynskyy, M., Sokol, H., Rafińska, K., Brzozowska, W., Railean-Plugaru, V., Pomastowski, P., & Buszewski, B. (2019). Preparation of AgNPs/saponite nanocomposites without reduction agents and study of its antibacterial activity. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 180, 457–465. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.04.066</u>

[59] Kubasheva, Z., Sprynskyy, M., Railean-Plugaru, V., Pomastowski, P., Ospanova, A., & Buszewski, B. (2020). Synthesis and antibacterial activity of (AgCl, Ag)NPs/diatomite hybrid composite. *Materials*, *13*(15), 3409. https://doi.org/10.3390/ma13153409

[60] Dobrosielska, M., Dobrucka, R., Gloc, M., Brząkalski, D., Szymanski, M., Kurzydłowski, K.
J., & Przekop, R. E. (2021). A new method of diatomaceous earth fractionation - A bio-raw material source for epoxy-based composites. In *Preprints*. https://doi.org/10.20944/preprints202103.0266.v1

[61] Aggrey, P., Nartey, M., Kan, Y., Cvjetinovic, J., Andrews, A., Salimon, A. I., Dragnevski, K. I., & Korsunsky, A. M. (2021). On the diatomite-based nanostructure-preserving material synthesis for energy applications. *RSC Advances*, *11*(51), 31884–31922. https://doi.org/10.1039/d1ra05810j

[62] Baier, R. E. (1984). Initial Events in Microbial Film Formation. In *Marine Biodeterioration: An Interdisciplinary Study* (pp. 57–62). Springer US.

[63] Videla, H. A., & Characklis, W. G. (1992). Biofouling and microbially influenced corrosion. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 29(3–4), 195–212. https://doi.org/10.1016/0964-8305(92)90044-0

[64] Corrosionpedia, W. is F.-D. (2014, June 12). *Fouling*. Corrosionpedia; What is Fouling? - Definition from Corrosionpedia. <u>https://www.corrosionpedia.com/definition/540/fouling</u>

[65] Flemming, H. C. (1991). Biofouling in Water Treatment. In *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems* (pp. 47–80). Springer Berlin Heidelberg.

[66] LeChevallier, M. W., Norton, W. D., & Lee, R. G. (1991). Giardia and Cryptosporidium spp. in filtered drinking water supplies. *Applied and Environmental Microbiology*, *57*(9), 2617–2621. https://doi.org/10.1128/aem.57.9.2617-2621.1991

[67] Flemming, H.-C., Griebe, T., & Schaule, G. (1996). Antifouling strategies in technical systems – a short review. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, *34*(5–6), 517–524. https://doi.org/10.2166/wst.1996.0591

[68] Murray, R. L. (1993). Nuclear energy: An introduction to the concepts, systems and applications of nuclear processes (4th ed.). Butterworth-Heinemann.

[69] Capurro, L. R. A. (1970). Oceanography for practicing engineers

[70] Talley, L. D. (2005). *Descriptive Physical Oceanography: An Introduction* (6th ed.). Academic Press Inc. (London).

[71] Chandler, K. A. (1984). Marine and Offshore Corrosion. Butterworth-Heinemann.

[72] Tomero, C. Z. (2019). Recubrimientos anticorrosivos inteligentes y medioambientales aceptables basados en nanopartículas de sílice. [UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID]. <u>https://eprints.ucm.es/id/eprint/55797/1/T40981.pdf</u>

[73] Swain, G. Proceedings of the International Symposium on Sea water Drag Reduction, The Naval Undersea Warfare Center, Newport, 1998, pp. 155–161.

[74] Evans, S. M., Leksono, T., & McKinnell, P. D. (1995). Tributyltin pollution: A diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints. *Marine Pollution Bulletin*, *30*(1), 14–21. <u>https://doi.org/10.1016/0025-326x(94)00181-8</u>

[75] Champ, M. A. (2000). A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. *The Science of the Total Environment*, 258(1–2), 21–71. https://doi.org/10.1016/s0048-9697(00)00506-4

[76] Chen, M., Qu, Y., Yang, L., & Gao, H. (2008). Structures and antifouling properties of low surface energy non-toxic antifouling coatings modified by nano-SiO2 powder. *Science in China Series B: Chemistry*, *51*(9), 848–852. <u>https://doi.org/10.1007/s11426-008-0069-5</u>

[77] Champ, M.A., Published in the Proceedings of the 24th UJNR (US/Japan) Marine Facilities Panel Meeting in Hawaii, November 7–8, 2001.

[78] Almeida, E. (2000). New anti-corrosive painting technologies at the beginning of the 21st century. JCT Journal of Coatings Technology, 72(12), 73–84. <u>https://doi.org/10.1007/bf02720528</u>

[79] Ferry, J. D., & Carritt, D. E. (1946). Action of antifouling paints. Industrial and Engineering Chemistry, 38(6), 612–617. <u>https://doi.org/10.1021/ie50438a021</u>

[80] Wahl, M. (1989). Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects. Marine Ecology Progress Series, 58, 175–189. <u>https://doi.org/10.3354/meps058175</u>

[81] Tu, K. L., Sharon, V. R., & Fung, M. A. (2011). What on earth?!: diatomaceous earth evidence of delusional infestation. Journal of Cutaneous Pathology, 38(10), 761–764. https://doi.org/10.1111/j.1600-0560.2011.01775_2.x

[82] Lebeau, T., & Robert, J.-M. (2003). Diatom cultivation and biotechnologically relevant products. Part I: cultivation at various scales. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60(6), 612–623. <u>https://doi.org/10.1007/s00253-002-1176-4</u>

[83] Loredo-Becerra, G. M., Durán-Almendárez, A., Calvillo-Anguiano, A. K., DeAlba-Montero, I., Hernández-Arteaga, L. O., & Ruiz, F. (2022). Waterborne antifouling paints containing nanometric copper and silver against marine Bacillus species. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2022, 2435756. <u>https://doi.org/10.1155/2022/2435756</u>

[84] Martín-Rodríguez, A., Babarro, J., Lahoz, F., Sansón, M., Martín, V., Norte, M., & Fernández, J. (2015). From broad-spectrum biocides to quorum sensing disruptors and mussel repellents: antifouling profile of alkyl triphenylphosphonium salt. *PloS One*, *10*(4). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123652

[85] Craig Depree. (2008). Harnessing the power of sunlight and nanoparticles to combat biofouling. *Water & Atmosphere 16*(4).

[86] Telegdi, J., Trif, L., & Románszki, L. (2016). Smart anti-biofouling composite coatings for naval applications. In *Smart Composite Coatings and Membranes* (pp. 123–155). Elsevier.

[87] Pelayo, M. (2007). Propiedades antimicrobianas de la plata. *Eroski Consumer*. <u>https://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/propiedades-antimicrobianas-de-la-</u> <u>plata.html#:~:text=Una%20de%20las%20virtudes%20de,m%C3%A1s%20resistentes%2C%20c</u> <u>omo%20las%20esporas</u>.

[88] Abarca García, J. (2012). Manual de Pintura para mantenimiento industrial y marino. San José, Costa Rica: Editorama.

[89] Giudice, C., & Canosa, G. (2017). New Technologies in Protective Coatings. BoD – Books on Demand.

[90] Critical Pigment Volume Concentration (CPVC). (2018). Corrosionpedia; What is a Critical Pigment Volume Concentration (CPVC)? - Definition from Corrosionpedia. https://www.corrosionpedia.com/definition/5448/critical-pigment-volume-concentration-cpvc

[91] Aquino, P (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

[92] Koleske, J. V., & Glancy, C. W. (2012). Oil Absorption of Pigments. En *Paint and Coating Testing Manual: 15th. Edition of the Gardner-Sward Handbook* (pp. 300-300–311). ASTM International.

[93] Naqvi, S. Z., Ramkumar, J., & Kar, K. K. (2022). Functionalization of fly ash. En Handbook of Fly Ash (pp. 35–55). Elsevier.

[94] Passos, M. L. C., Sarraguça, M. C., Saraiva, M. L. M. F. S., Prasada Rao, T., & Biju, V. M. (2018). Organic Compounds. En Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier.

[95] Lee, C. C. & Mansfeld, F. Automatic classification of polymer coating quality using artificial neural networks. *Corros. Sci.* 41, 439–461 (1998).